



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

ESTUDIO TEÓRICO DE LA BASICIDAD DE COMPUESTOS
BENZOTIOFENOS SUSTITUIDOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

GABRIELA VERA MORENO

ASESOR: Dr. Rodolfo Gómez Balderas

COASESOR: Dr. José Manuel Martínez Magadán



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A Dios por la salud, fortaleza para terminar este trabajo.

A mi asesor y coasesor: Dr. Rodolfo Gómez Balderas y Dr. José Manuel Martínez Magadán quienes comparten conmigo el amor por la química teórica.

A los sinodales de esta tesis cuyos comentarios han contribuido de manera invaluable a mejorar la calidad y presentación de este documento:

- I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez
- Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo
- Dra. Esther Agacino Váldez
- M. C. José Marco Antonio Franco Pérez

Al Dr. Juan Ignacio Rodríguez Hernández y al Dr. Victor Manuel Medel Juárez, con quienes compartí lo que mas me emocionaba de este trabajo y muy amablemente me escuchaban y a su vez ustedes compartían sus investigaciones conmigo.

Compañeros y profesores del laboratorio 10 de la UIM pero sobre todo a Rocio López Nieves, a Victor Hugo Olvera Márquez, a Ricardo García Montiel y a Jessica Jiménez de quienes su compañía y amistad fue muy relevante durante mi estancia en este laboratorio.

A mi alma mater la Máxima Casa de Estudios la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dedicatorias

Agradezco de todo corazón a **Dios y a mis padres** por que a través de ellos me concedió la vida en este mundo. También doy las gracias a **Dios** por darme los mejores padres del mundo, por haberme hecho testaruda, chillona, gustosa por el baile y optimista. A mis padres **Arturo Vera Odriozola y María Trinidad Moreno Mendoza** por su apoyo incondicional, por haber respetado mi decisión de estudiar química aunque veían que no dormía que me angustiaba, en fin que no vivía para otra cosa que para estudiar.

A mi tía **Guadalupe Clara Vera Odriozola** y a mi abuelita **Consuelo Mendoza Fuentes** porque sin decir nada me han enseñado muchas cosas, para mi son un ejemplo de vida, las quiero mucho.

A mis hermanos **Arturo, Angelica, Rocio y Jorge**, quienes tienen una visión del mundo totalmente diferentes a la mía, lo que ha permitido enriquecer mi vida con experiencias que nunca creí vivir.

Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a los profesor@s **Marina Morales, Haidee Ortega Lara, Guillermina, Miguel Angel Garibaldi y Ofelia Vazquez** quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr este sueño en realidad.

No hay palabras para agradecer a mis amigas Químicas **Lourdes Ramos Olmos, Isela Camacho Velasco, Carmen Martínez, Hilda López Fuentes, Citlali Leon, Guadalupe García, Marisol Martínez, Ana Santos, Abigail Saveedra, Jesica Nataly Alvarez, Claudia Mejia, Roxana Acevedo Nicolas, y a Elizabeth Reyes** lo mucho que han hecho por mi durante toda la carrera, por quererme tal y como soy y hacer de mi una mejor persona.

Quiero expresar una gran admiración y cariño por mis excompañeros y amigos químicos: **Darío Carbajal, Alejandro Ayala, David Hernández, Marco Polo Jiménez Segura y Eddy** de quienes he aprendido muchas cosas interesantes en el tiempo que llevo de conocerlos.

Confieso que en varias ocasiones dentro de la carrera me llegue a sentir ingeniera química, eso se debe a que **Elida Pineda, Rosario Domínguez, Viridiana Maturano, Antonio Martínez, David Hernández Mendoza, German Rivera, Ignacio Alvarez, Ismael Soto, Jose Joaquin Gabino, Martin Hernández Hernández, y Esau**, siempre me hicieron sentir como una IQ. XXX, gracias por todos esos bailes, cervezas, las idas al billar, pero sobre todo por esas charlas que a menudo compartía con ustedes, mis dudas sobre las asignaturas, sobre la vida misma, eran temas de conversación que siempre hacían de la escuela una experiencia inigualable. Quiero agradecer especialmente a la M. C. **Alicia Rodríguez Pérez** por ser una gran amiga y al Ingeniero **Juan Alberto Martínez** por todo su apoyo moral que me ha dado.

A **Boniek González Ordoñez, Heberth Montesinos, Jaime González, Guillermo** y a **Lupita** les agradezco que se hayan acercado a mí, se que a veces soy una persona muy difícil y ahora que ya no los he podido ver solo puedo decir ¡Los extraño!

Recuerdo que en dos materias estaba sola, más explícitamente sin equipo, y en esas dos ocasiones conocí a dos personas que hasta la fecha los admiro, los respeto y los quiero mucho: **Cristina García** y **Gustavo Cruz Reyes**, ambos químicos industriales, quienes siento que cursaron toda la carrera conmigo.

A **Gabriel Israel Nava, Jesica Luz Alcantara, Jenny Alcantara, Beatriz Martinez, Beatriz V.M., Mayely Mejia** y **Leonardo Raul Mora** ya que admiro mucho la actitud que tienen ante la vida. Gracias por haber cambiado mi vida.

Al **Dr. Antonio Zuñiga, Aurelio, Carlos Zepactoral Gómez Castro, Dr. Drochss Pettry Valencia, Emilio Cisneros, Pável Ernesto Oropeza, Dr. Víctor Domínguez**, quienes me mostraron la belleza de la química teórica y que en parte les debo la elección del tema de la tesis.

Para mí, el inglés y el francés siempre ha sido un pasatiempo, gracias a esto conocí a **Monica Castañeda, Lucy, Guadalupe Araceli Alonso Velázquez, Raquel Elias Granados, Lucina Chavez, Yolanda Cabrera, Miguel Arce, Alicia, Patricia López Sánchez, José Isabel Rodríguez González, Hazael Tovar Beltrán, Itzel Miranda Núñez, Africa Mora y Haide Mendez** Se de antemano que jamás encontraré la forma de agradecer su amistad, sus experiencias me enseñaron mucho y sólo espero que comprendan que parte de mis ideales, esfuerzos y logros han sido inspirados en ustedes.

Los mejores años de mi vida, bueno me refiero que no viví estrés alguno en ese periodo, fue en la preparatoria, ahí **Miguel Angel Zapien Rangel, Diana Guadalupe Jiménez, Ricardo Peza** fueron la mejor compañía que pude haber deseado, desde entonces, nuestra amistad solo se ha fortalecido.

A **Juan** a **Mariana** y en general a **Campamento Esperanza** le agradezco la oportunidad de volver a vivir mi niñez, superar miedos que nunca pensé vencer (la altura) y volverme una persona comprometida con cada cosa que hago.

A mis amigos de toda la vida, como **Dalia, Omar Barrios Díaz, Adriana, Raul Martínez Gutiérrez y Lety** quienes siempre han estado al pendiente de mi y yo de ustedes.

Aline Juarez, Alicia castillo, David Venegas, Omar Paramo y Verónica López y Claudia Juárez, profesionistas que disfrutan compartir su conocimiento, que admiro su trabajo de todos los días y de quienes tengo mucho que aprender. Los quiero mucho amigos.

A mis maestros de idiomas como **Luis Sánchez, David Lina Peña, Jesica Morales, Domenica Langana y Beatriz Silva** que siempre me han dicho que no me desanime, que tenga mas confianza en mi misma, que no abandone las cosas que me propongo hacer, que tengo potencial, etc. gracias por ese lavado de cabeza, creo que he empezado a ver los resultados. Y a **todas aquellas personas** que comparten conmigo este triunfo.

Dédicaces

Je voudrais remercier **Dieu** et mes parents parce qu'ils m'ont donné la vie. Je voudrais remercier. **Dieu** également de m'avoir donné les meilleurs parents du monde. Ils m'acceptent comme je suis: têtue, danseuse et optimiste. Je voudrais remercier mes parents **Arturo Vera Odriozola** et **Maria Trinidad Moreno Mendoza** pour leur soutien inconditionnel, pour le respect de ma décision d'étudier la chimie, même si vous avez vu que je ne dormais pas, mais je n'ai pas vécu pour rien, j'ai vécu pour étudier.

Ma tante **Clara Guadalupe Vera Odriozola** et ma grand-mère **Consuelo Mendoza Fuentes** n'ont rien dit parce que j'ai appris beaucoup de choses. Pour moi elles sont un exemple de vie, je les aime très fort..

Mes frères, **Arturo** et **Jorge** et mes sœurs **Angelica** et **Rocio**, qui ont une vision du monde totalement différente à la mienne, ont enrichi ma vie avec des expériences que je n'avais jamais pensé à vivre.

A la fin de cette étape de ma vie, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Marina Morales, Haidee Ortega Lara, Miguel Angel Garibaldi Guillermina Rojas** et **Ofelia Vazquez** qui, avec leur aide, leur soutien et leur compréhension m'ont encouragé à rendre ce rêve une réalité.

Il n'y a pas de mots pour remercier mes amis de chimie **Lourdes Ramos Olmos, Isela Camacho Velasco, Carmen Martínez, Hilda Lopez Fuentes, Citlali Leon, Guadalupe Garcia, Marisol Martínez, Ana Santos Valle, Abigail Saveedra, Jessica Nataly Alvarez, Claudia Mejia, Roxana Nicolas Acevedo, et Elizabeth Reyes**. Merci pour tout ce que vous étiez fait pour moi pendant toute la licence, pour m'aimer comme je suis. Grace a eux je suis une meilleure personne.

Je tiens à exprimer une grande admiration et affection à mes amis et excompagnons de chimie: **Dario Carbajal, Alejandro Ayala, David Hernandez, Marco Polo Jiménez Segura et Eddy** desquels j'ai appris beaucoup de choses intéressantes.

Je vous avoue qu'à plusieurs reprises pendant les cours je me suis senti comme à un ingénieur chimiste, parce que **Elida Pineda, Rosario Dominguez, Viridiana Maturano, Juan Alberto Martinez, Antonio Martinez, David Hernandez Mendoza, German Rivera, Ignacio Alvarez, Ismael Soto, Joaquin Jose Hernandez Gabino Martin Hernandez et Esau**, m'ont toujours fait sentir comme un QI. XXX, merci pour toutes ces danses, ces bières, ce billard, mais surtout pour ces pourparlers qui ont été partagé avec vous, mes doutes sur des sujets, sur la vie elle-même, sujets de conversation qui ont toujours fait de l'école un expérience unique. Un merci spécial à **M. C. Alicia Rodriguez Perez** pour être un grand ami.

A **Boniek Gonzalez Ordonez, Montesinos Heberth Jaime Gonzalez, Guillermo et Lupita** Je vous remercie d'être venus à moi, même si, j'ai été très difficile. Maintenant, vous me manquez!

Je me souviens de deux sujets ou j'étais seule, de façon plus explicite, sans équipement, et à ces deux occasions, j'ai rencontré deux personnes à ce jour que j'admire, respecte et aime très fort encore aujourd'hui: **Cristina Garcia et Gustavo Reyes Cruz**, les deux chimistes industriels, maintenant je me sens qui m'ont accompagné sur ce chemin.

Au **Gabriel Israel Nava, Jesica Luz Alcantara, Jenny Alcantara, Beatriz Martínez, Beatriz V.M., Mayely Mejia et Leonardo Raul Mora**. Vous avez vraiment fait une différence dans ma vie.

Au **Dr. Antonio Zuñiga, Aurelio, Carlos Gomez Zepactoral Castro, Dr Drochss Pettry Valence, Emilio Cisneros, Pavel Ernesto Oropeza, et Dr Victor Dominguez**, qui m'ont montré la beauté de la chimie théorique et en partie à qui je dois le choix du thème de la thèse.

Pour moi, l'anglais et le français ont toujours été un hobby, cela m'a permis de rencontrer **Monica Castaneda, Lucy, Araceli Alonso Velasquez, Rachel Elias Granados, Lucina Chavez, Yolanda Cabrera, Miguel Arce, Alice, Patricia Lopez Sanchez, Jose Isabel Rodriguez Gonzalez, Hazael Tovar Beltran, Itzel Miranda Núñez, Africa Mora, Oscar Arrieta, Haide Mendez**, et a son garçon **Toño Pacheco Mendez** et son mari aussi **Antonio Pacheco** à qui je remercie votre amitié. Vos expériences m'ont beaucoup appris et je voudrais que vous sachiez que certains de mes idéaux, efforts et réalisations ont été inspirés par vous.

Les meilleures années de ma vie, se sont déroulées pendant mon bac, **Miguel Angel Zapien Rangel, Diana Guadalupe Jiménez et Ricardo Peza** étaient la meilleure compagnie que j'aurais voulu. Depuis lors, notre amitié ne cesse d'être renforcée.

Pour **Juan et Mariana** et en général a **Campamento Esperanza**, je suis heureuse de pouvoir revivre mon enfance, surmonter les peurs que je n'ai jamais pensé pouvoir réussir à combattre et devenir une personne s'engage à ce que je fais.

Pour mes amis comme **Dalia, Omar Diaz Barrios, Adriana, Raul Martinez Gutierrez et Leticia Hernandez** qui ont toujours été avec moi.

Aline Juarez, Omar Paramo, Alicia Castillo, David Venegas, Veronica Lopez et Claudia Juarez, professionnels qui aiment partager leurs connaissances, j'admire votre travail chaque jour. Je vous dois beaucoup. Je vous aime mes amis.

A mes professeurs de langues comme **Luis Sanchez, David Peña Lina, Jessica Morales, Domenica Langana et Beatriz Silva** qui m'ont toujours dit de ne pas me décourager. Ils ont toujours eu confiance en moi. Ils m'ont encouragé à poursuivre mon chemin Merci pour tout cela. Maintenant, je vois des résultats. Et à tous ceux qui partagent avec moi cette victoire.

Dedication

This thesis is dedicated to my father **Arturo Vera Odriozola**, who taught me that the best kind of knowledge to have is that which is learned for its own work. It is also dedicated to my mother **Maria Trinidad Moreno Mendoza**, who taught me that even the largest task can be accomplished if it is done one step at a time. They worked hard to support the family and spare no effort to provide the best possible environment for me and my siblings to grow up and attend school. They had never complained in spite of all the hardships. Thanks for respecting my decision to study chemistry. You have supported me all the way since the beginning of my studies and you offered me unconditional love and support.

I would like to dedicate my thesis to my beloved grand mother **Consuelo Mendoza Fuentes** and my aunt **Clara Guadalupe Vera Odriozola**. For me you are both examples of life.

To my siblings **Arturo, Angelica, Rocio** and **Jorge**, whose perspective of life is completely different from mine and who have given me a lot of experiences I never thought of living. Thanks for your unflinching love and support throughout my life.

It is with immense gratitude that I acknowledge the support and help of my teachers **Marina Morales, Haidee Ortega Lara, Guillermina, Miguel Angel Garibaldi** and **Ofelia Vazquez**.

I cannot find words to express my gratitude to my chemical friends **Lourdes Ramos Olmos, Isela Camacho Velasco, Carmen Martínez, Hilda Lopez Fuentes, Citlali Leon, Guadalupe Garcia, Marisol Martinez, Ana Santos, Abigail Saveedra, Jessica Nataly Alvarez, Claudia Mejia, Roxana Nicolas Acevedo**, and **Elizabeth Reyes** and how much they have done for me throughout my carrier, for loving me as I am and make me a better person.

I want to express great admiration and affection to my friends: **Dario Carbajal, Alejandro Ayala, David Hernandez, Marco Polo Jimenez Segura** and **Eddy** from whom I learned many interesting things in the time of knowing them.

I confess that on several occasions in the major I felt as if I were a chemical engineer, that is because **Elida Pineda, Rosario Dominguez, Viridiana Maturano, Antonio Martinez, David Hernandez Mendoza, German Rivera, Ignacio Alvarez, Ismael Soto, Joaquin Jose Gabino, Martin Hernandez**, et **Esau**, always made me feel like an IQ. XXX, thanks for all those dances, beers, trips to the pool, but especially for those talks that often shared with you, my doubts about subjects, about life etc. In particular, I would like to thank **M. C. Alicia Rodriguez Perez** and **Juan Alberto Martinez** for their friendship and help.

I am indebted to my many colleagues who supported me like **Boniek Gonzalez Ordoñez, Heberth Montesinos, Jaime Gonzalez, Guillermo, Lupita, Cristina Garcia** and **Gustavo Cruz Reyes**. I can only say I miss you!

I would like to thank all people who have helped and inspired me during my thesis **Ph.D. Antonio Zuñiga, Aurelio, Carlos Gomez Zepactoral, Ph. D. Drochss Pettry Valencia, Emilio Cisneros, Pavel Ernesto Oropeza, Ph. D. Victor Dominguez**, who showed me the beauty of theoretical chemistry.

A very special thanks goes out to **Gabriel Israel Nava, Jesica Luz Alcantara , Jenny Alcantara , Beatriz, Beatriz V. M. Mayely Mejia** and **Leonardo Raul Mora**. You truly made a difference in my life.

For me, English and French has always been a hobby, thanks to this I met **Monica Castaneda, Lucy, Guadalupe Araceli Alonso Velasquez, Rachel Elias Granados, Lucina Chavez, Yolanda Cabrera, Miguel Arce, Alicia, Patricia Lopez Sanchez, Jose Isabel Rodriguez Gonzalez, Hazael Tovar Beltran, Itzel Miranda Núñez, Africa Mora, Oscar Arrieta** et **Haide Mendez** and her son **Toño**. You have also motivated and encouraged to reach my dreams.

I wish to thank my best friends in high school (**Miguel Angel Zapien Rangel, Diana Guadalupe Jimenez** and **Ricardo Peza**) for helping me get through the difficult times, and for all the emotional support, camaraderie, entertainment, and caring they provided.

To **Juan** and **Mariana** and **Campamento Esperanza** for the opportunity to relive my childhood, overcome fears that I never thought I could and become a person that is committed to what I do.

To my lifelong friends, as **Dalia, Omar Diaz Barrios, Adriana, Raul Martinez Gutierrez** and **Lety** who have always been with me.

Aline Juarez, Alicia Castillo, David Venegas, Omar Paramo, Veronica Lopez and **Claudia Juarez**, professionals who enjoy sharing their knowledge, I admire your work every day. I owe you much. I love my friends.

To language teachers as **Luis Sanchez, David Lina Peña, Arturo Galan, Jessica Morales, Domenica Langana** and **Beatriz Silva** who always told me not to be discouraged . They have always had confidence in me. They encouraged me to pursue my way Thanks for all this. Now I see the results.

Last but not least, thanks be to **God** for my life through all tests in my carrier. You have made my life more beautiful. May your name be exalted, honored, and glorified.

INDICE

1.OBJETIVOS	2
2. ANTECEDENTES E INSTRODUCCIÓN	4
2.1 Características del petróleo	5
2.2 Combustibles derivados del petróleo	9
a) Gasolina	
b) Diesel	
2.3 Normas ambientales	10
2.4 Dióxido de azufre SO ₂	14
2.5 Situación del dióxido de azufre en la Zona Metropolitana del Valle de México	17
2.6 Hidrodesulfurización	19
3.HIPOTESIS	22
4.MÉTODOS Y METODOLOGÍA	24
5.RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	33
5.1 Familias	34
5.2 Correlaciones generales	58
5.3 Correlación de los resultados obtenidos con datos experimentales	63
6. CONCLUSIONES	67
7. APENDICE I	69
7.1 Fundamentos de Termodinámica estadística	70
7.2 Calculo de la entalpia y de la energía de Gibbs para el proton	86
8. APENDICE II	89
8.1 Descripción de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)	90
9. REFERENCIAS	93

“Mas si el designio de lograr el objetivo actúa poderosamente dentro de nosotros, no nos han de faltar fuerzas para encontrar los medios que conviertan ese objetivo en realidad”. Albert Einstein [1]

1. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Investigar si existe alguna correlación entre las propiedades derivadas de los cálculos de estructuras electrónica, tales como E(HOMO), carga sobre el azufre Gap HOMO-LUMO, orden de enlace, y afinidad protónica para evaluar la basicidad de compuestos benzotiofénicos sustituidos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar cálculos de estructura electrónica de 45 moléculas representativas de compuestos presentes en el petróleo que contienen azufre.
- Calcular la basicidad de compuestos benzotiofénicos sustituidos para determinar si es un índice de reactividad con respecto al proceso de hidrodesulfuración (HDS)

“En efecto, pude haber sido un abogado prospero o un hombre de negocios. Pero no lo fui a pesar de que la corriente me llevaba a desistir de mis empeños por aprender una ciencia. En realidad, sólo quería saber de que estaban hechas las cosas y los seres vivos” Mario J. Molina [2]

2. ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

2.1 Características del petróleo

El petróleo es un combustible fósil formado por la mezcla líquida de cientos de sustancias orgánicas siendo la mayor parte de ellas, hidrocarburos (parafínicos, nafténicos y aromáticos). Contiene también pequeñas cantidades de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales.

Se denomina petróleo crudo al que únicamente se le ha quitado el gas natural y el agua, es decir, a la mezcla de hidrocarburos líquidos que se extraen de los yacimientos y que permanecen en esta fase a la salida de las instalaciones superficiales de separación gas/aceite. El petróleo crudo es de color oscuro (casi negro), olor fuerte y penetrante, inflamable y viscoso.

Existen diferentes criterios para clasificar los petróleos crudos. Uno de estos criterios es clasificarlos por sus características químicas [3] en crudos de tipo:

- Parafínicos: los constituidos por más de 50% de hidrocarburos saturados y más del 40% de hidrocarburos parafínicos. Son hidrocarburos ligeros, con densidad cercana a 0.85 y fuerte viscosidad; contiene muy poco azufre.
- Nafténicos-parafínicos: constituidos por más de 50% de hidrocarburos saturados y menos de 40% de parafínicos y de nafténicos. Contienen poco azufre y pueden presentar del 5 al 15% de resinas y asfáltenos y de 25 a 40% de aromáticos;
- Nafténico: con menos del 50% de saturados y más de 40% de hidrocarburos nafténicos;
- Aromáticos: con menos de 50% de hidrocarburos saturados, más de 50% de aromáticos de aromáticos de resinas y asfáltenos. Son aceites pesados y con más de 1% de azufre.

A continuación en la tabla 1 se presenta las características principales del petróleo de diferentes lugares.

Tabla 1 Análisis químico de algunos crudos de petróleo de distintas procedencias [4]

Procedentes	Densidad	C	Porcentaje				Base
			H	N	O	S	
Pennsylvania, USA	0.862	85.5	14.2	-	-	-	Parafínica
Mecook, USA	0.897	83.6	12.9	-	3.6	-	
Hambolt, USA	0.912	85.6	12.4	-	-	0.37	
Healdton, USA	-	85.0	12.9	-	-	0.79	Intermedia
Crolinga, USA	0.951	86.4	11.7	1.14	-	0.60	
Beaumont, USA	0.91	85.7	11.0	-	-	0.7	Nafténica
México	0.97	83.0	11.0	-	-	4.3	
Baku, Rusia	0.897	86.5	12.0	-	1.5	-	
Colombia	0.948	85.6	11.91	0.54	-	-	

Como se puede observar en la tabla 1 el contenido básicamente de nitrógeno, oxígeno y azufre depende de su procedencia. México tiene el contenido de azufre mas alto.

La segunda clasificación se basa en su contenido de azufre, los petróleos crudos pueden diferenciar en “amargos” y “dulces”. Son amargos cuando su contenido de azufre es mayor de 1.5% y son dulces cuando tienen menos de 0.5% de ese elemento [5]. La tabla uno muestra que el petróleo de México tiene un contenido de azufre de 4.3% por lo que es clasificado como petróleo amargo.

De acuerdo con su densidad, la cual también es una clasificación de su calidad, los petróleos pueden ser ligeros o pesados. Esta densidad se mide con relación al agua, a la cual se ha asignado el 10 como valor de referencia y los valores numéricos se identifican como grados API (iniciales del American Petroleum Institute).

Los petróleos con mayor densidad que el agua poseen un nivel API menor que 10, mientras que los de menor densidad ostentan valores de API mayores a 10. Basados en estos criterios, los crudos “pesados” se encuentran entre 10 y 22° API, los medios entre 22 y 29° API y los crudos ligeros son de más de 29°API.

México exporta, principalmente, dos tipos de crudo: el Maya (pesado) y el Istmo (ligero). Una comparación con otros crudos del mundo en términos de su densidad y contenido de azufre se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 2 Comparación de los crudos mexicanos con los de otros países exportadores [6]

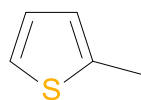
País	Crudo	API	%S
México	Maya	22	3.3
	Istmo	33	1.5
Venezuela	Bachaquero	17	2.4
	Tía Juana ligero	32	1.1
Arabia Saudita	Arabian Heavy	28	2.8
	Arabian Light	34	1.8
Reino unido	Brent	38	0.4
	Forties	36	0.3
Nigeria	Escravos	36	0.1
	Brass River	41	0.1

Como se puede observar en la tabla 2 el porcentaje de azufre en el petróleo mexicano es alto. El azufre está presente en forma de compuestos de tipo aromático, predominantemente del tipo de los benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftiofenos, estos últimos principalmente en las fracciones de destilación con alto punto de ebullición, además de algunos compuestos de tipo mercaptánico; estos compuestos deben ser eliminados para evitar la formación de contaminantes como el dióxido de azufre (que genera lluvia ácida) [7][8].

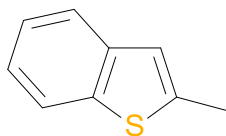
Los compuestos de tipo benzotiofénicos se encuentran principalmente en la fracción más ligera, entre los 200 y los 320°C; por otra parte los compuestos de tipo dibenzotiofénico en la fracción más pesada y se obtiene entre los 320 y los 400°C [9].

Existen diferentes estructuras de los compuestos benzotiofénicos, por ello se debe tener especial cuidado en su nomenclatura. El 2 metil tiofeno tiene el sustituyente metilo en la posición mas cercana al azufre, también en el 2 metil benzotiofeno, el metilo se encuentra cerca del azufre pero en el 2 metil dibenzotiofeno se encuentra muy lejos del azufre. En la figura 2 se muestra las estructuras de los tres ejemplos anteriores.

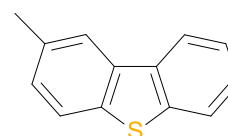
Figura 1 Ejemplos de compuestos tiofénicos



2 metiltiofeno



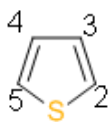
2 metilbenzotiofeno



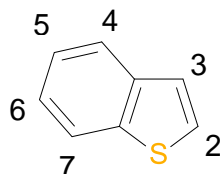
2 metildibenzotiofeno

En la siguiente tabla se muestra la forma correcta para su numeración.

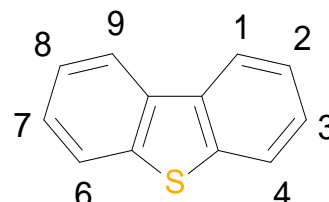
Figura 2 Numeración a los dibenzotiofenos para asignar nomenclatura



Tiofeno



Benzotiofeno



Dibenzotiofeno

Nota: Al asignar numeración, no se escribe el número correspondiente a la posición de Azufre, ni se escribe en la nomenclatura final

2.2 Combustibles derivados del petróleo

a) Gasolina: Es un combustible obtenido a partir del petróleo, se emplea casi exclusivamente en máquinas de combustión interna. Está constituido por una mezcla de varios compuestos, prácticamente todos hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), además contiene algunos aditivos. La gasolina presenta compuestos con 4 y 12 carbonos (principalmente de 5 a 10), como el butano, diversas clases de pentanos, octanos, decanos, bencenos, toluenos y xilenos; la mezcla hierve en un intervalo de temperatura de 32° a 200° C lo que la coloca como la fracción correspondiente a los solventes ligeros específicamente entre la nafta y el queroseno.

Entre los aditivos que tiene la gasolina se encuentran: Antidetonantes (hacen más lenta la combustión), antioxidantes (aminas aromáticas y fenoles que sirven para retardar las reacciones que producen los compuestos que tienden a tapar los ductos de la gasolina y el carburador), detergentes (para limpiar el carburador y sacar al medio ambiente las impurezas) y anticongelantes (solo en países con temperaturas muy bajas).

b) Diesel: Son destilados medios que provienen del petróleo y se dividen en tres grandes grupos de acuerdo con su uso: combustible diesel (normal y especial), turbocombustible (turbosina usada para aviones de reacción) y combustible para calefacción o iluminación (tractomex, diáfano y petróleo incoloro).

Las propiedades más importantes del diesel son la viscosidad, volatilidad y calidad de ignición; esta última se expresa en términos del número de cetano, que es muy similar al número de octano y expresa el por ciento en volumen de cetano ($C_{16}H_{34}$ de alta calidad de ignición) en una mezcla de alfametilnafteno ($C_{11}H_{10}$ de baja calidad de ignición).

2.3 Normas ambientales

En Londres, capital del Reino Unido, del viernes 5 al martes 9 de diciembre de 1952 [10], murieron cerca de 4 mil personas al cubrirse la ciudad con una intensa niebla que se estacionó y atrapó las emisiones de contaminantes emitidas por las chimeneas y los automóviles de la ciudad. A lo largo de esos días, las concentraciones de partículas suspendidas en la niebla alcanzaron en algunas zonas 40 veces los niveles normales, mientras que el bióxido de azufre aumentó su concentración cerca de 7 veces. A partir de esta situación en 1956 y 1968 se promulgaron en el Reino Unido las Leyes del Aire Limpio, las cuales, prohibieron a los residentes de las áreas urbanas y a los operadores de fábricas el empleo de combustibles generadores de humos que pudieran poner de nuevo en riesgo la salud de la población ante un nuevo fenómeno climatológico de este tipo.

En nuestros días todas las normas sobre contaminantes del aire, se miden en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o en su defecto se puede utilizar partes por millón (ppm). La primera unidad es la estandarizado por el Sistema Internacional de Unidades (SI) y la segunda es el más común y corresponde al número de veces que un contaminante gaseoso se encuentra en un millón de partes de aire. El término se puede referir tanto a volumen (litros) como a peso (gramos u onzas) siempre y cuando se apliquen las mismas unidades para las dos fases (dispersa y dispersante).

La agencia de protección al medio ambiente (EPA) ha ordenado una reducción de azufre en el contenido de la gasolina a 30 ppm y en el diesel a 15 ppm en el 2006. La legislación Europea también se restringe a niveles de azufre a menos de 10 ppm para ambos en el 2009. [11][12]

La Comisión Europea (CE) acordó en 1998 especificaciones concernientes a la calidad del diesel, como la reducción del contenido de azufre a 350 ppm para el año 2000, a 50 ppm para el año 2005 y 10 ppm en el 2008. En el Reino Unido se prevé un incremento en el uso de diesel de bajo contenido de azufre, soportado por un incentivo en impuestos. Tendencias similares están siguiendo países como Alemania y Dinamarca. La EPA en Estados Unidos propuso reducir el límite del contenido de azufre de 500 ppm a 10 ppm en el 2008 [13]. Mientras que en China en el 2008 eran permitidos 800 ppm de azufre para la gasolina y 200 ppm de azufre para el diesel excepto en las grandes ciudades como Beijing y Shanghai, donde era de 150 ppm. Sin embargo para el 2010 se redujo a 10 ppm [14].

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación por gasolina y diesel altos en azufre, ocasiona 7 mil muertes en México al año. En México se ha reducido de manera paulatina la cantidad de azufre presente en los combustibles, tanto en las gasolinas como en el diesel vehicular e industrial. Para ello se han establecido normas cada vez más estrictas, tanto para la industria como para los vehículos, del contenido de azufre en los combustibles empleados en el Valle de México. La reducción gradual del SO_2 en el aire en la ciudad de México y zona metropolitana se puede observar una disminución en la figura 3.

La Norma Oficial Mexicana (NOM) 042 de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) del año 2003 (NOM-042-SEMARNAT-2003) señala un contenido promedio de azufre de 30 ppm y un máximo de 80 ppm, mientras que para diesel establece un máximo de contenido de azufre de 10 ppm [15]. La NOM 086 de la SEMARNAT SENER (Secretaría de Energía) y SCFI (Secretaría de Comercio, Fomento e Industria) del 2005 muestra las especificaciones de los Combustibles fósiles para la protección ambiental. Para las gasolinas marca un máximo de 80 ppm en el 2006, en el caso de la Premium y magna se establece como máximo 80 ppm en el 2008 en el área metropolitana y en el 2009 para el resto de la republica mexicana. Para el diesel en la zona fronteriza debe ser de 15 ppm en el 2008 y en el 2009 para el resto del país [16].

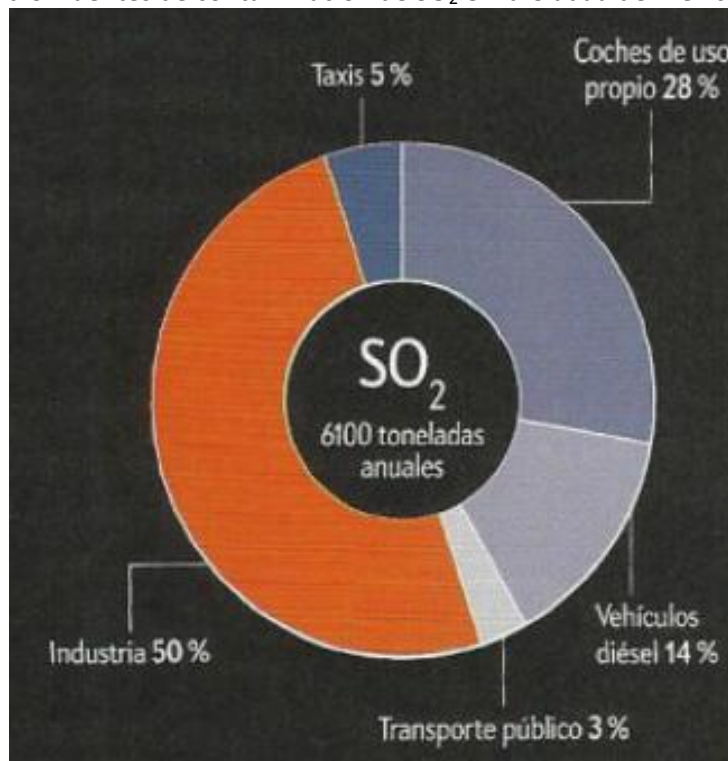
Sin embargo estas normas solo se han cumplido en la gasolina Premium UBA (Ultra Bajo Azufre) con 30 ppm [17] que es la que menor cantidad de azufre contiene y la Magna y el diesel no ha cumplido con las especificaciones y se espera cumplir con el 2012 con calendarios para futuras reducciones [18][19].

La NOM 086 introduce el Programa de Mejoramiento de la Calidad de los Combustibles y considera la construcción de 22 plantas: cuatro serán hidrodesulfuradoras, cuatro de hidrógeno, y tres para el tratamiento de azufre. La NOM 86 dice que se modernizarán además, otras 18 plantas de destilados intermedios que permitirán el desarrollo de nuevos combustibles, sin embargo no indican para cuando estarán terminadas estas obras.

Este proyecto se llevó a cabo durante marzo de 2006 e incluyó mediciones aéreas en Veracruz, mediciones en tres supersitios de monitoreo (Ciudad de México, Tecámac, Estado de México y otro en el Estado de Hidalgo), unidades móviles y lanzamiento de globos meteorológicos.

La recopilación de datos muestra en la figura 6 que el 50 % de la contaminación de dióxido de azufre se debe a las emisiones ocasionadas por la gasolina de los automóviles [21].

Figura 6 Fuentes de contaminación de SO₂ en la Ciudad de México [22]



A continuación se mostrara las características físicas y químicas del dióxido de carbono, así como los daños que causa a nuestro organismo y como se produce.

2.4 DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂)

Como ya se estableció, el contenido de azufre en las gasolinas y diesel producen el SO₂, una sustancia altamente tóxica. Veamos en detalle su acción

Es un gas de condensación fácil, incoloro, de olor picante e irritante y más pesado que el aire. En ambientes urbanos el dióxido de azufre (SO₂) es generado por distintas fuentes antropogénicas; la principal es la proveniente de la quema de combustibles sólidos como el carbón vegetal o combustibles derivados del petróleo. Los procesos como la refinación del petróleo, la producción de ácido sulfúrico y la fundición de minerales, particularmente de zinc, cobre y plomo también producen SO₂.

El dióxido de azufre paraliza los cilios epiteliales del tracto respiratorio, produce humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas y las partículas (por formación de ácido sulfúrico) penetran hasta los pulmones ocasionando vulnerabilidad en las defensas.

El SO₂ es causante de enfermedades respiratorias como broncoconstricción, bronquitis y traqueítis, llegando a causar broncoespasmos en personas sensibles como los asmáticos, agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares existentes e incluso la muerte.

Se ha observado aumento en la mortalidad de la población, generalmente cuando las concentraciones tanto de partículas en suspensión como de óxidos de azufre, exceden 500 µg/m³ (equivalente a 0.19 ppm de SO₂) durante 24 horas. El aumento es principalmente, en los grupos vulnerables de la población, especialmente en individuos con problemas de asma, cardiacos o enfermedades pulmonares crónicas como bronquitis y enfisema.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda como límite de SO₂ en el ambiente, para preservar la salud pública una concentración de 100 a 150 µg/m³ en promedio de 24 horas y de 40 a 60 µg/m³ en una media aritmética anual. La NOM 022 de la secretaria de salud (SS) de 1993 (NOM-022-SSA1-1993) establece como límite de protección a la salud, una concentración de 0.13 ppm (ó 341 µg/m³) en promedio en 24 horas y 0.03 ppm (ó 79 µg/m³) en una media aritmética anual para proteger a la población susceptible.

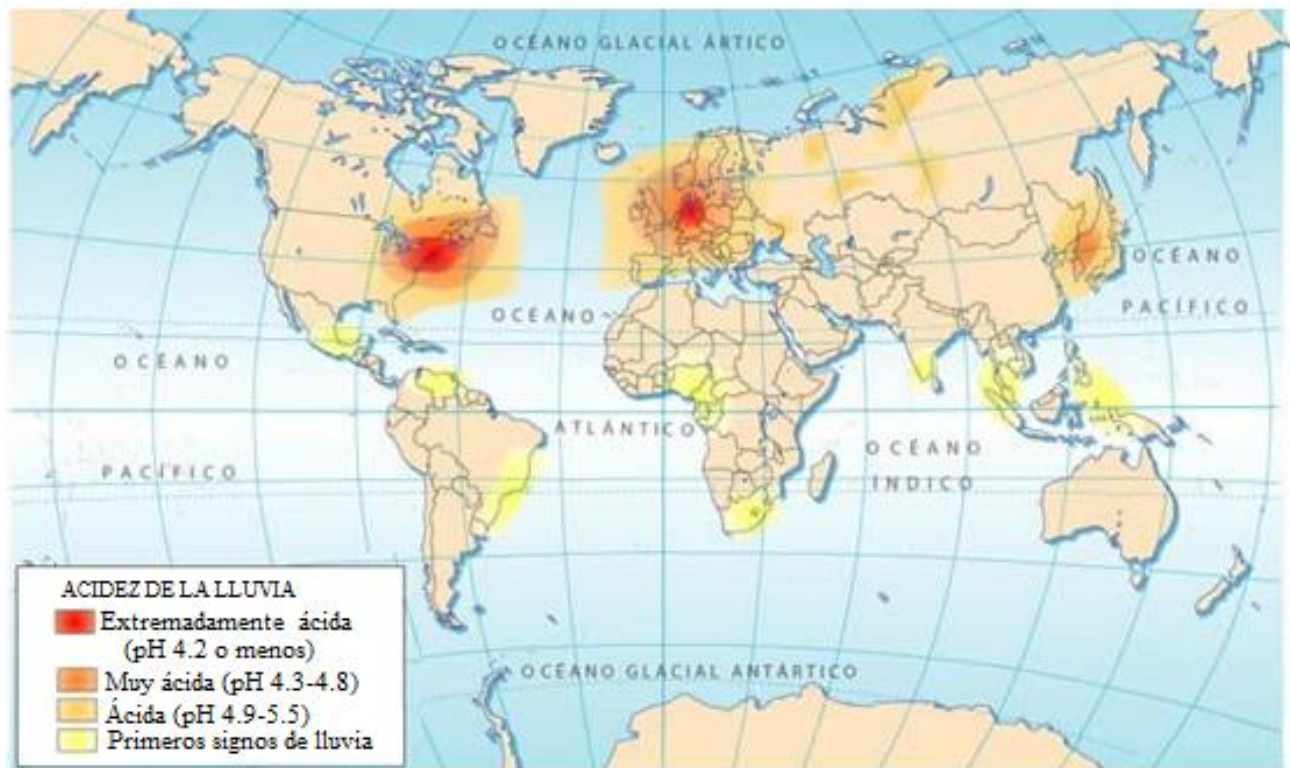
En la tabla 3 se muestra de forma resumida los efectos que tiene el SO₂ en los seres humanos, tanto en tiempo de exposición como en cantidad.

Tabla 3 Efectos del SO₂ en los humanos [23]

Concentración (ppm)	Tiempo de exposición	Efectos
0.15 a 0.25	1 a 4 días	Respuestas cardiorrespiratorias
1.0 a 2.0	3 a 10 min.	Respuestas cardiorrespiratorias en individuos sanos
5.0	1 hora	Sofocamiento e incremento de resistencia en los pulmones
10.0	1 hora	Peligro severo, algunas hemorragias nasales

El dióxido de azufre participa en la generación de lluvia ácida y en la formación de partículas, razón por la cual se dedican innumerables esfuerzos para reducir este contaminante del aire. La figura 7 ilustra como en las regiones donde se encuentran los países mas industrializados la lluvia es más ácida.

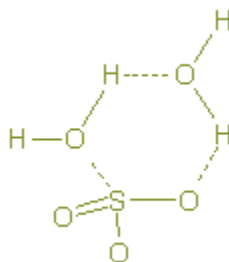
Figura 7 Zonas del planeta con más lluvia ácida [24]



Para comprender el impacto del azufre en la formación de la lluvia ácida veamos como se forma. Cuando el SO_2 entra en la atmósfera puede oxidarse y formar trióxido de azufre (SO_3) en presencia del radical hidroxilo (OH^\cdot). El SO_3 se disuelve en agua para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4), sin embargo este proceso no es sencillo.

Cuando el SO_3 reacciona con el agua (H_2O) no produce directamente el ácido sulfúrico, sino que parece formar un complejo con el H_2O . De acuerdo con trabajos teóricos y experimentales, es probable que el complejo $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ reaccione con una segunda molécula de H_2O generando un estado de transición (formado por un ciclo de seis miembros) para producir el H_2SO_4 como se muestra en la figura 8 [25].

Figura 8 Estado de transición generado por $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ [26]



Durante la noche, cuando la concentración de OH^- es baja y se presentan concentraciones significativas de ozono y alquenos, la oxidación del dióxido de azufre puede presentarse vía la formación de un intermediario de Criegee, a través de un mecanismo de reacción complejo. La contribución de SO_3 por este mecanismo es mucho menor que la contribución vía la reacción con el radical OH^\cdot [27].

La tabla 4 muestra las reacciones globales de las reacciones que permiten transformar el dióxido de azufre en ácido sulfúrico.

Tabla 4 Mecanismos de transformación del óxido sulfuroso en ácido sulfúrico y sulfato dentro del smog [28]

Mecanismo	Reacción global	Factor causante
Fotoxidación directa	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{agua}]{\text{luz, O}_2} \text{H}_2\text{SO}_4$	Intensidad de la luz solar
Fotóxidación indirecta	$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{smog, agua, NO}_x} \text{H}_2\text{SO}_4$	Concentración del oxígeno orgánico, OH y NO _x
Oxidación húmeda en la atmósfera	$\begin{array}{l} \text{SO}_2 \xrightarrow[\text{Oxigeno}]{\text{agua}} \text{H}_2\text{SO}_3 \\ \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow[\text{agua}]{} \text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-} \end{array}$	Concentración de amoníaco
Oxidación catalítica húmeda	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{iones de metales pesados}]{\text{O}_2, \text{agua}} \text{SO}_4^{2-}$	Concentración de metales pesados (Fe y Mn)
Oxidación catalítica en partículas secas	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{carbón, agua}]{\text{O}_2, \text{partículas}} \text{H}_2\text{SO}_4$	Concentración de las partículas de carbono (superficie específica)

2.5 Situación del dióxido de azufre en la Zona Metropolitana del Valle de México

En el parque Nacional Izta-Popo, Zoquiapan y en el Parque Nacional Desierto de los Leones, la lluvia ácida ha dañado la vegetación. Entre los efectos más notables están el daño y pérdida de hojas y ramas, un crecimiento lento de los árboles y una mayor vulnerabilidad a ataques de plagas y enfermedades [29].

Por otro lado, los edificios y monumentos hechos de mármol y cantera son deteriorados por la lluvia ácida, ya que funciona como un agente corrosivo en un proceso lento pero continuo. En este sentido el laboratorio de Restauración del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM indica que en los últimos 25 años el deterioro de los monumentos y edificios históricos de la ciudad de México se ha acelerado de manera impresionante por el incremento de los niveles de contaminación [30].

2.6 Hidrotratamiento catalítico

Al grupo de procesos industriales empleados para transformar el petróleo bruto en satisfactorios para la sociedad, se le denomina refinación. Por lo que una refinería lleva a cabo procesos de destilación fraccionada, la viscorreducción, el cracking o rompimiento catalítico, la reformación o (reforming) los hidrotratamientos y otros.

El hidrotratamiento catalítico es un conjunto de reacciones clasificadas con este nombre debido a que en este tipo de transformaciones, las fracciones del petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Este catalizador contiene un porcentaje próximo al 10% en peso de óxidos de molibdeno (o tungsteno) asociados con Co y Ni soportados en alúmina comercial, en los cuales, frecuentemente, se agregan aditivos de fósforo o flúor.

Se pueden realizar dos tipos de procesos de hidrotratamiento catalítico: la hidroconversión y la hidropurificación. En el primer caso ocurre rompimiento de hidrocarburos para dar combustibles o carburantes más refinados con moléculas más pequeñas y relaciones de H/C más elevadas. [31]

En el segundo caso, la hidropurificación, es el más importante para el abatimiento de los niveles de contaminación pues a través de él se efectúa la eliminación de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, metales o aromáticos, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de las cargas.

En la hidrorrefinación o hidropurificación pueden ocurrir simultáneamente diversas reacciones, que se nombran específicamente en función del elemento a eliminar:

- La hidrodeshidrosulfuración (HDS); para eliminar el azufre
- La hidrodeshidrogenación (HDN); para suprimir átomos de nitrógeno
- La hidrodeshidrometalación (HDM); para separar los metales (níquel y vanadio fundamentalmente)
- La hidrodeshidroxigenación (HDO); para disminuir los compuestos oxigenados
- La hidrodeshidraromatización (HDA); para la hidrogenación de los compuestos aromáticos.

2.6 Hidrodesulfuración

La remoción del azufre es comúnmente referida como hidrodesulfuración (HDS) y consiste en una reacción de reducción de los compuestos azufrados mediante el calentamiento del petróleo entre 300 y 350°C a presiones de 50 a 100 atmósferas junto con una corriente de hidrógeno que se hace pasar a través de un catalizador, generalmente de tipo cobalto-molibdeno, el cual permite la remoción del azufre como ácido sulfhídrico. Este ácido es adsorbido después por el ZnO para formar ZnS y de esta manera es eliminado [32].

En el proceso anterior no se remueve todo el azufre, por lo que es necesario otro proceso de hidrodesulfuración conocido como *profundo* ya que busca eliminar los compuestos refractarios (resistentes a los métodos ordinarios de tratamiento) tal como el 4 metildibenzotiofeno (4MBT), el 4,6 dibenzotiofeno (4,6 DMBT) y el alquil-4,6 dimetildibenzotiofeno (X,4,6 TMDBT, donde x representa cualquier radical). La deshidrodesulfuración profunda es difícil no solo por la poca reactividad que presentan estos compuestos aromáticos sino porque durante el proceso se forma H₂S y NH₃ que inhiben a los catalizadores [33].

La reactividad de los DBT y BT varía con el catalizador, el soporte del mismo, así como con la presión y la temperatura. Como soportes se ha ocupado la alúmina, las zeolitas y el carbón activado. En la tabla 5 se presentan algunas reactividades de los compuestos benzotifénicos frente a diferentes catalizadores. El 2,8 dimetilbenzotiofeno con Co/Mo/Al₂O₃ es más reactivo y se ha propuesto que se debe a los efectos electrónicos, a una combinación del efecto inductivo y del hiperconjugativo de los grupos para hacia los dos carbonos alfa que pueden enriquecer la densidad electrónica y por lo tanto incrementan la actividad. Por otra parte el decremento en la reactividad para algunos sustituyentes metílicos ha sido sugerido en términos de los efectos estéricos presentes [34].

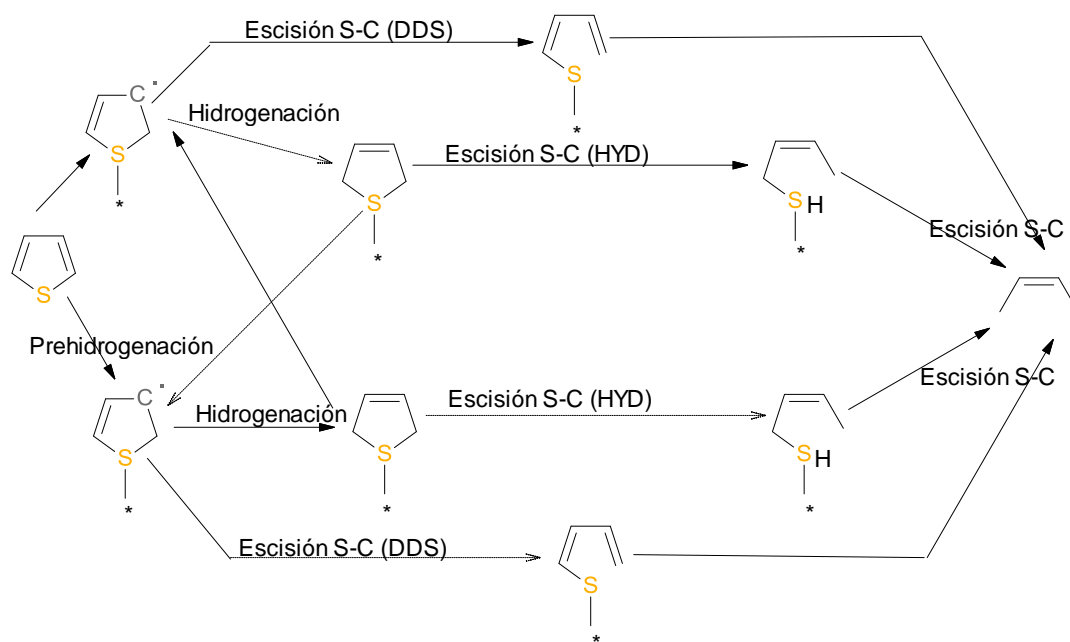
Tabla 5 Tendencia de la adsorción de compuestos azufrados en varios catalizadores

Catalizador y soporte	Absorción
Ni/Mo/Al ₂ O ₃	4,6-DMDBT > DBT [35]
Carbón activado	DBT > 4,6-DMDBT [36]
Alumina activada	DBT = 4,6-DMDBT

El orden del decremento de la reactividad de HDS también se ha dividido en cuatro grupos: en el primero los alquilbenzotiofenos, en el segundo los alquildibenzotiofenos con sustituyentes diferentes de las posiciones 4 y 6. En el tercer grupo los alquildibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6, y por último los dialquildibenzotiofenos con un metilo en cualquier otra posición además de la 4 y 6 [37].

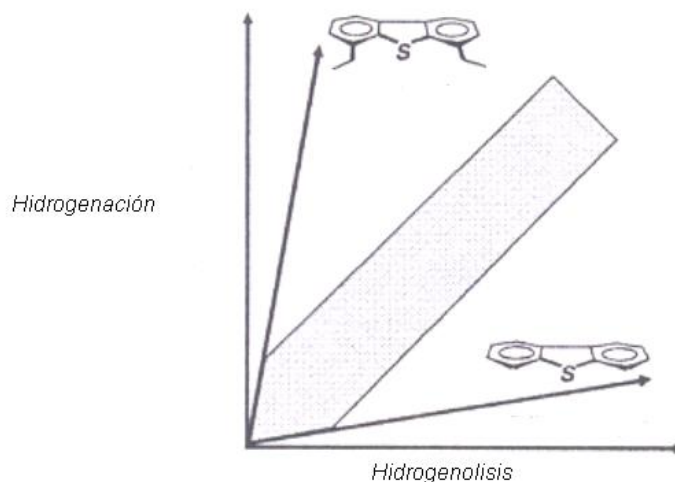
En la figura 9 se muestra las rutas que puede tener la deshidrodesulfuración a través de un catalizador ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) representado con un asterisco. La HDS se lleva a cabo en dos formas simultaneas, la llamada directa o hidrogenolisis (DDS por sus siglas en ingles) donde se rompe el enlace azufre-carbono y la vía hidrogenativa (HYD por sus siglas en ingles) donde se lleva a cabo la hidrogenación del anillo del tiofeno [38].

Figura 9 Rutas de reacción de HDS para el tiofeno.



Sin embargo a nivel solo de absorción en el catalizador y soporte se ha encontrado que sobre $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el 4,6-DMDBT prefiere la ruta hidrogenativa y el DBT prefiere la hidrogenolisis como lo muestra la figura 9 [39].

Figura 10 Selectividad de la ruta de eliminación del azufre para el 4,6 DMDBT y el DBT



La franja de en medio de la figura 9 muestra que todos los demás compuestos no muestran una clara tendencia entre la vía hidrogenativa y la hidrogenólisis.

Para reducir los niveles de azufre en los combustibles se necesita entender la naturaleza de los compuestos benzotiofénicos sustituidos y su comportamiento frente a la HDS [40]. Ya que los tiofenos tienen un carácter básico debido a los pares de electrones libres aportados por el azufre, en este trabajo se consideró al catalizador como un ácido.

Por lo tanto el estudio de las interacciones entre los tiofenos ligeramente básicos con grupos ácidos, pueden decirnos acerca del incremento en la reactividad y la selectividad de los diferentes DBTs y DBTs por un sitio de adsorción.

La selectividad es importante en este proceso de hidrodesulfuración ya que causa una disminución del octanaje, por tanto, la adsorción selectiva es una de las opciones más prometedoras para la ultra desulfuración. [41]

Está bien demostrado que los compuestos azufrados remanentes en el diesel a niveles menores de 500 ppm son predominantemente alquil-sustituidos dibenzotiofenos en particular los beta sustituidos alquilbenzotiofenos como el 4MDBT y el 4,6DMDBT y en este sentido se ha propuesto que los efectos estérico y electrónico son los causantes de su poca reactividad [42].

“Desgraciadamente las tablas de multiplicar no eran mi fuerte”.

Sofia Vasillevna Korvin-Krukovski Kowalevsky quien al terminar un Doctorado en Matemáticas solo pudo conseguir un trabajo como maestra de aritmética en una primaria.

Se dice que Alfredo Nobel siempre se hizo ilusiones de algo mas con Sofía y como ella tenia una gran amistad con el matemático Gösta Mittag-Leffler, Nobel no instituyó el premio para matemáticas. [43]

3. HIPÓTESIS

La reactividad de los compuestos aromáticos azufrados presentes en el petróleo durante el proceso de hidrodesulfuración es un fenómeno cinético y termodinámico. Desde el punto de vista termodinámico, el fenómeno de adsorción de la molécula sobre la superficie del catalizador puede entenderse como una reacción ácido-base de Lewis, donde la molécula que se transforma aporta el par de electrones. Por tanto, podemos proponer la siguiente hipótesis:

La basicidad debe estar relacionada con la “facilidad” de la especie química para ser transformada en el proceso HDS, a mayor basicidad mayor reactividad HDS. Dicha “facilidad” se puede cuantificar en términos de la energía del orbital HOMO y del GAP(HOMO-LUMO) que es indicativo de la reactividad intrínseca de la molécula.

“El trabajo de químicos y físicos puede ser comparado al de dos equipos de ingenieros perforando un túnel desde extremos opuestos. Todavía no se han encontrado, pero se han acercado tanto que cada equipo ya puede oír los trabajos del otro.” Joseph. John. Thomson [44]

4. MÉTODOS Y METODOLOGÍA

Los cálculos para este estudio se enmarcan en la teoría de funcionales de la densidad DFT [45] [46] implementada en el programa DMol3 del conjunto de programas de Materials Studio de Accelrys Inc. [47]. Las geometrías de los compuestos fueron optimizadas utilizando el funcional del intercambio y correlación que tiene la aproximación del gradiente generalizado por Hambrech- Cohem- Tozer- Handy (HCTH) [48] [49] con un conjunto base de calidad triple numérica con polarización (TPN).

Los parámetros para la optimización fueron Energía (Hartree) $< 1 \times 10^{-7}$, Fuerza Máxima (Hartree \AA^{-1}) < 0.0045 y Desplazamiento Máximo (\AA) < 0.0018 . en la tabla 6 se muestra con mayor detalle los parámetros de optimización. Con el fin de corroborar que las estructuras obtenidas corresponden a un mínimo local de energía en la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en ingles) del sistema molecular, se verificó que no se presentaran frecuencias negativas. Además las frecuencias se utilizaron para derivar los valores de las propiedades termodinámicas [50].

Tabla 6 Parámetros de optimización de las moléculas bajo estudio

Valor	Coarse	Medium	Fine	En este estudio
Energía (Hartree)	1×10^{-4}	2×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-7}
Max. Force (Hartree \AA^{-1})	2×10^{-2}	4×10^{-3}	2×10^{-3}	4.5×10^{-3}
Max. Displacement (\AA)	5×10^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	1.8×10^{-3}

Las moléculas que se estudiaron y las abreviaturas utilizadas en el presente trabajo se presentan a continuación en la tabla 7.

Tabla 7: Abreviaturas utilizadas en el presente trabajo para los compuestos estudiados

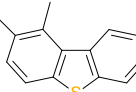
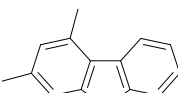
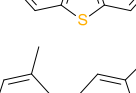
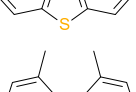
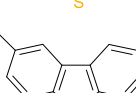
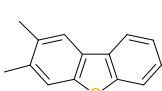
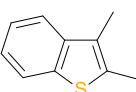
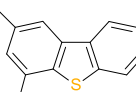
Nombre	Abreviatura para el presente trabajo	Figura
1 metildibenzotiofeno	1MDBT	
1,2 dimetildibenzotiofeno	1,2DMDBT	
1,3 dimetildibenzotiofeno	1,3DMDBT	
1,4 dimetildibenzotiofeno	1,4DMDBT	
1,6 dimetildibenzotiofeno	1,6DMDBT	
1,7 dimetildibenzotiofeno	1,7DMDBT	
1,8 dimetildibenzotiofeno	1,8DMDBT	
1,9 dimetildibenzotiofeno	1,9DMDBT	
2 metilbenzotiofeno	2MBT	
2 metildibenzotiofeno	2MDBT	
2,3 dimetildibenzotiofeno	2,3DMDBT	
2,3 dimetildibenzotiofeno	2,3DMBT	
2,4 dimetildibenzotiofeno	2,4DMDBT	

Tabla 7 (cont): Abreviaturas utilizadas en el presente trabajo para los compuestos estudiados

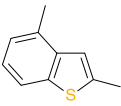
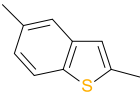
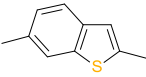
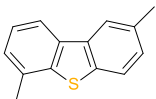
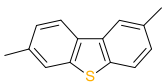
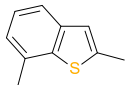
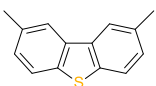
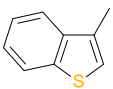
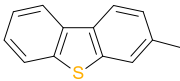

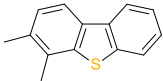
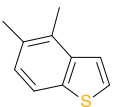
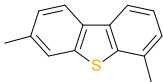
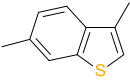
Nombre	Abreviatura para el presente trabajo	Figura
2,4 dimetildibenzotiofeno	2,4DMBT	
2,5 dimetilbenzotiofeno	2,5DMBT	
2,6 dimetilbenzotiofeno	2,6DMBT	
2,6 dimetildibenzotiofeno	2,6DMDBT	
2,7 dimetildibenotiofeno	2,7DMDBT	
2,7 dimetildibenzotiofeno	2,7DMBT	
2,8 dimetildibenzotiofeno	2,8DMDBT	
3 metilbenzotiofeno	3MBT	
3 metildibenzotiofeno	3MDBT	
3,4 dimetilbenzotiofeno	3,4DMBT	
3,4 dimetildibenzotiofeno	3,4DMDBT	
3,5 dimetilbenzotiofeno	3,5DMBT	
3,6 Dimetil dibenzotiofeno	3,6DMDBT	
3,6 dimetilbenzotiofeno	3,6DMBT	

Tabla 7 (cont): Abreviaturas utilizadas en el presente trabajo para los compuestos estudiados

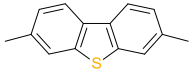
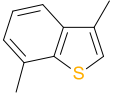

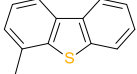
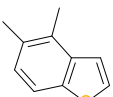
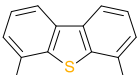
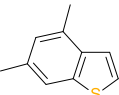
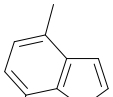
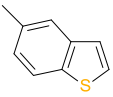
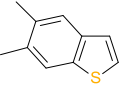
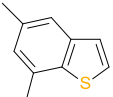
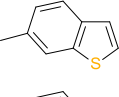
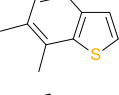



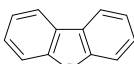

Nombre	Abreviatura para el presente trabajo	Figura
3,7 dimetildibenzotiofeno	3,7DMDBT	
3,7 dimetilbenzotiofeno	3,7DMBT	
4 metilbenzotiofeno	4MBT	
4 metildibenzotiofeno	4MDBT	
4,5 dimetildibenzotiofeno	4,5DMDBT	
4,6 dimetildibenzotiofeno	4,6DMDBT	
4,6 dimetilbenzotiofeno	4,6DMBT	
4,7 dimetildibenzotiofeno	4,7DMDBT	
5 metilbenzotiofeno	5MBT	
5,6 dimetilbenzotiofeno	5,6DMBT	
5,7 dimetildibenzotiofeno	5,7DMDBT	
6 metilbenzotiofeno	6MBT	
6,7 dimetilbenzotiofeno	6,7DMBT	
7 metilbenzotiofeno	7MBT	

Tabla 7 (cont): Abreviaturas utilizadas en el presente trabajo para los compuestos estudiados

Nombre	Abreviatura para el presente trabajo	Figura
2 metil tiofeno	2T	
Benzotiofeno	BT	
3 metil tiofeno	3T	
dibenzotiofeno	DBT	
Methanotiol	M	
Etanotiol	E	
Tiofeno	T	

En este trabajo se desea calcular la basicidad de compuestos aromáticos azufrados. La basicidad en fase gas (también conocida como base intrínseca o absoluta) es el negativo de la energía de Gibbs asociada con la siguiente reacción:



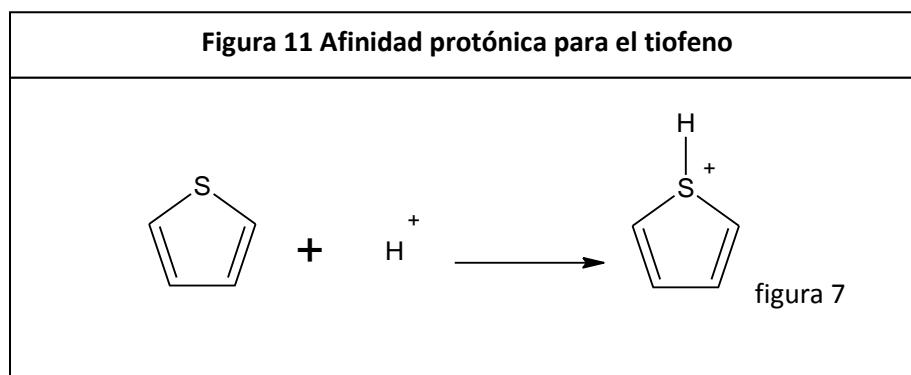
Como señalamos, nos interesó investigar si el valor de la basicidad de los compuestos aromáticos azufrados correlaciona con su facilidad para la hidrodesulfuración. Por ello necesitamos el cálculo de la energía libre de Gibbs en fase gas para la reacción indicada. A partir de la teoría implementada en el programa Dmol3 es posible calcular la energía electrónica de la especie molecular, dicha energía del sistema es a cero kelvin. Sin embargo, utilizando termodinámica estadística podemos obtener la energía del sistema a temperatura de 298 K (temperatura ambiente) y mediante la aproximación de gas ideal obtendremos la energía libre de Gibbs que se utilizara para el cálculo de la basicidad.

Una característica importante de estas moléculas es que se construyeron sistemáticamente para tener tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno así como sus derivados mono y dimetilados. Esto nos permitirá evaluar la influencia que sobre la basicidad o alguna otra propiedad molecular, tiene la posición del sustituyente metilo.

De acuerdo a la reacción de la ecuación 1, además de la molécula neutra debemos calcular la especie protonada.

Dado que no hay valores de basicidad para los sistemas estudiados, hemos calculado también la basicidad de metanotiol y etanotiol, para comparar con los resultados experimentales y tener una idea aunque sea aproximada de la calidad de nuestro cálculo.

Por otro lado, con el cálculo de las especies moleculares neutras y protonadas, es posible calcular la afinidad protónica. La afinidad protónica es el negativo del cambio de entalpía a 298.15 K en la reacción en fase gas entre un protón y una especie química que suele ser una especie neutra para formar el ácido conjugado de dicha especie. La figura 11 muestra la reacción de afinidad protónica para el tiofeno [51].



Para el cálculo de la AP procedemos según la ecuación 2.

$$AP = \Delta H_g^0(B) + \Delta H_g^0(H^+) - \Delta H_g^0(HB^+) [52] \quad \text{Ecuación 2}$$

Recordando que en la aproximación del gas ideal:

$$H = E + pV \quad \text{Ecuación 3}$$

Luego entonces:

$$AP = (E + pV)(B) + (E + pV)(H^+) - (E + pV)(HB^+) \quad \text{Ecuación 4}$$

Considerando que PV de B y de BH⁺ son muy parecidas la ecuación 4 se puede simplificar de la siguiente forma

$$AP = E(B) + E(H^+) - E(HB^+) + PV + PV - PV \quad \text{Ecuación 5}$$

$$AP = E(B) + E(H^+) - E(HB^+) + PV \quad \text{Ecuación 6}$$

Para cada una de las especies, la energía puede escribirse como la suma de las contribuciones electrónica, rotacional, translacional, vibracional a 298.15 K y vibracional de punto cero (ZPVE) [53].

$$E(298.15) = E_{\text{elec}} + E_{\text{rot}}(298.15) + E_{\text{Trans}}(298.15) + E_{\text{vib}}(298.15) + \text{ZPVE} \quad \text{Ecuación 7}$$

Tanto E_{rot} como E_{Trans} son iguales a $3/2 RT$, excepto para H^+ que no tiene E_{rot} . Así:

$$E(B) = E_{\text{rot}}(B) + E_{\text{Trans}}(B) + \text{ZPVE}(B) + E_{\text{vib}}(B) + E_{\text{elec}}(B) \quad \text{Ecuación 8}$$

$$E(H^+) = 0 + E_{\text{Trans}}(H^+) + 0 + 0 + 0 \quad \text{Ecuación 9}$$

$$E(HB^+) = E_{\text{rot}}(HB^+) + E_{\text{Trans}}(HB^+) + \text{ZPVE}(HB^+) + E_{\text{vib}}(HB^+) + E_{\text{elec}}(HB^+) \quad \text{Ecuación 10}$$

Sustituyendo los valores para la aproximación de gas ideal

$$\begin{aligned} E(B) &= 3/2 RT + 3/2 RT + \text{ZPVE}(B) + E_{\text{vib}}(B) + E_{\text{elec}}(B) \\ E(H^+) &= 0 + 3/2 RT + 0 + 0 + 0 \\ - [E(HB^+) &= 3/2 RT + 3/2 RT + \text{ZPVE}(HB^+) + E_{\text{vib}}(HB^+) + E_{\text{elec}}(HB^+)] \\ \hline \Delta E &= 3/2 RT + \Delta \text{ZPVE} + T_c + \Delta E_{\text{elec}} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde la corrección térmica (T_c) se calcula de la siguiente manera

$$T_c = E_{\text{vib}}(B) - E_{\text{vib}}(HB^+)$$

Sustituyendo en la ecuación 6 para PA

$$PA = \underbrace{E(B) + E(H^+) - E(HB^+)}_{\Delta E} + \underbrace{pV}_{RT}$$

$$P(A) = 3/2 RT + \Delta \text{ZPVE} + T_c + \Delta E_{\text{elec}} + RT \quad \text{Ecuación 12}$$

$$P(A) = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta \text{ZPVE} + T_c + 5/2 RT \quad \text{Ecuación 13}$$

El cálculo de la estructura molecular en un mínimo de la superficie de energía potencial y un cálculo de frecuencias permiten obtener ΔE_{elec} , ΔZPVE y T_c . Adicionalmente el cálculo de frecuencias que proporciona los valores de S_{rot} , S_{vib} y S_{trans} necesarios para hallar la energía libre de Gibbs a 298.15 K para cada especie lo cual permitirá el cálculo de la basicidad.

En este capítulo se muestra como se obtuvieron las afinidades protónicas y la basicidad de los compuestos estudiados sin embargo las definiciones de las energías rotacional, vibracional, traslacional y vibracional de punto cero se encuentran en el apéndice I. En el apéndice I también viene el desarrollo de cómo se calcula la entalpía y la energía de Gibbs para el protón.

“La infinita variedad y mutabilidad de las formas de la materia deben constituir el objeto inmediato de la investigación, y los esfuerzos deben orientarse hacia la búsqueda de algunas leyes naturales. Por consiguiente, la ciencia natural ha concentrado su interés, durante largo tiempo, en un análisis de la estructura de la materia y de las fuerzas responsables de esta estructura.” Heisenberg Werner [54]

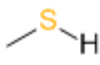
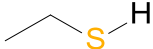
5. RESULTADOS y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Familias

Para facilitar el análisis de resultados hemos dividido a los compuestos estudiados en familias, en seguida se discute cada familia por separado.

Tioles




Tabla 8: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ Experimental (kcal mol ⁻¹)	Bas = $\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ Experimental (kcal mol ⁻¹)
M 	192.522	-24.906	184.847 [54]	185.096	177.342
E 	196.163	-24.602	188.718 [55]	188.828	181.160

Se calcularon tanto la afinidad protonica (AP) así como la basicidad (Bas) para el metanotiol (M) y etanotiol (E) con el objetivo de apreciar el grado de aproximación del método teórico, es decir, su capacidad para reproducir los valores experimentales. En la tabla 8 se muestran tanto los valores teóricos así como experimentales de afinidad protonica, basicidad y de entropía. Para ambos sistemas, M y E, el cálculo teórico sobreestima el valor experimental por alrededor de 8 kcal/mol, aunque predice la tendencia correcta, es decir, el valor de la basicidad y la afinidad protonica es mayor para el etanotiol que los correspondientes en el metanotiol. Los electrones están más disponibles en el etanotiol debido al efecto inductivo, efecto que solo tiene relevancia hasta el segundo carbón adyacente, de este modo al tener el E un carbón más que el M no solo le otorga mayor carga sino también mayor basicidad y por lo tanto los electrones del E están con mayor disponibilidad frente a un ion hidronio.

Tiofenos monosustituidos

Tabla 9: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre


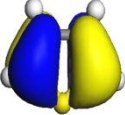
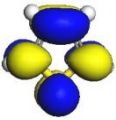

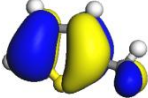
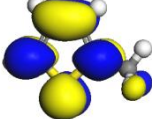

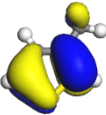

Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ_{(298)}$ (kcal mol ⁻¹)	AP Experimental (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $\Delta_r G^\circ_{(298)}$ (kcal mol ⁻¹)	Basicidad Experimental (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre (ESP)
T 	179.211	194.789	-24.138	172.014	187.452	5.95
2MT 	185.423	205.306	-25.288	177.883	197.538	6.05
3MT 	185.416		-23.412	178.435		5.95

Para el caso de los tiofenos, se conocen los valores experimentales de la basicidad del T y de 2MT (Tabla 9), pero desafortunadamente no se encuentran reportados los del 3MT. El valor de basicidad encontrado para los tiofenos en este caso se encuentran subestimados, con una diferencia de 15.4 kcal/mol para tiofeno y de cerca de 20 kcal/mol para 2MT, aunque con la tendencia correcta (Tabla 9). No obstante la diferencia observada, debe comentarse que no se conoce la incertidumbre de los valores experimentales, por lo cual no es posible saber si los valores teóricos caen dentro de la barra de incertidumbre.

Al comparar los metil tiofenos con el tiofeno, observamos que el sustituyente metilo incrementa la basicidad del sistema, en alrededor de 6 kcal/mol. La diferencia en basicidad entre el 2MT y el 3MT es mínima y probablemente dentro del error del cálculo. Sin embargo, por el exceso de carga que soporta el átomo de azufre, esperaríamos que el 2MT sea más fácil de protonar que el 3MT.

Comportamiento HOMO/LUMO

Tabla 10: Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

Compuesto	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
T 	 -5.937	 -1.313	4.623
2MT 	 -5.607	 -1.360	4.268
3MT 	 -5.740	 -1.163	4.577

Respecto al comportamiento de los orbitales frontera, el 2MT tiene el valor de HOMO (-5.607 eV) más alto en energía y el valor del LUMO (-1.360 eV) más bajo en energía, el valor del gap $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ (4.267 eV) es, sin embargo, el menor entre los elementos de la familia, lo que indicaría que es el más reactivo ante la posibilidad de captar un protón (Tabla 10). Se debe observar que la sustitución aumenta la energía del orbital HOMO.




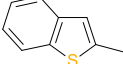


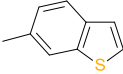
Benzotiofenos monosustituidos

Para los benzotiofenos unicamente tenemos el valor experimental del benzotiofeno, que es alrededor de 4 kcal/mol mayor que el calculado teóricamente (Tabla 11). Este hecho muestra claramente la utilidad de los cálculos de estructura electrónica, que permiten predecir el comportamiento de una serie de sistemas que aun no han sido determinados experimentalmente. Nuevamente, la sustitución con un grupo metilo en cualquier posición incrementa la basicidad del benzotiofeno. La basicidad para esta familia de compuestos se comporta en el siguiente orden: BT < 4MBT < 7MBT < 2MBT < 5MBT < 3MBT < 6MBT. Es decir, que el 6MBT es el compuesto mas básico de esta familia de compuestos, y el menos básico es el BT.

El ordenamiento de los compuestos en términos de la carga sobre el azufre queda como sigue a continuación : 3MBT < 7MBT = 5MBT < 4MBT < 6MBT < BT < 2MBT. En este caso, podemos notar que excepto el 2MBT, cuya carga es de 6.094 electrones, el resto de los miembros de esta familia disminuyen su carga sobre el azufre con respecto al benzotiofeno. Claramente, la posición 2 asegura que el azufre recibe el mayor efecto inductivo del sustituyente.

La carga y la basicidad no muestran una correlación clara entre si, cuando empleamos el criterio de la carga, esperaríamos que el compuesto más básico sea el 2MBT, al utilizar el criterio de basicidad entonces los compuestos más básicos serian el 6MBT y el 3MBT.

Tabla 11: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

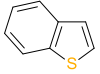
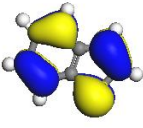
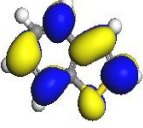
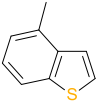
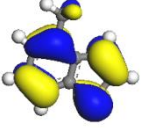
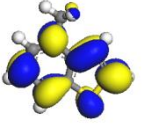
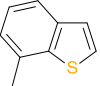
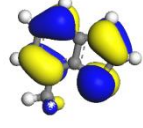
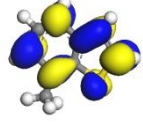
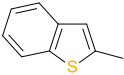
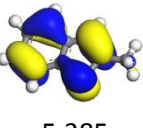
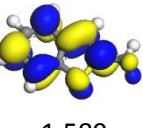
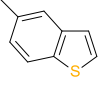
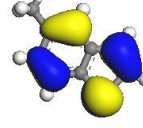
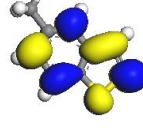
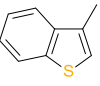
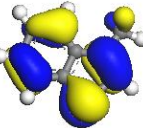
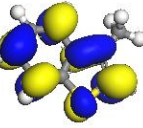
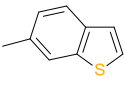
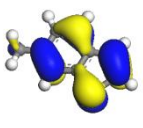

Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
BT			183.714	
	190.970	-24.335	187.45 (experimental)	6.036
4MBT				
	192.464	-24.891	185.043	6.022
7MBT				
	192.925	-24.175	185.717	6.021
2MBT				
	194.759	-27.564	186.540	6.094
5MBT				
	193.462	-23.033	186.594	6.021
3MBT				
	195.098	-22.053	188.523	6.018
6MBT				
	194.558	-19.508	188.742	6.029

Comportamiento HOMO/LUMO

Respecto al comportamiento de los orbitales frontera (Tabla 12), el HOMO más alto en energía se presenta el en 3MBT (-5.343 eV), en tanto que al BT le corresponde el HOMO más bajo en energía (-5.511 eV), esto nos permite afirmar que ante una reacción donde se involucra el par de electrones albergado en el HOMO, el 3MBT será más reactivo que cualquier otro compuesto de la familia. Sin embargo al tratar de encontrar alguna correlación entre la basicidad con los valores de HOMO, HOMO-5, GAP $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ y orden de enlace S-H, al igual que con la carga sobre el azufre ya comentada, no encontramos una correlación mayor de 0.80.

Sin embargo, cuando se adiciona el sustituyente metilo, observamos que el valor del HOMO de la molécula se incrementa en 0.1 eV aproximadamente, esto está en concordancia con lo observado para los tiofenos.

Tabla 12: Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

Compuesto	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
BT 	 -5.511	 -1.717	3.794
4MBT 	 -5.379	 -1.686	3.692
7MBT 	 -5.407	 -1.645	3.762
2MBT 	 -5.385	 -1.589	3.796
5MBT 	 -5.421	 -1.648	3.77
3MBT 	 -5.343	 -1.638	3.705
6MBT 	 -5.386	 -1.595	3.792

Benzotiofenos disustituidos

La basicidad que presentan los dimetilbenzotiofenos tiene el siguiente orden, de menor a mayor: BT < 3,4DMBT < 5,6DMBT < 4,7DMBT < 2,7DMBT < 5,7DMBT < 4,6DMBT < 2,4DMBT < 3,7DMBT < 4,5DMBT < 3,5DMBT < 6,7DMBT < 2,6DMBT < 2,5DMBT < 3,6DMBT < 2,3DMBT.

Para el caso de los benzotiofenos disustituidos, la presencia de dos grupos metilo incrementa su basicidad respecto del benzotiofeno, hasta 191.599 kcal/mol desde 183.714 kcal/mol, respectivamente. El compuesto más básico es el 2,3DMBT el cual presenta los dos grupos metilo sobre el anillo de tiofeno.

Tabla 13: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre



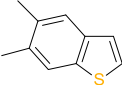

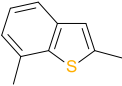

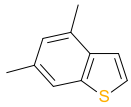
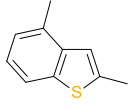
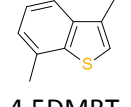
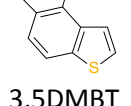
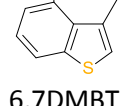
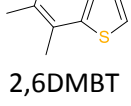
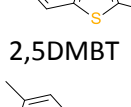
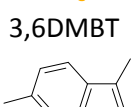
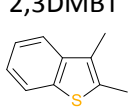

Compuesto	AP = $-\Delta_f H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_f G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
BT			183.714	
	190.970	-24.335	187.45 (experimental)	6.036
3,4DMBT				
	192.353	-26.776	184.371	6.004
5,6DMBT				
	194.788	-25.788	187.100	6.017
4,7DMBT				
	194.680	-24.803	187.285	6.008
2,7DMBT				
	195.677	-27.197	187.568	6.084
5,7DMBT				
	195.051	-25.078	187.574	6.007

Tabla 13 (cont.): Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

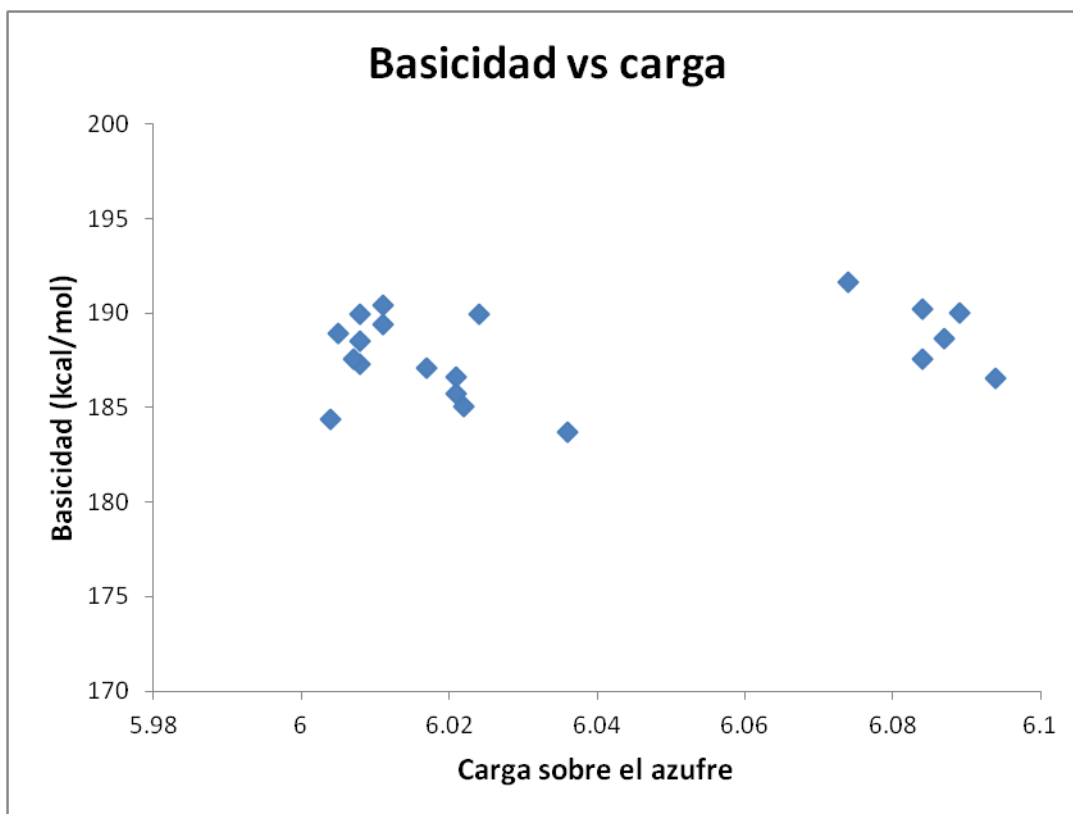
Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
4,6DMBT 	195.015	-21.839	188.504	6.008
2,4DMBT 	196.243	-25.400	188.670	6.087
3,7DMBT 	197.161	-26.232	188.942	6.005
4,5DMBT 	195.933	-22.037	189.362	6.011
3,5DMBT 	197.124	-24.189	189.912	6.008
6,7DMBT 	197.153	-24.148	189.953	6.024
2,6DMBT 	197.131	-23.895	190.007	6.089
2,5DMBT 	197.335	-23.961	190.191	6.084
3,6DMBT 	198.142	-25.835	190.439	6.011
2,3DMBT 	198.752	-23.991	191.599	6.074

Respecto a la carga sobre el azufre, el orden de menor a mayor es como se muestra a continuación: 3,4DMBT < 3,7DMBT < 5,7DMBT < 4,7DMBT = 3,5DMBT < 4,5DMBT = 3,6DMBT < 5,6DMBT < BT < 6,7DMBT < 2,3DMBT < 2,7DMBT < 2,5DMBT < 2,4DMBT < 2,6DMBT.

Una observación importante, es que cuando el metilo sustituye en la posición 2 la carga sobre el azufre siempre es mayor que la correspondiente en el benzotiofeno, alcanzando su máximo valor de 6.089 en el 2,6-dimetil-dibenzotiofeno. La presencia de los dos metilos sobre el anillo de benceno produce un incremento en la carga del azufre menor al que se produce cuando al menos un sustituyente se encuentra en la posición 2, por ejemplo el 6,7-dimetil-dibenzotiofeno tiene 6.024 mientras que el 2,7-dimetil-dibenzotiofeno tiene 6.084 electrones sobre el azufre. Por otro lado, es claro que la sustitución en la posición 3 produce solo una modificación muy modesta de la carga del azufre, un cambio máximo de 0.011 electrones para el 3,6-dimetil-dibenzotiofeno, excepto cuando tenemos el caso de sustituyentes en 2,3. Al parecer los sustituyentes en 2,6 tienen un efecto aditivo sobre la carga del azufre, pues la posición 2 siempre aumenta la densidad de carga por efecto inductivo, mientras que la posición 6 lo estaría aumentando por efecto de resonancia.

De hecho, la grafica 1 muestra que la carga se divide en dos grupos los que tienen un valor mayor a 6.074 electrones que corresponden a los siguientes compuestos: 2,3DMBT, 2,4DMBT, 2,5DMBT, 2,6DMBT, 2,7 DMBT y el 2MBT y el segundo grupo comprende a todos los compuestos que tienen una carga menor que el bezotiofeno con 6.036 electrones

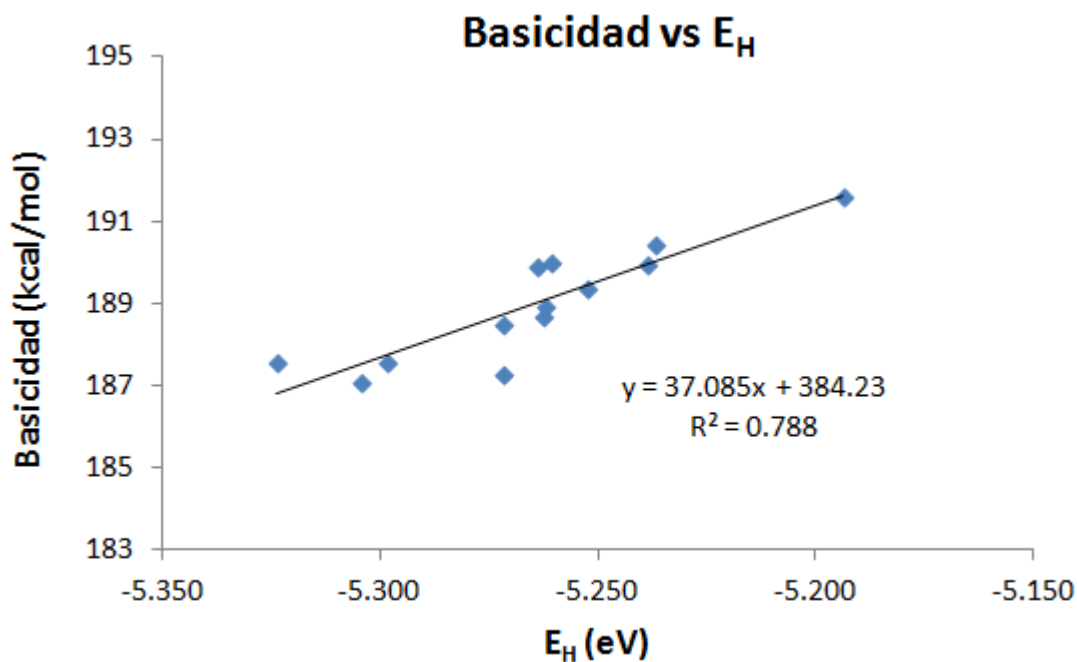
Grafica 1: Distribución de los compuestos en términos de la carga sobre el azufre



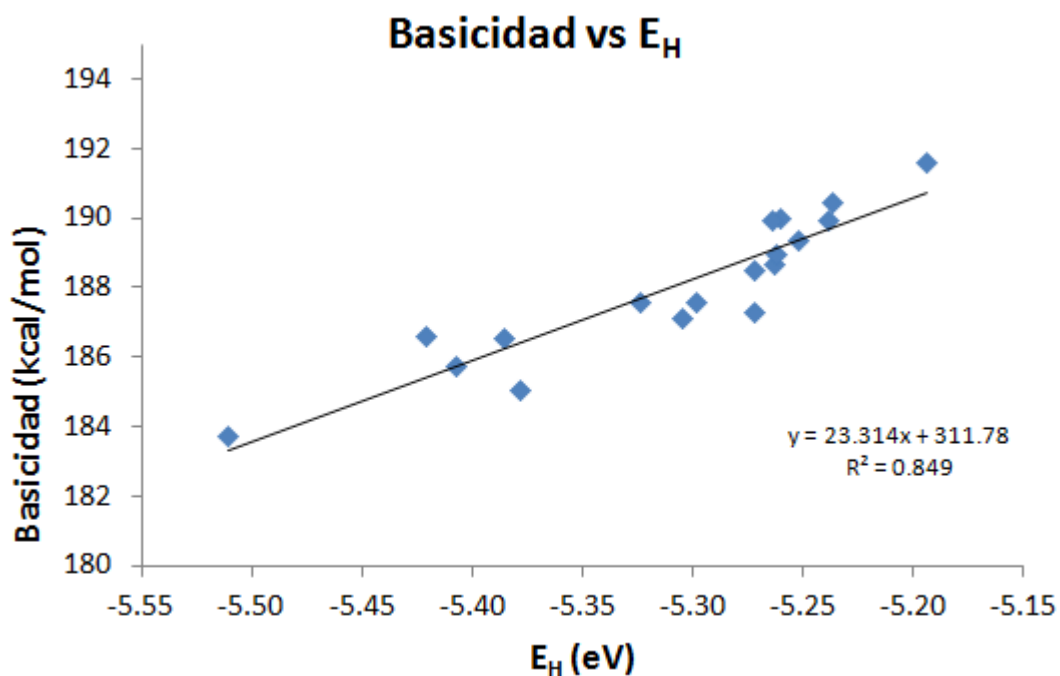
Comportamiento HOMO/LUMO

Estudiando las posibles correlaciones entre la basicidad y los parámetros energéticos de los orbitales, encontramos que la basicidad de los compuestos disustituídos correlaciona de manera aceptable ($R^2=0.788$) con la energía del orbital HOMO (Gráfica 2). No obstante, vale la pena mencionar que han quedado fuera de la correlación el 3,4DMBT, 2,5DMBT y el BT, en caso de incluir en la correlación el BT el coeficiente R^2 toma el valor de 0.847. Además, si en el conjunto a correlacionar incluimos los benzotiofenos monosustituídos, excluyendo al 3MBT y al 6MBT, la R^2 tiene un valor de 0.849, ver Gráfica 3.

Gráfica 2: Correlación entre la basicidad de benzotiofenos disustituidos y energía del HOMO



Gráfica 3: Correlación entre la basicidad de benzotiofenos mono y disustituidos con la energía del HOMO



El valor de energía del orbital HOMO más grande, -5.194 eV, es el del compuesto 2,3DMBT, el cual tiene la mayor basicidad entre los disustituídos, es interesante observar que los dos grupos metilos se encuentran en el anillo de tiofeno. Mientras que el más bajo corresponde al BT no sustituido cuyo valor es de -5.511 eV, de entre los disustituídos el 5,7DMBT tiene el menor valor para dicha energía -5.324 eV.

Comparando con los benzotiofenos monosustituídos, donde en general los valores de la energía HOMO están alrededor de -5.4 eV (un eV arriba del BT), los DMBT suben un eV mas en la escala de energía, quedando sus valores alrededor de -5.2 y -5.3 eV. En contraste, el orbital LUMO al pasar del BT a los BTs monosustituídos, solo cambia alrededor de 0.1 eV, en tanto que al ir de los monosustituídos a los disustituídos no hay cambio significativo en los valores de la energía. Esto nos hace suponer que los cambios en la reactividad por efecto de la sustitución se deberían asociar a la energía del orbital HOMO.

Tabla 14: Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV


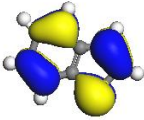
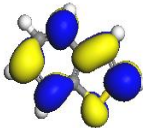
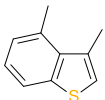
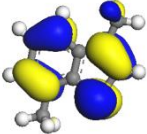
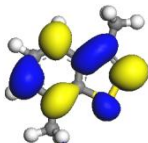
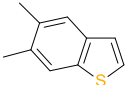
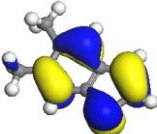
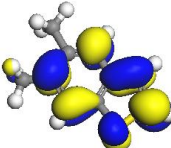

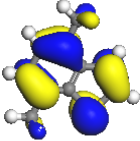
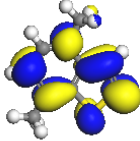
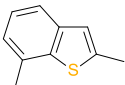
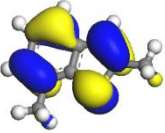
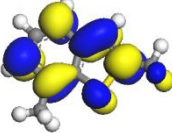
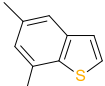
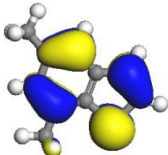
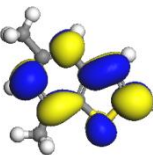
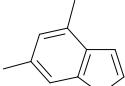
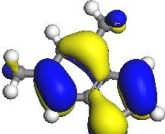
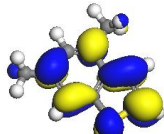
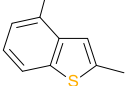
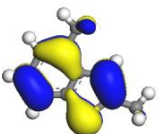
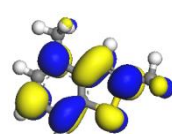
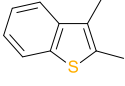
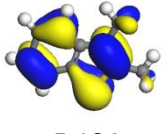
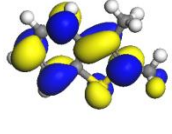
Compuesto	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
BT 	 -5.511	 -1.717	3.794
3,4DMBT 	 -5.262	 -1.565	3.697
5,6DMBT 	 -5.304	 -1.536	3.768
4,7DMBT 	 -5.272	 -1.626	3.646

Tabla 14 (cont): Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

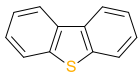
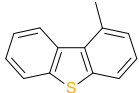
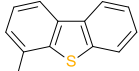
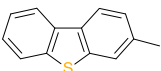
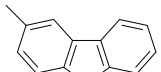
Compuesto	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
2,7DMBT 	 -5.298	 -1.523	3.775
5,7DMBT 	 -5.324	 -1.582	3.742
4,6DMBT 	 -5.272	 -1.626	3.646
2,4DMBT 	 -5.263	 -1.567	3.696
2,3DMBT 	 -5.194	 -1.534	3.654

Dibenzotiofenos monosustituídos

Esta familia presenta un orden relativo a la basicidad de la siguiente manera: DBT < 1MDBT < 4MDBT < 3MDBT < 2MDBT

Al igual que en las otras familias la presencia del grupo metilo incrementa la basicidad, en este caso respecto al dibenzotiofeno, de 189.486 kcal/mol hasta 194.617 kcal/mol. En la tabla 15 se observa que la posición de sustitución del metilo que produce mayor basicidad es la 2.

Tabla 15: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
DBT 	197.963	-28.432	189.486	6.093
1MDBT 	199.815	-23.727	192.740	6.095
4MDBT 	200.524	-26.075	192.750	6.123
3MDBT 	200.404	-24.210	193.185	5.773
2MDBT 	201.091	-21.714	194.617	6.087

Para esta familia, los valores correspondientes de menor a mayor en cuanto a carga sobre el azufre se refiere es: 3MDBT < 2MDBT < DBT < 1MDBT < 4MDBT

En otras palabras las posiciones 2 y 3 del metilo disminuyen la carga sobre el azufre en comparación al DBT, por ejemplo el 3MDBT tiene 5.773 electrones mientras que el BT tiene 6.093 electrones. En cambio, las posiciones 1 y 4 aumentan la carga sobre el azufre con respecto al DBT, como se puede observar para el 4MDBT con 6.123 electrones.

Comportamiento HOMO/LUMO

Estudiando las posibles correlaciones entre la basicidad y los parámetros energéticos de los orbitales, encontramos que la basicidad de los compuestos monosustituídos correlaciona de manera aceptable con la energía del orbital HOMO (Gráfica 3), con un coeficiente de correlación lineal de 0.791. Cuando incluimos en el conjunto de datos el dibenzotiofeno el valor del coeficiente de correlación aumenta a 0.903. La gráfica muestra que los datos se distribuyen en dos grupos, el de la izquierda incluye al 1MDBT y 4MDBT y el de la derecha incluye al 3MDBT y al 2MDT. El primer grupo coincide con los compuestos donde la sustitución agrega carga al átomo de azufre, mientras que en el segundo grupo la sustitución retira carga del azufre, en ambos casos la comparación es respecto al DBT.

Gráfica 3: Correlación entre la basicidad de dibenzotiofenos monosustituídos y energía del HOMO

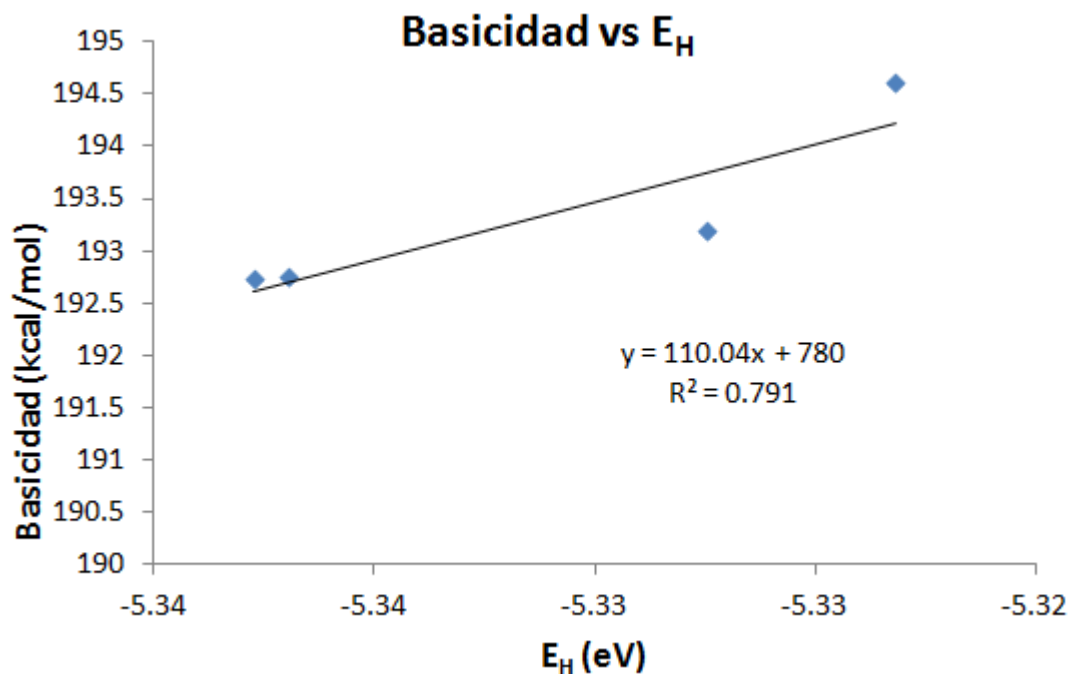
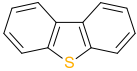
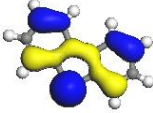
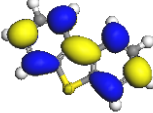
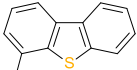
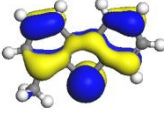
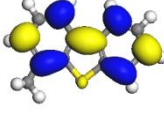
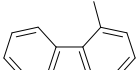
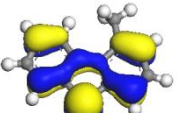
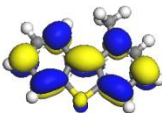
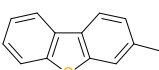
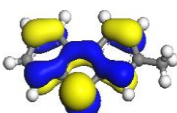
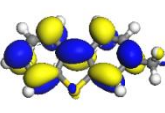
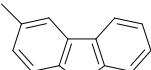
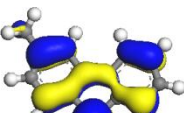
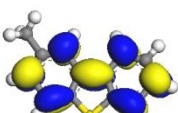


Tabla 16 Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

Compuesto	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
DBT 	 -5.444	 -2.015	3.430
4MDBT 	 -5.337	 -1.961	3.376
1MDBT 	 -5.338	 -1.922	3.416
3_MDBT 	 -5.380	 -1.907	3.473
2MDBT 	 -5.323	 -1.963	3.360

Como se puede observar en la Tabla 16 el orbital HOMO más alto en energía se presenta en el 2MDBT (-5.323 eV), en tanto que al DBT le corresponde el HOMO más bajo en energía (-5.444 eV), esto nos permite afirmar que ante una reacción donde se involucra el par de electrones albergado en el HOMO. Además, el 2MDBT será más reactivo que cualquier otro compuesto de la familia pues su gap HOMO-LUMO es de 3.360 eV, el más bajo de la serie. De forma semejante a lo que pasa con los benzotiofenos, la inclusión de un grupo metilo aumenta la energía del orbital HOMO en aproximadamente 0.1 eV.

Dibenzotiofenos disustituidos

Los dibenzotiofenos disustituidos muestran un comportamiento referente a la basicidad de la siguiente manera: DBT < 4,6DMDBT < 3,6DMDBT < 1,2DMDBT < 1,6DMDBT < 1,3DMDBT < 1,7DMDBT < 2,4DMDBT < 3,4DMDBT < 1,4DMDBT < 1,8DMDBT < 2,6DMDBT < 1,9DMDBT < 3,7DMDBT < 2,3DMDBT < 2,8DMDBT < 2,7DMDBT.

Tabla 17: Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

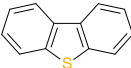
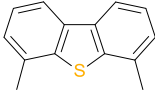
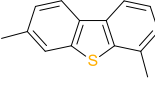
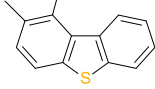
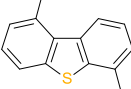
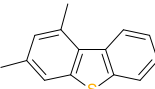
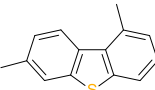
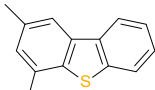
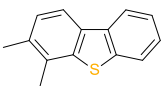
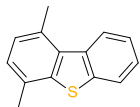
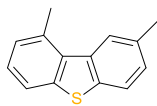
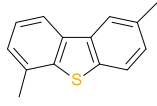
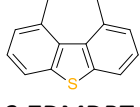
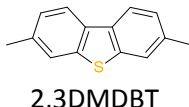
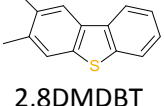
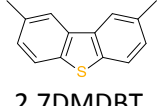
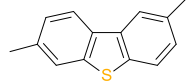
Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
DBT 	197.963	-28.432	189.486	6.093
4,6DMDBT 	201.084	-23.746	193.461	6.085
3,6DMDBT 	201.850	-26.637	193.908	6.087
1,2DMDBT 	201.955	-26.935	193.924	6.086
1,6DMDBT 	202.297	-26.178	194.492	6.095
1,3DMDBT 	201.816	-24.329	194.562	6.091
1,7DMDBT 	201.958	-24.150	194.758	6.092
2,4DMDBT 	202.337	-25.334	194.784	6.083

Tabla 18 (cont.): Propiedades termodinámicas calculadas y carga sobre el azufre

Compuesto	AP = $-\Delta_r H^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ(298)$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Bas = $-\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal mol ⁻¹)	Carga sobre el azufre
3,4DMDBT 	202.361	-25.332	194.809	6.104
1,4DMDBT 	201.220	-21.390	194.843	6.095
1,8DMDBT 	202.235	-24.275	194.997	6.087
2,6DMDBT 	202.357	-23.746	195.277	6.084
1,9DMDBT 	202.304	-23.159	195.483	6.101
3,7DMDBT 	202.858	-24.705	195.492	6.085
2,3DMDBT 	202.87	-23.893	195.683	6.084
2,8DMDBT 	203.519	-24.207	196.302	6.079
2,7DMDBT 	203.038	-21.995	196.480	6.082

La tabla 19 muestra que todos los compuestos tienen mayor basicidad que el DBT. Si además del sustituyente en cualquier posición se agrega un segundo metilo en la posición 2, se generan los compuestos con mayor valor de basicidad dentro de su grupo. Por ejemplo aquellos con sustituyente en 3, se ordenan por basicidad de la siguiente forma 3,6DMDBT < 1,3DMDBT < (1,7 DMDBT = 3,9 DMDBT) < 3,4DMDBT < 3,7DMDBT < 2,3DMDBT < (2,7 DMDBT = 3,8DMDBT), la Tabla 19 condensa esta observación

ordenando los compuestos de menor a mayor basicidad. Note que hemos usado las posiciones de sustitución equivalentes para identificar aquellos compuestos que son iguales pero que por nomenclatura podrían parecer distintos, según la Tabla 19.

Tabla 19

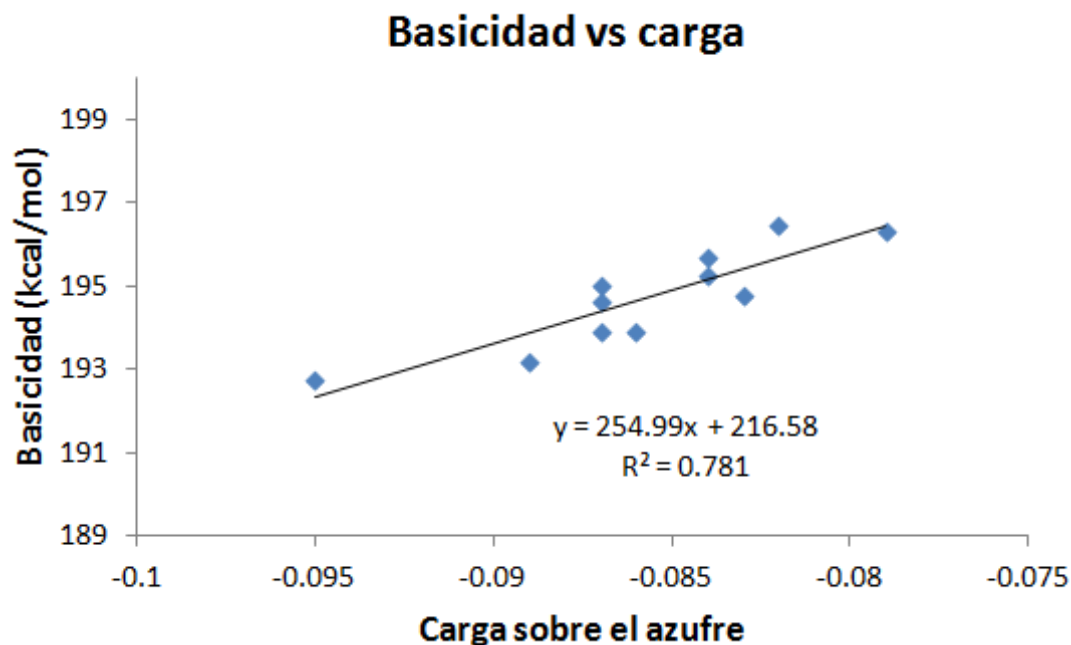
Sustitución en 1	Sustitución en 3	Sustitución en 4
1,2 DMDBT=8,9DMDBT	3,6 DMDBT=4,7 DMDBT	4,6 DMDBT
1,6 DMDBT 4,9DMDBT	1,3 DMDBT=7,9 DMDBT	3,6 DMDBT=4,7 DMDBT
1,3 DMDBT=7,9DMDBT	1,7 DMDBT=3,9 DMDBT	1,6 DMDBT=4,9 DMDBT
1,7 DMDBT=3,9DMDBT	3,4 DMDBT=6,7 DMDBT	2,4 DMDBT=6,8 DMDBT
1,4 DMDBT=6,9DMDBT	3,7 DMDBT	3,4 DMDBT=6,7 DMDBT
1,8 DMDBT=2,9DMDBT	2,3 DMDBT=7,8 DMDBT	1,4 DMDBT=6,9 DMDBT
1,9 DMDBT	2,7 DMDBT=3,8 DMDBT	2,6 DMDBT=4,8 DMDBT

Consideremos ahora lo siguiente, agrupamos los compuestos que tienen una posición de sustitución común (por ejemplo 1) y comparamos aquel con el segundo sustituyente en el mismo anillo (por ejemplo 1,2 DMDBT) con el que presenta el segundo sustituyente en la posición simétrica pero del segundo anillo (1,8 DMDBT). Encontramos que si los dos sustituyentes están en el mismo anillo, en general, la basicidad de dicho compuesto será menor que cuando los sustituyentes estén en anillos distintos: 1,2 DMDBT < 1,8 DMDBT, 1,3 DMDBT < 1,7 DMDBT, 2,3 DMDBT < 2,7 DMDBT y 2,4 DMDBT < 2,6 DMDBT. Esta regla se rompe para el caso de los compuestos 1,4 DMDBT (comparado con 1,6 DMDBT) y 3,4 DMDBT (comparado con 3,6 DMDBT).

Solo 4 compuestos presentan mayor carga sobre el azufre que el DBT y se puede observar en el siguiente ordenamiento: 2,8DMDBT < 2,7DMDBT < 2,4DMDBT < 2,6DMDBT < 2,3DMDBT < 4,6DMDBT < 3,7DMDBT < 1,2DMDBT < 3,6DMDBT < 1,8DMDBT < 1,3DMDBT < 1,7DMDBT < DBT < 1,6DMDBT < 1,4DMDBT < 1,9DMDBT < 3,4DMDBT

En la grafica 4 se muestran la relación entre la basicidad y la carga con un coeficiente de correlación de 0.739 para los siguientes compuestos: 1,2DMDBT, 1,8DMDBT=2,9DMDBT, 2,3DMDBT, 2,4DMDBT, 2,6DMDBT, 2,7DMDBT, 2,8DMDBT, 2MDBT, DBT.

Grafica 4: Correlación entre la basicidad de benzotiofenos mono y disustituidos con la carga sobre el átomo de azufre



Comportamiento HOMO/LUMO

Cuando se grafica la basicidad con la energía de HOMO de los mono y los disustituidos de los dibenzotiofenos se encuentra un coeficiente de correlación de 0.919, sin embargo en esta relación no se encuentran los siguientes compuestos: 1,2DMDBT, 2MDBT, 3,7DMDBT y el 2,7DMDBT (grafica 5), cuando se incluyen la R^2 toma el valor de 0.6842.

El coeficiente de correlación para los siguientes compuestos: 1,2DMDBT 1,8DMDBT, 2,3DMDBT, 2,4DMDBT, 2,6DMDBT, 2,7DMDBT, 2,8DMDBT, 2MDBT y DBT cuando se grafica la basicidad con el GAP $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ tiene un valor de 0.657.

Grafica 5 Correlación entre la basicidad y la energía HOMO

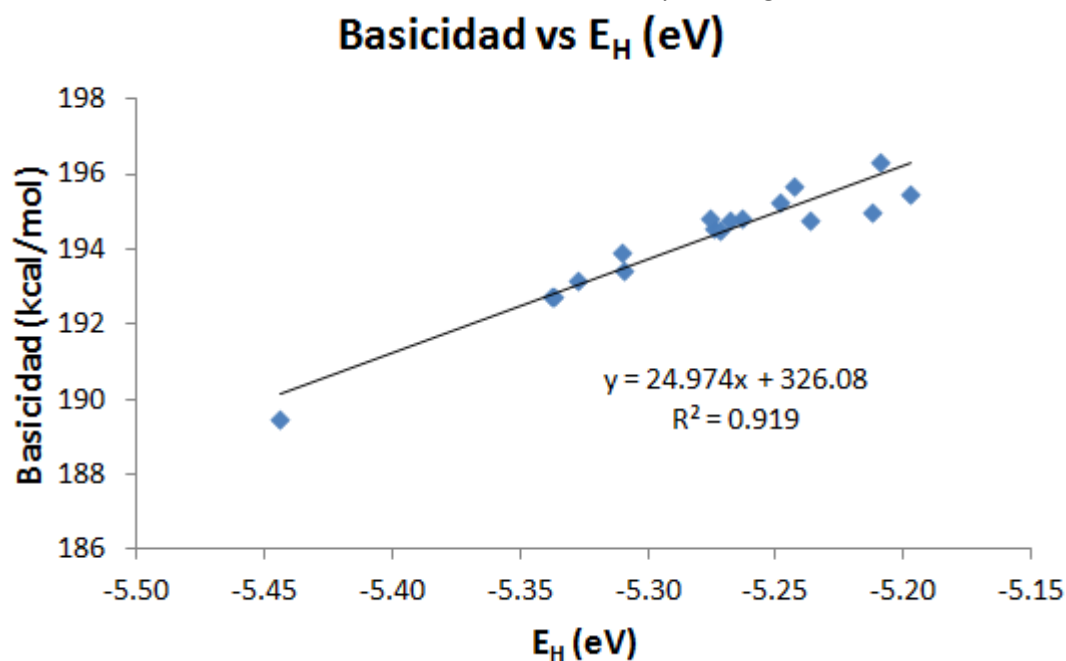
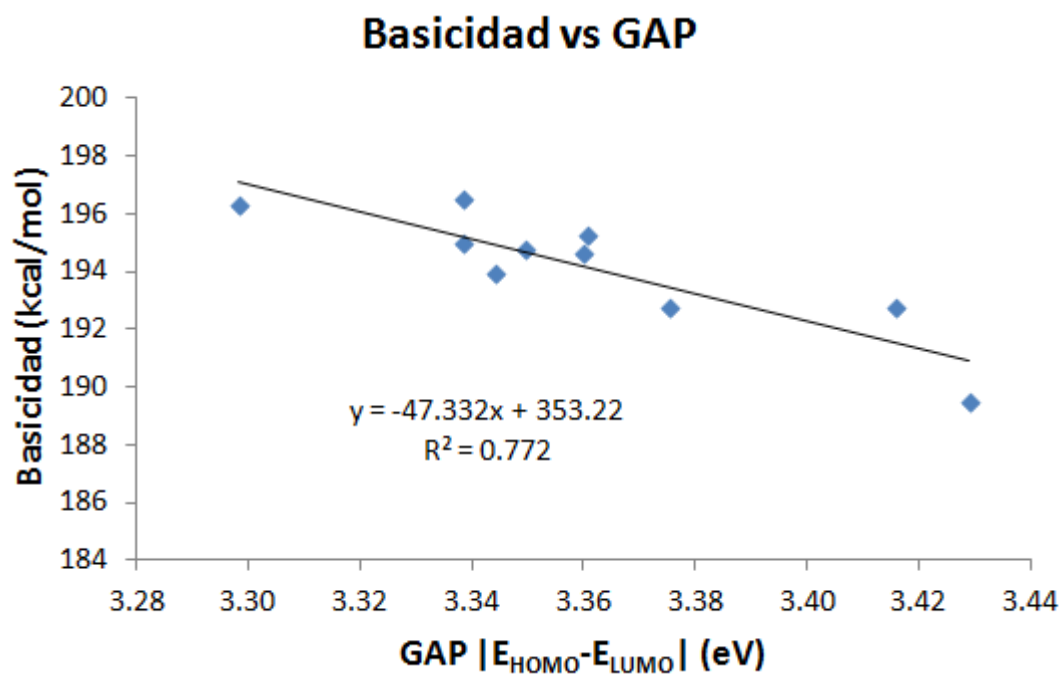
Grafica 6 correlación entre la basicidad y el GAP $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$ 

Tabla 20 Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

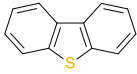
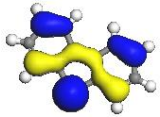
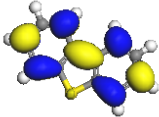
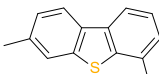
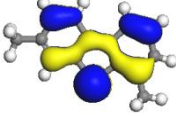

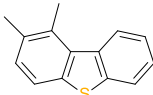
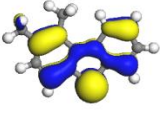
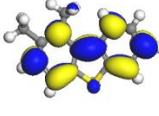
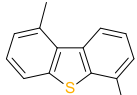
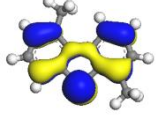
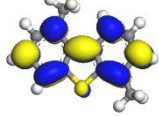
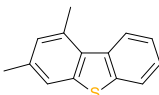
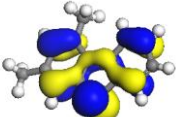
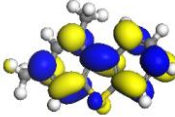
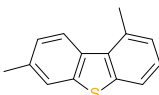
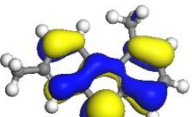
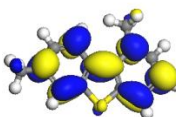
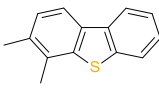
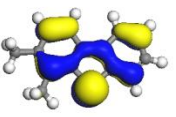
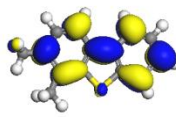
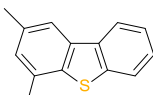
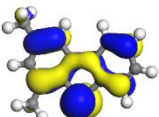
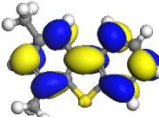
Compuesto Bas=- $\Delta_r G^\circ$ (298) (kcal/mol)	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
DBT  189.486	 -5.444	 -2.015	3.430
3,6DMDBT  193.908	 -5.310	 -1.822	3.489
1,2DMDBT  193.924	 -5.211	 -1.867	3.344
1,6DMDBT  194.492	 -5.272	 -1.843	3.429
1,3DMDBT  194.562	 -5.274	 -1.820	3.454
1,7DMDBT  194.758	 -5.268	 -1.846	3.422
3,4DMDBT  194.809	 -5.276	 -1.849	3.350
2,4DMDBT  194.843	 -5.237	 -1.887	3.427

Tabla 20 (Cont.) Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

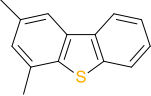
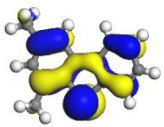
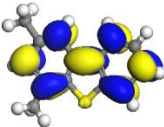
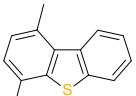
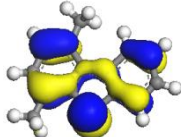
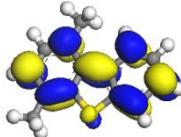
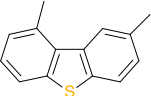
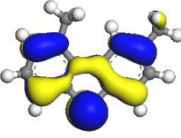
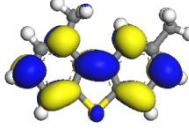
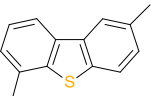
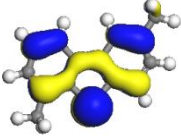
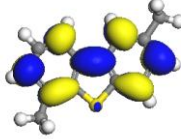
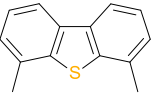
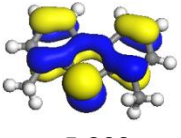
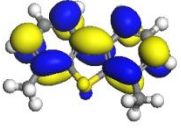
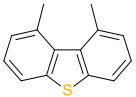
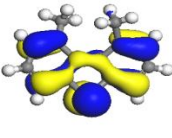

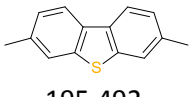
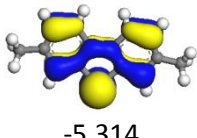
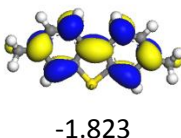
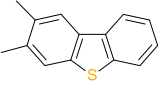
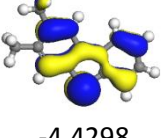
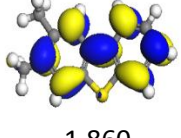
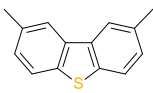
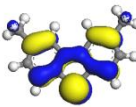
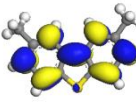
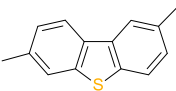
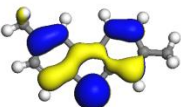
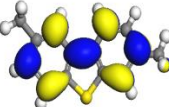
Compuesto Bas=- $\Delta_r G^\circ(298)$ (kcal/mol)	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
2,4DMDBT  194.843	 -5.237	 -1.887	3.427
1,4DMDBT  194.843	 -5.264	 -1.844	3.420
1,8DMDBT  194.997	 -5.212	 -1.874	3.339
2,6DMDBT  195.277	 -5.250	 -1.888	3.361
4,6DMDBT  195.277	 -5.309	 -1.844	3.465
1,9DMDBT  195.483	 -5.197	 -1.940	3.258
3,7DMDBT  195.492	 -5.314	 -1.823	3.489
2,3DMDBT  195.683	 -4.4298	 -1.860	2.697

Tabla 20(Cont.) Energía de los Orbitales frontera y $|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$, valores en eV

Compuesto Bas=- $\Delta_r G^\circ$ (298) (kcal/mol)	No Protonado		GAP
	HOMO	LUMO	
 2,8DMDBT 196.302	 -5.209	 -1.911	3.298
 2,7DMDBT 196.480	 -5.243	 -1.905	3.339

Correlaciones generales

Una vez que hemos analizado las familias de compuestos, vale la pena explorar la posibilidad de correlaciones que incluyan miembros de varias familias para tratar de ubicar que posiciones son determinantes en la modificación de alguna de las propiedades.

La tabla 21 muestra todos los compuestos estudiados para después tratar de encontrar correlaciones que existen entre ellos. Es importante señalar que encontrar una correlación entre dos propiedades para todos los compuestos es un criterio bastante difícil de cumplir, debido a la diversidad de los sistemas, que apunta a la ausencia de correlaciones lineales simples. En consecuencia, presentaremos las correlaciones por familias de compuestos que encontramos, considerando el criterio de $R^2 > 0.90$ para determinar si existe tal correlación.

Tabla 21

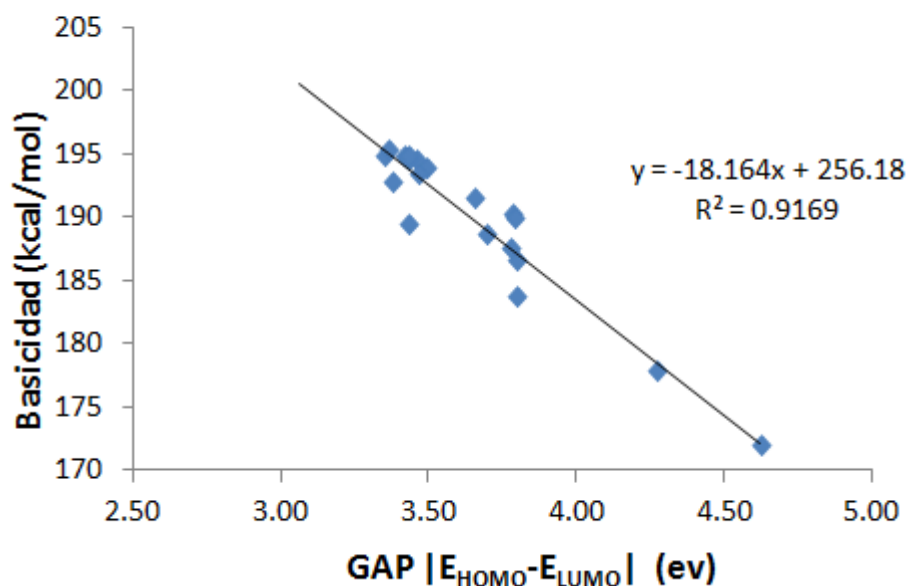
Compuesto	Basicidad (kcal/mol)	Orden de enlace (mayer)	Energía HOMO (eV)	Carga (ESP)	Constante de velocidad (h^{-1})	GAP $ E_{HOMO} - E_{LUMO} $ (eV)
1,2DMDBT	193.924	0.927	-5.211	6.086		3.344
1,3DMDBT	194.562	0.929	-5.274	6.091		3.454
1,4DMDBT	194.843	0.928	-5.264	6.095	0.75	3.420
1,6DMDBT	194.492	0.928	-5.272	6.095		3.428
1,7DMDBT	194.758	0.929	-5.268	6.092		3.422
1,8DMDBT	194.997	0.926	-5.212	6.087		3.338
1,9DMDBT	195.483	0.927	-5.197	6.101		3.258
1MDBT	192.74	0.929	-5.338	6.095		3.416
2,3DMBT	191.599	0.923	-5.194	6.074		3.654
2,3DMDBT	195.683	0.928	-5.243	6.084		2.697
2,4DMBT	188.67	0.926	-5.263	6.087		3.696
2,4DMDBT	194.784	0.927	-5.237	6.083	0.89	3.350
2,5DMBT	190.191	0.922	-5.316	6.084		3.782
2,6DMBT	190.007	0.925	-5.260	6.089		3.790
2,6DMDBT	195.277	0.93	-5.249	6.084	0.9	3.361
2,7DMBT	187.568	0.923	-5.298	6.084		3.775
2,7DMDBT	196.48	0.928	-5.243	6.082		3.338
2,8DMDBT	196.302	0.925	-5.209	6.094		3.298
2MBT	186.54	0.925	-5.386	6.094	31	3.797
2MDBT	194.617	0.927	-5.323	6.015	4.79	3.360
2MT	177.883	0.915	-5.607	6.015		3.797
3,4DMBT	184.371	0.919	-5.167	6.004		3.522
3,4DMDBT	194.809	0.93	-5.276	6.104	0.76	3.427
3,5_DMBT	189.912	0.919	-5.264	6.008		3.694
3,6DMBT	190.439	0.921	-5.237	6.011		3.727
3,6DMDBT	193.908	0.928	-5.310	6.087	0.89	3.489
3,7DMBT	188.942	0.921	-5.262	6.005		3.697

Tabla 21 continuación

Compuesto	Basicidad (kcal/mol)	Orden de enlace (mayer)	Energía HOMO (eV)	Carga (ESP)	Constante de velocidad (h ⁻¹)	GAP E _{HOMO} -E _{LUMO} (eV)
3,7DMDBT	195.492	0.929	-5.314	6.085	4.69	3.489
3MBT	188.523	0.922	-5.343	6.018	15	3.705
3MDBT	193.185	0.929	-5.327	6.089	4.23	3.064
3MT	178.435	0.912	-5.740	5.95		4.577
4,5DMBT	189.362	0.921	-5.252	6.011		3.677
4,6DMBT	188.504	0.924	-5.272	6.008		3.646
4,6DMDBT	193.461	0.926	-5.309	6.085	0.33	3.465
4,7DMBT	187.285	0.922	-5.272	6.008		3.646
4MBT	185.043	0.924	-5.379	6.022		3.692
4MDBT	192.75	0.93	-5.337	6.123	0.88	3.376
5,6DMBT	187.1	0.922	-5.304	6.017		3.768
5,7DMBT	187.574	0.92	-5.324	6.007		3.742
5MBT	186.594	0.92	-5.421	6.021		3.773
6,7DMBT	189.953	0.921	-5.238	-0.024		3.682
6MBT	188.742	0.923	-5.387	-0.029		3.792
7MBT	185.717	0.922	-5.407	-0.021		3.762
BT	183.714	0.923	-5.511	-0.036	84	3.794
DBT	189.486	0.93	-5.444	-0.093	3.84	3.429
T	172.014	0.912	-5.937	5.95		4.623

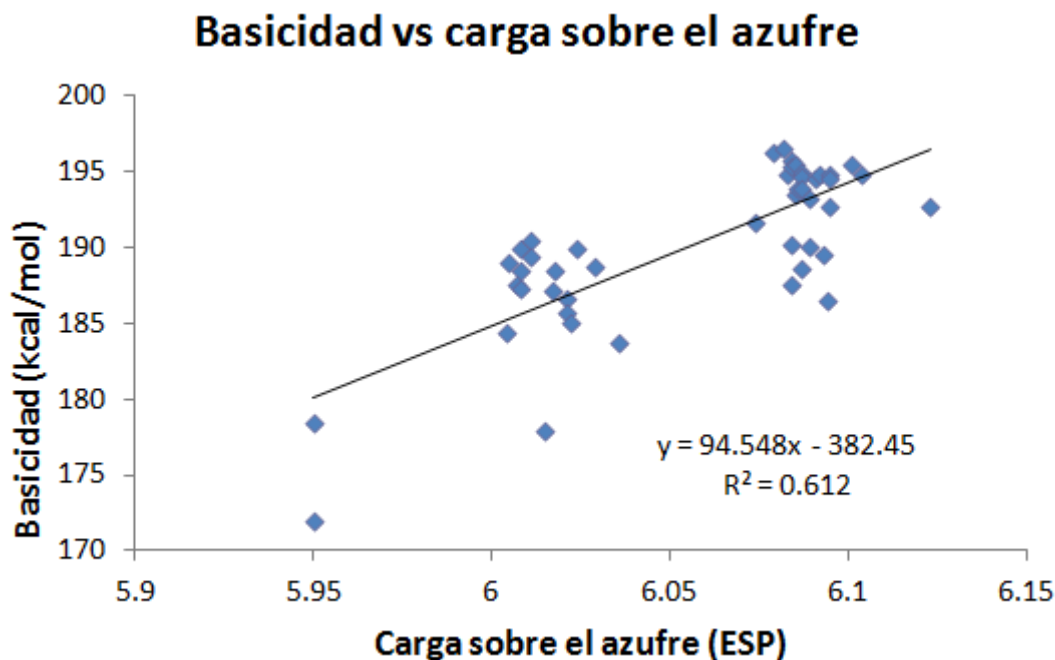
 Grafica 7 Correlación de la basicidad con el |E_{HOMO}-E_{LUMO}| de 18 compuestos en este estudio.

Basicidad vs GAP



La primera correlación que encontramos (grafica 7) es para la Basicidad calculada con el $\text{Gap}|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$, que como sabemos es indicativo de la reactividad de la molécula, el coeficiente de correlación es de 0.91 cuando se incluyen los compuestos sin sustituyentes (T, B Ty DBT) junto con todos los compuestos con sustituyentes en la posición 2 para tiofenos (2MT) y benzotiofenos (2MBT, 2,3DMBT, 2,4DMBT, 2,5DMBT, 2,6DMBT y 2,7DMBT) y en las posiciones 4 o 6 (o ambas) para los compuestos derivados del dibenzotiofeno (4MDBT, 1,4DMDBT, 1,6DMDBT, 4,6DMDBT, 2,4DMDBT, 3,4DMDBT, 3,6DMDBT, 2,6DMDBT), estos suman 18 de los 46 compuestos estudiados. Este resultado indica que para los 18 compuestos mencionados, a mayor basicidad menor gap, es decir mayor reactividad para la captura de un protón por parte del azufre en la molécula. En caso de incluir todos los compuestos estudiados (46) el coeficiente de correlacion al cuadrado disminuye hasta 0.768 y los compuestos que causan esta pérdida de correlación son aquellos con sustituyente en 3 para T y DBT y las posiciones 3, 4, 5 y 6 para el BT.

Grafica 9 División de los compuestos estudiados debido a sus valores en la carga



La grafica 9 muestra que los compuestos se dividen en tres grupos de manera muy marcada, en la tabla 22 se muestran dichos grupos.

Tabla 22

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
3MT	BT	4MDBT
T	6MBT	3,4DMDBT
	6,7DMBT	1,9DMDBT
	4MBT	1,4DMDBT
	5MBT	1,6DMDBT
	7MBT	1MDBT
	3MBT	2MBT
	5,6DMBT	DBT
	2MT	1,7DMDBT
	3,6DMBT	1,3DMDBT
	4,5DMBT	2,6DMBT
	3,5DMBT	3MDBT
	4,6DMBT	1,8DMDBT
	4,7DMBT	2,4DMBT
	5,7DMBT	2MDBT
	3,7DMBT	3,6DMDBT
	3,4DMBT	1,2DMDBT
		3,7DMDBT
		4,6DMDBT
		2,3DMDBT
		2,5DMBT
		2,3DMBT

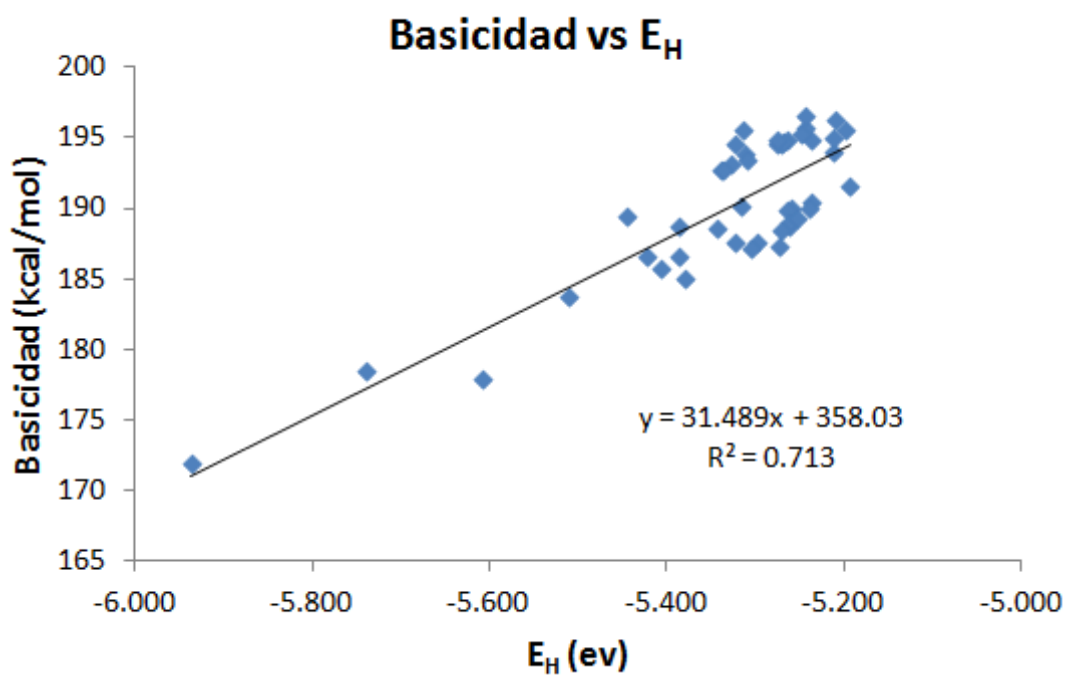
El grupo 1, que incluye al tiofeno y metil tiofeno corresponden a las especies donde el azufre tiene carga positiva en la molécula.

El grupo 2 contiene los compuestos donde se observa una transferencia moderada de carga hacia el azufre (<0.04 electrones); en todos los casos los sustituyentes están alejados del azufre, es decir no son primeros vecinos del azufre, excepto el 2MT. No obstante el 2MT presenta la tendencia correcta cuando se compara con los de su familia, esto es, es el que presenta mayor transferencia de carga hacia el azufre.

El grupo 3 contiene todos los compuestos donde la transferencia de carga es importante (>0.07 electrones) hacia el azufre. Destacan todos los compuestos con un grupo metilo en posición 2 para los derivados del BT y en posición 2 o 4 para los DBT.

Si queremos correlacionar todos los valores de la basicidad con la energía del HOMO (gráfica 11) encontramos una tendencia aparentemente lineal con un coeficiente de correlación cuadrada de 0.629, pero si quitamos el punto que corresponde al 3,4DMBT, la R^2 tiene un valor de 0.713 como se muestra en la grafica 11.

Gráfica 11 Correlación de la basicidad con energía HOMO de todos los compuestos de la tabla 21



Correlación de los resultados obtenidos con datos experimentales

Las mediciones experimentales sobre la cinética de reacción del proceso HDS no están estandarizadas y por tanto es complicado encontrar valores comparables entre diferentes experimentos [56]. Este hecho dificulta encontrar correlaciones entre los resultados teóricos y el comportamiento de los T, BT y DBT sustituidos. Los compuestos a los que se les encontró constante de reacción experimental fueron el T, 2MBT, 3MBT, DBT, 2MDBT, 3MDBT, 4MDBT, 3,7DMDBT, 14DMDBT, 34DMDBT, 36DMDBT, 24DMDBT, 26DMDBT y el 46DMDBT.

A los compuestos que se les encontró constantes experimentales, se dividieron en tres grupos de modo que sus constantes de reacción tuvieran el mismo orden de magnitud.

Tabla 23

Grupo 1	Constante de velocidad (h^{-1})	Grupo 2	Constante de velocidad (h^{-1})	Grupo 3	Constante de velocidad (h^{-1})
BT	84	DBT	3.84	4MDBT	0.88
2MBT	31	2MDBT	4.79	1,4DMDBT	0.75
3MBT	15	3MDBT	4.23	3,4DMDBT	0.76
		3,7DMDBT	4.69	3,6DMDBT	0.89
				2,4DMDBT	0.89
				2,6DMDBT	0.9
				4,6DMDBT	0.33

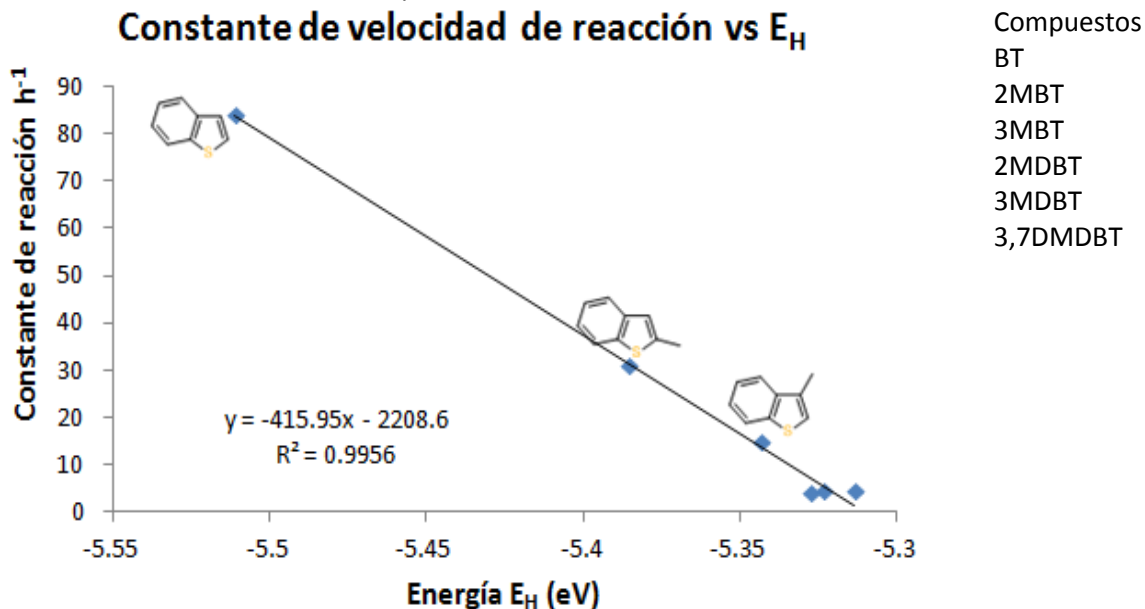
En la tabla 23 se observa que el cambio en la velocidad de reacción de un grupo a otro es en un orden de magnitud. El primer grupo incluye benzotiofenos, mientras que el segundo y el tercero incluyen dibenzotiofenos. En el grupo 1 el benzotiofeno tiene mayor constante de velocidad que los monosustituidos. En el grupo 2 curiosamente el dato reportado para DBT indica que se descompone mas lentamente que los DBT sustituidos.

Respecto a los monometilados del DBT, el 4MDBT aparece en el grupo 3 es decir la posición 4 disminuye considerablemente la velocidad de reacción. De los disustituidos, todos presentan sustitución en 4 (o 6 por simetria de la molecula) y sus constantes de velocidad son las menores de las reportadas.

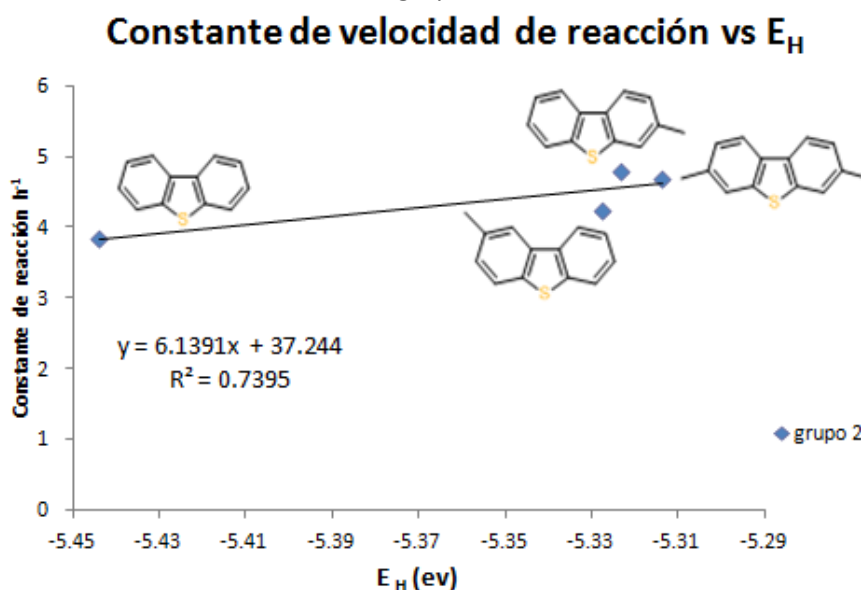
Una excelente correlación se obtiene cuando se grafica la constante de reacción con la energía del HOMO para los tres grupos (graficas 23,24 y 25), esto podría indicar que efectivamente el primer paso que es la adsorción de la molécula sobre la superficie del catalizador está dominado por la energía

del HOMO puesto que dicha adsorción implica la transferencia de electrones desde la molécula azufrada hacia el sitio activo en el catalizador.

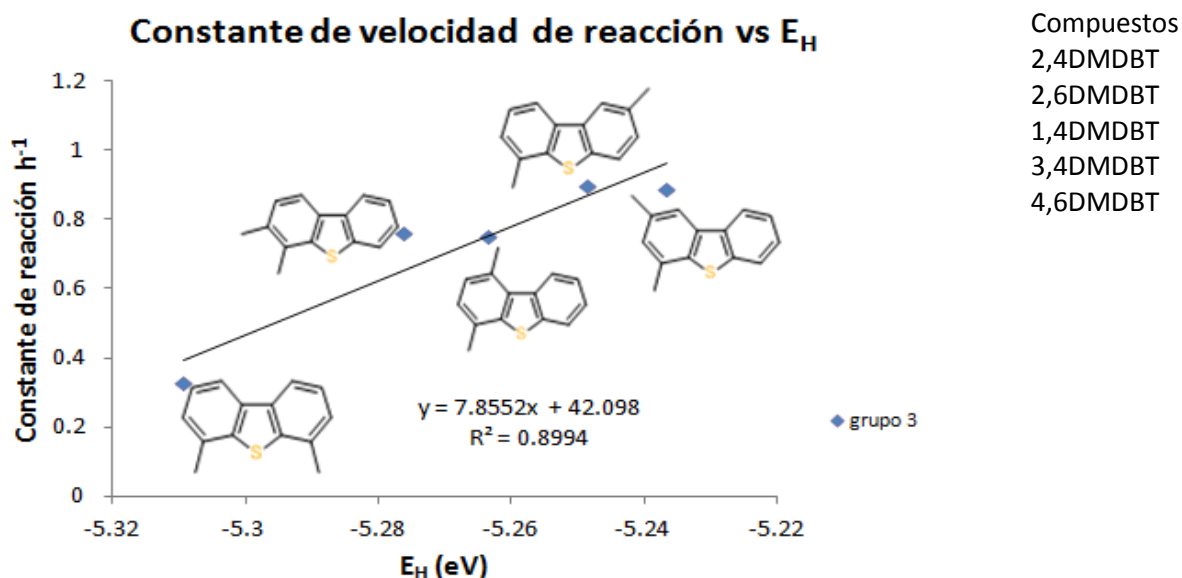
Grafica 23 correlación de la constante de velocidad con la energía HOMO de los compuestos que se muestran a la derecha



Grafica 24 Correlación de la constante de velocidad de reacción con la energía HOMO para el grupo 2

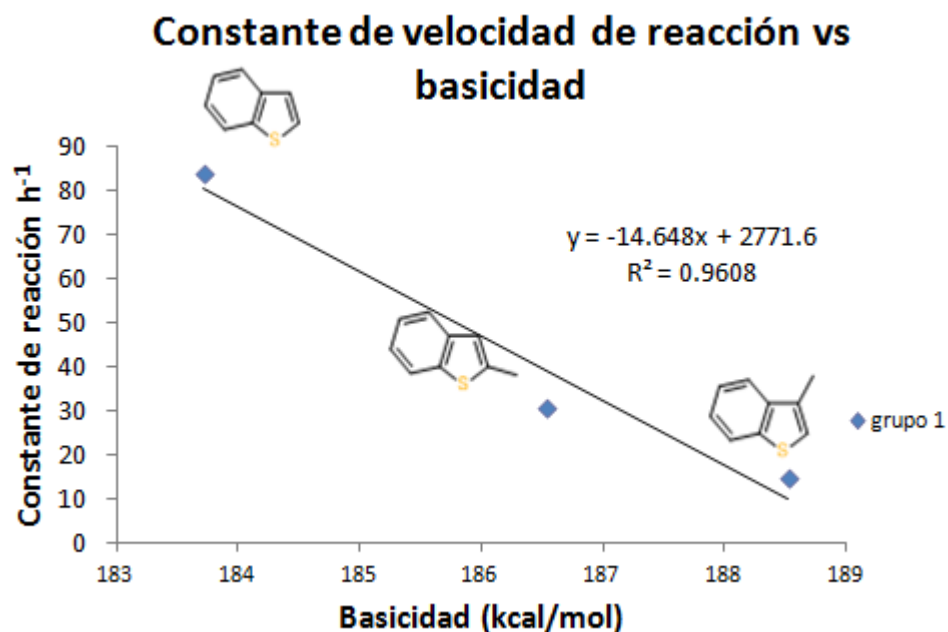


Grafica 25 correlación de la constante de la velocidad con la energía HOMO de los compuestos que se muestran a la derecha



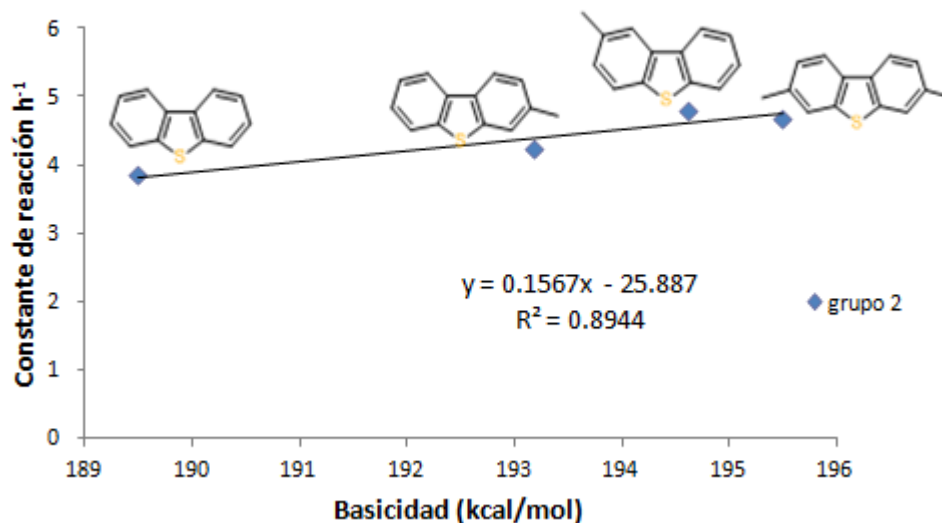
Otra correlación importante que encontramos se presenta cuando graficamos la velocidad de reacción contra la basicidad de la molécula (graficas 26,27 y28). Recordemos que la basicidad podría servir como un parámetro para cuantificar la energía de adsorción sobre la superficie del catalizador. Esto es, el catalizador funciona como ácido de Lewis y la molécula a hidrodesulfurar es la base de Lewis.

Grafica 26 Correlación de la constante de velocidad con la basicidad de los benzotiofenos monosustituídos

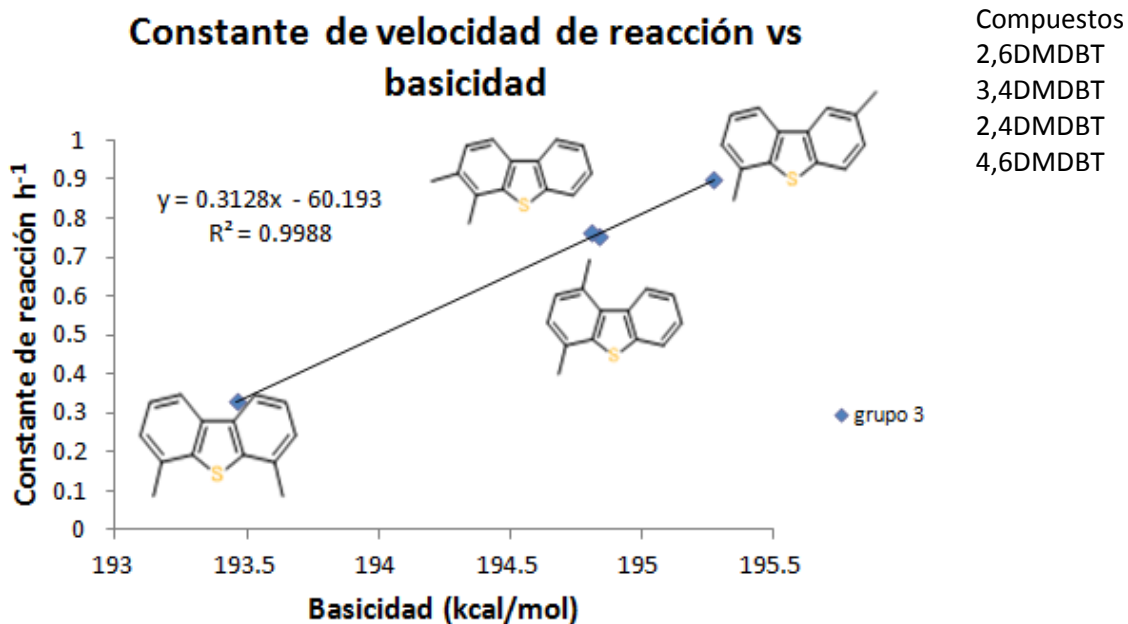


Grafica 27 correlación de la constante de velocidad de reacción con la basicidad para el grupo 2

Constante de velocidad de reacción vs basicidad



Grafica 28 Correlación entre la constante de velocidad de reacción con la basicidad de los compuestos que se muestran a la derecha



“Trataría de olvidar cómo he resuelto un problema. Así cada vez que surgiera el problema podría resolverlo de una manera distinta, no lo haría pensando cómo lo había resuelto antes”. Richard Phillips Feynman [58]

6. CONCLUSIONES

- Se realizaron cálculos de estructura electrónica, en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, de 46 moléculas que son mono y dimetil derivados del tiofeno, benzotiofenos y dibenzotiofenos, compuestos azufrados presentes en el petróleo.
- Se calcularon los valores de la energía del HOMO, carga sobre el azufre, GAP HOMO-LUMO y orden de enlace azufre-hidrogeno (mayer) para las 46 moléculas neutras y sus correspondientes compuestos protonados en el azufre.
- Se calculo la afinidad protónica y la basicidad de las 46 moléculas bajo estudio.
- La investigación sobre la correlación de la basicidad con las propiedades derivadas de la estructura electrónica indica que las propiedades termodinámicas muestran correlaciones lineales moderadas ($R^2 \sim 0.7$).
- Encontramos que la basicidad correlaciona con la energía del orbital HOMO, indicando que los electrones de ese orbital están disponibles para el paso de adsorción de la molécula sobre la superficie del catalizador.
- La basicidad también correlaciona de forma aceptable con la reactividad intrínseca de la especie molecular, es decir con el Gap (HOMO-LUMO), las moléculas más reactivas son aquellas que presentan menores valores para el Gap.
- El comportamiento de la basicidad en términos de la carga sobre el átomo de azufre permite la identificación de una familia de compuestos caracterizados por tener un sustituyente en la posición 2 (vecino inmediato al azufre) donde se observa que el azufre incrementa su carga por efecto inductivo.
- Respecto de las correlaciones entre la basicidad y los parámetros cinéticos de reacción, encontramos que la velocidad de reacción aumenta con la energía del HOMO para los compuestos monosustituídos, sin embargo esta tendencia se invierte para los disustituídos, que son más refractarios al proceso HDS.
- Para los compuestos dibenzotiofénicos, mono y disustituídos, la velocidad de reacción se incrementa con la basicidad. Para los derivados del tiofeno el comportamiento es inverso.

“La energía disponible es el objeto principal en juego en la lucha por la existencia y la evolución del mundo” . Ludwing Boltzmann [59]

7. APÉNDICE I

7.1 FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA ESTADÍSTICA

En el contexto presente termodinámica estadística significa incluir el método usado para convertir energía molecular en propiedades macroscópicas especialmente entalpías, entropías y capacidades caloríficas. Los niveles de energía molecular surgen del movimiento de traslación, rotación, vibración de las moléculas y de la excitación electrónica. Esta información puede ser obtenida a través de cálculos o con la espectroscopia de la molécula de interés. [60]

Los cálculos con termodinámica estadística también son necesarios para obtener propiedades que sean funciones de la temperatura. Todas las correcciones están basadas en la espectroscopia molecular en donde hay una dependencia con la temperatura implícita en la función de partición molecular Q .

Movimientos moleculares

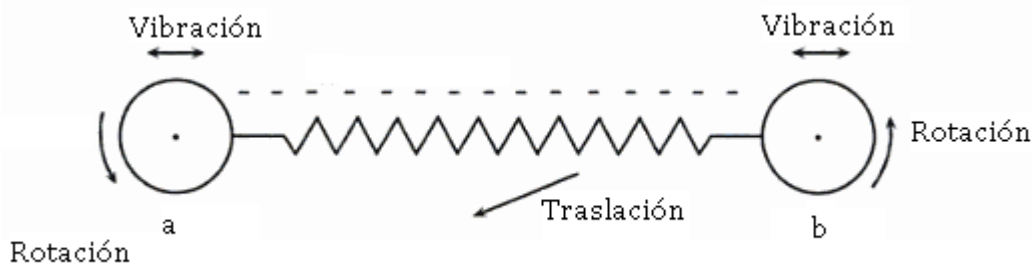
Los distintos tipos de movimientos que puede poseer una molécula se suelen describir en función de los movimientos de las partes que la componen, es decir, de los átomos individuales que componen la molécula.

- Cada átomo puede moverse en cualquier dirección, pudiendo describirse el movimiento con tres coordenadas. Entonces se dice que cada átomo tiene tres grados de libertad.
- Dado que se requiere 3 coordenadas para describir a cada átomo, entonces necesitamos de $3n$ coordenadas para describir una molécula que tenga n átomos.

Sin embargo, el movimiento de una molécula es el resultado del movimiento colectivo de los átomos individuales. Para entenderlo consideramos las combinaciones de los átomos.

Así; por ejemplo, las moléculas diatómicas, hechas de dos átomos, se puede describir sus movimientos como se muestra en la figura 12, cuando el número de átomos que forman una molécula es mayor o igual a tres, el ordenamiento molecular cambia según como estén unidos entre sí. Un cambio en la disposición da lugar a un cambio en el movimiento y por ende la libertad de movimiento se modifica también los valores de la libertad de movimiento están determinados por la configuración molecular.

Figura 12 Diagrama esquemático del movimiento traslacional, rotacional y vibracional de los átomos en una molécula diatómica [61]



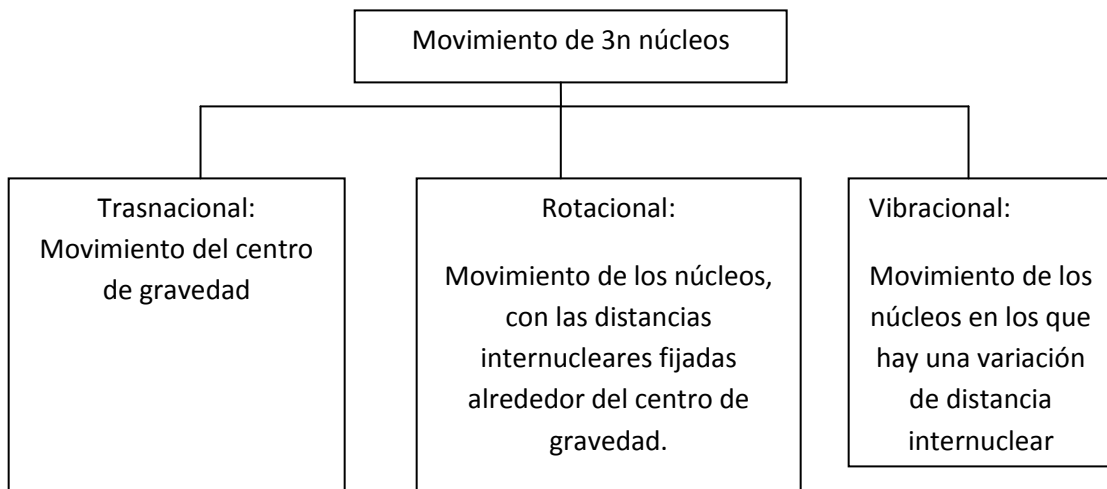
- a) Movimiento traslacional: Es el movimiento del centro de masa de la molécula, es decir, todos los átomos moviéndose en la misma dirección.

Por ejemplo, supongamos que todos los átomos de la molécula se mueven simultáneamente en la dirección x . El centro de gravedad del sistema molecular se mueve también en la dirección x . Entonces se dice que la molécula tiene un movimiento de traslación a lo largo del x . Para describir este movimiento se usan las 3 coordenadas del centro de masa. Quitamos 3 grados de libertad, quedan $3n-3$ [62].

- b) Movimiento rotacional: Es el movimiento de los átomos cuando el centro de masa está fijo de manera que el sistema da vueltas alrededor de un eje que pasa por el centro de masa. Las moléculas lineales, tienen dos componentes de rotación perpendiculares al eje internuclear. Y las moléculas no lineales tres.

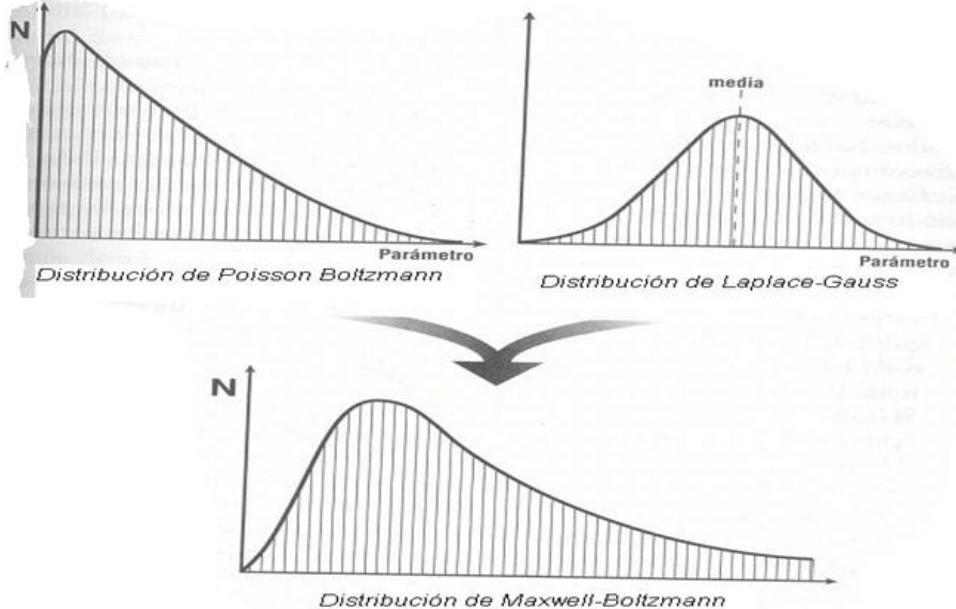
- c) Movimiento vibracional: Movimiento que resulta del cambio en la separación internuclear. Todos los grados de libertad restantes $3n-6$ y $3n-5$ [63].

ESQUEMA A.1.1



En un gas determinado existen un número mayor de moléculas dotadas de una energía débil que de una gran energía. La distribución que representa el fenómeno anterior lleva el nombre de Boltzmann. (Figura 13). Sin embargo se puede combinar la distribución de Boltzmann con la de Laplace –Gauss y al multiplicarlas (dato a dato) se obtiene otra distribución asimétrica llamada Maxwell –Boltzmann.

Figura 13 Construcción de la distribución de Maxwell-Boltzmann



Un gas perfecto no sometido a campo alguno de fuerza y externo, cumple con la estadística de Maxwell-Boltzmann adaptada a las limitaciones impuestas por el principio de identidad de la mecánica cuántica, es decir, este gas cumple con la condición: [64]

$$\frac{N}{q_{tr}^3} = \frac{N h^3}{(2\pi K_B T)^{3/2} V} = \frac{\Lambda^3 N}{V} \ll 1, \quad \text{Ecuación A.1.1}$$

Excepto para moléculas ligeras a densidades apreciables y temperaturas muy bajas la condición anterior se cumple con facilidad. Como ejemplos de sistemas donde no podemos utilizar la distribución de Maxwell-Boltzmann, se puede citar el gas de electrones (masa muy pequeña), el helio líquido (temperatura baja), estrellas de neutrones (densidades muy altas) [65] En donde, N es el número de moléculas del gas, q_{tr} es la función de partición traslacional semiclásica de cada uno de los tres grados de libertad de cada molécula de gas, h es la constante de Planck, m es la masa de cada molécula del gas, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del gas, y V es el volumen del gas y Λ es la longitud de onda de Broglie térmica. Esto se puede observar en la ecuación A.1.2.

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi K_B T}} \quad \text{Ecuación A.1.2}$$

Es decir, es una longitud del orden de magnitud de la longitud de onda de Broglie h/mv (donde v =velocidad de una partícula con una energía cinética del orden de $K_B T$).

En un gas, el espaciamiento promedio entre partículas es aproximadamente de:

$$((V/N)^{1/3}) \quad \text{Ecuación A.1.3}$$

Cuando las moléculas adyacentes estén relativamente alejadas respecto a longitud de onda “térmica” de Broglie, no se presentarán efectos cuánticos (que requieren el empleo de las estadísticas de bose-Einstein o Fermi-Dirac).

Función de partición

En física estadística la función de partición q es un funcional de un sistema en equilibrio. Su principal interés radica en que, una vez conocida la expresión para Q del sistema, de ella se pueden derivar las funciones de estado, como la energía libre, energía interna, entropía, etcétera. En función del ensamble estadístico considerado, colectividad canónica o macrocanónica, la función de partición toma una forma u otra.

Se entiende por ensamble (o colectividad) canónico un conjunto de sistemas que intercambian energía térmica con los alrededores, pero no materia. Su temperatura varía, pero su número de partículas es constante. En el equilibrio, el sistema a estudiar se puede considerar que está en contacto con un baño térmico. La función de partición para un sistema es usualmente llamada Q como se muestra en la siguiente ecuación:

$$q(t) = \sum_i \exp(-\varepsilon_i / kT) \quad \text{Ecuación A.1.4}$$

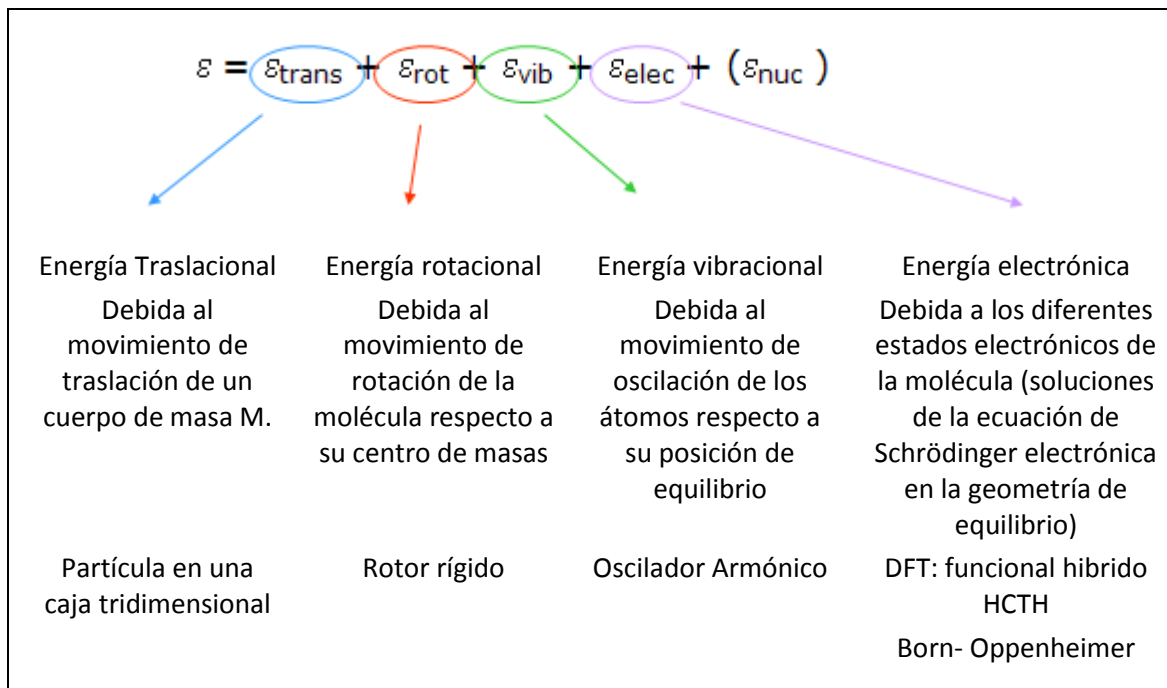
Los niveles de energía molecular ε_i son calculados de la función de partición. La suma se extiende a todos los niveles de energía (algunas veces esta suma es escrita como la única energía, en este caso un nivel degenerado g_i debe ser incluido en la suma). Sin embargo para muy altas temperaturas en donde las moléculas llegan a ser inestables, la extensión de la suma puede ser ambigua. Datos termoquímicos deben ser usados con precaución bajo las siguientes condiciones: los valores (1) pueden depender fuertemente de la energía alta del procedimiento que se adopte y (2) puede desviarse implícitamente del modelo del gas ideal.

Normalmente se elige el nivel más bajo para ser el cero de energía, de modo que no se encuentran niveles a energías negativas. De la ecuación A.1.4 se desprende que las contribuciones más grandes de Q son debido a los niveles más bajos de energía. Viceversa niveles que se encuentran arriba de kT (207 cm^{-1} a temperatura ambiente) solo tienen un efecto mínimo en Q y en sus derivados termodinámicos.

Una serie completa de niveles de energía casi nunca está disponible. Para simplificar el problema, se suele adoptar un modelo en el que la traslación, la rotación, la vibración y la excitación electrónica están desacopladas. En otras palabras se hace la aproximación que los diferentes tipos de movimiento no son afectados los unos con los otros y por lo tanto no están mezclados entre ellos. Esto dirige a fragmentar a q en cuatro factores que corresponden a separar la función de partición para la traslación, la rotación la vibración y la excitación electrónica. Esto se muestra en la siguiente ecuación, donde la dependencia explícita sobre la temperatura ha sido eliminada para simplificar. Otro hecho a resaltar es que de las diferentes contribuciones a la función de partición molecular sólo la traslacional depende del volumen, mientras que todas dependen de la temperatura.

$$q = q_{tras}q_{rot}q_{vib}q_{elec} \quad \text{Ecuación A.1.5}$$

Figura 14 [66]



A continuación se explicara brevemente las aproximaciones del cuadro anterior.

Partícula en una caja tridimensional

La frecuencia de una onda es el inverso del periodo (T) como se muestra en la ecuación A.1.5

$$f = \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación A.1.5}$$

La velocidad (c) de cualquier onda esta dada por la longitud de onda (l) de la siguiente manera:

$$c = \frac{l}{T} \quad \text{Ecuación A.1.6}$$

Una onda estacionaria tiene una amplitud igual a cero al final del nodo entonces la mitad de un numero entero de la longitud de onda debe ser igual a la longitud que existe entre un nodo y otro.

$$L = \frac{1}{2} n l_n \quad \text{Ecuación A.1.7}$$

$$l_n = \frac{2L}{n} \quad \text{Ecuación A.1.8}$$

Donde n es un número entero y l_n es para distinguir la longitud de onda de ondas estacionarias. Como la frecuencia de una onda esta relacionada con la longitud de onda, las ecuaciones anteriores pueden quedar como:

$$f_n = \frac{c}{l_n} \quad \text{Ecuación A.1.9}$$

$$f_n = \frac{nc}{2L} \quad \text{Ecuación A.1.10}$$

El postulado De Broglie dice que los electrones se comportan como ondas cuando la longitud de onda es igual a la constante de Planck dividida entre el ímpetu.

$$l = \frac{h}{p} \quad \text{Ecuación A.1.11}$$

El ímpetu esta dado por el producto de la masa y la velocidad.

$$p = mv \quad \text{Ecuación A.1.12}$$

$$p_n = \frac{h}{l_n} \quad \text{Ecuación A.1.13}$$

$$p_n = \frac{nh}{2L} \quad \text{Ecuación A.1.14}$$

La energía de una partícula en una caja es

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 \quad \text{Ecuación A.1.15}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} \quad \text{Ecuación A.1.16}$$

$$E_n = \frac{h^2n^2}{8L^2m} \quad \text{Ecuación A.1.17}$$

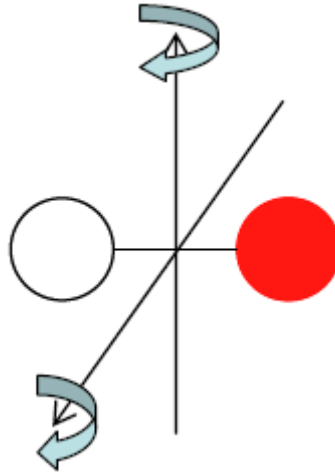
Rotor rígido

El rotor rígido es un sistema formado por dos cuerpos A y B unidos por una barra sin masa de largo R y presenta rotación alrededor de dos ejes, siendo los momentos de inercia iguales como se muestra en la figura 15 [67].

Las moléculas también tienen energía debido al movimiento de rotación. Puesto que las moléculas poseen un momento de inercia se podrá asociar una cierta energía cinética con el movimiento de rotación alrededor del centro de gravedad. Estos movimientos de rotación pueden investigarse a través de la mecánica cuántica, utilizando la ecuación de Schrödinger donde $v=0$, puesto que no hay ninguna fuerza o potencial que impida el movimiento de la molécula libremente (se desprecian las colisiones y las fuerzas intermoleculares de atracción). La solución de este problema requiere utilizar coordenadas angulares o un sistema de coordenadas polares esféricas. La coordenada radial es innecesaria puesto que suponemos que la distancia internuclear permanece constante y de aquí el nombre de rotor rígido [68].

Los dos extremos de una molécula diatómica simétrica son indiscernibles, al igual que dos moléculas monoatómicas de la misma especie en un gas son indiscernibles. Este rasgo conduce a complicaciones de simetría y a la intervención del spin nuclear en un tratamiento estadístico-cuántico de la rotación de estas moléculas. Afortunadamente, como veremos a continuación, es realmente necesario un tratamiento cuántico solamente en el caso de moléculas muy ligeras (p. e. hidrógeno) a temperaturas bajas. Por tanto, el aplazamiento citado no constituye una limitación importante.

Figura 15 Molécula diatómica, que presenta rotación alrededor de dos ejes, siendo los momento de inercia iguales [69]



Estas complicaciones no surgen con moléculas diatómicas asimétricas. Por tanto, se puede empezar el estudio de q_r mecanocuántico para dichas moléculas. En mecánica cuántica, se encuentra que los niveles de energía de un rotor rígido son:

$$E_{rot} = \frac{J(J + 1)h^2}{8\pi^2 I} = BJ(J + 1)h \quad \text{Ecuación A.1.18}$$

Donde I es el momento de inercia alrededor del centro de masa, para una molécula diatómica $I = \mu r_e^2$, B es la constante rotacional determinada por $h/8\pi^2 I$ y J es el número cuántico rotacional y toma valores desde 0,1,2 etc. Cada nivel de rotación tiene una degeneración $\omega_j = 2J+1$ por lo que hay $(2J+1)$ estados en cada nivel. Cuando la temperatura esta al limite de alta temperatura se encuentra que es la función de partición clásica de una partícula de masa reducida μ que se mueve libremente sobre la superficie de una esfera de radio r_e

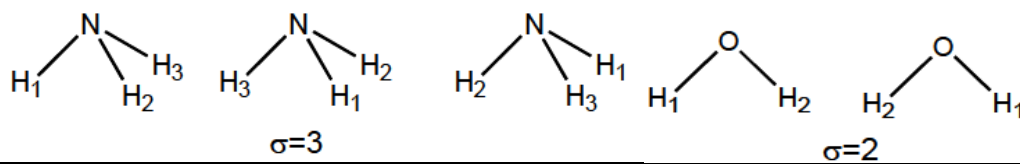
$$q_r = \frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} (4\pi r_e^2) = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad \text{Ecuación A.1.19}$$

Sin embargo debe considerarse la simetría y por lo tanto la ecuación A.1.19 se modifica de la siguiente forma:

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad \text{Ecuación A.1.20}$$

Donde σ es el número de simetría, que es la cantidad de orientaciones indistinguibles que pueden obtenerse con rotaciones menores o iguales a 360° respecto de cualquier eje que pase por el centro de masa de la molécula. Una molécula diatómica homonuclear, como H-H, tiene dos orientaciones indistinguibles (rotaciones en 180° y 360°), por lo que $\sigma=2$. Eso reduce, en cierto factor, la cantidad de términos diferentes que contribuyen a la función de partición. Por otra parte, H-F es indistinguible de F-H (solo rotación de 360°), así que $\sigma=1$. Otros ejemplos se muestran en la figura 16.

Figura 16. Los números de simetría para las moléculas del amoníaco y del agua [70]



Para moléculas más complicadas este número de simetría puede obtenerse de forma más sistemática contando el número de elementos en el subgrupo rotacional de simetría. El subgrupo está formado por la operación identidad y los giros alrededor de los ejes de simetría. Hay que tener en cuenta que por cada eje C_n podemos hacer $(n-1)$ giros distintos. Por ejemplos, alrededor de un eje ternario podemos hacer un giro de 120° y de 240° grados. El giro de 360° grados equivale a la operación identidad. Así para la molécula de CH₄ que tiene 4 ejes C_3 y 3 ejes C_2 el número de elementos en el subgrupo rotacional es:

Identidad=1

4 ejes $C_3 \times 2$ operaciones= 8

3 ejes $C_2 \times 1$ operaciones =3

Por lo tanto el número de simetría es 12.

Movimiento armónico simple

Para estudiar la vibración molecular, puede iniciarse con un sistema que se comporta de acuerdo con la mecánica clásica (es decir, newtoniana). Un objeto de masa m está unido a un resorte. De acuerdo con la ley de Hooke la fuerza f que actúa sobre el objeto es proporcional al desplazamiento, x , desde la posición de equilibrio [71]:

$$f \propto -x \quad \text{Ecuación A.1.20}$$

$$f = -kx \quad \text{Ecuación A.1.21}$$

Donde k es la constante de fuerza, una característica de la rigidez del resorte, medida en Nm^{-1} . El signo negativo significa que la fuerza actúa en dirección contraria a x ; si x es positiva (el resorte se estira) f es negativa, lo que significa que hay una fuerza restauradora que jala al objeto hacia arriba. Lo contrario se cumple cuando el resorte se comprime. Si se jala el objeto hacia abajo y luego se suelta, se producirá un movimiento vibracional periódico conocido como movimiento armónico simple, para el que el desplazamiento, x , en cualquier momento, t , está determinado por una función sinusoidal,

$$x = A \sin \alpha t \quad \text{Ecuación A.1.22}$$

Donde A es la amplitud de la vibración y α es una constante $\alpha = 2\pi\nu$. La frecuencia de vibración, ν , es:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Ecuación A.1.23}$$

Debido a que cada término del lado derecho de la ecuación A.1.11 es una constante, la ecuación indica que hay una frecuencia de vibración característica o natural. Durante el periodo completo de una vibración, la energía cinética de la partícula se convierte en energía potencial del resorte y viceversa. La energía potencial del sistema se determina por:

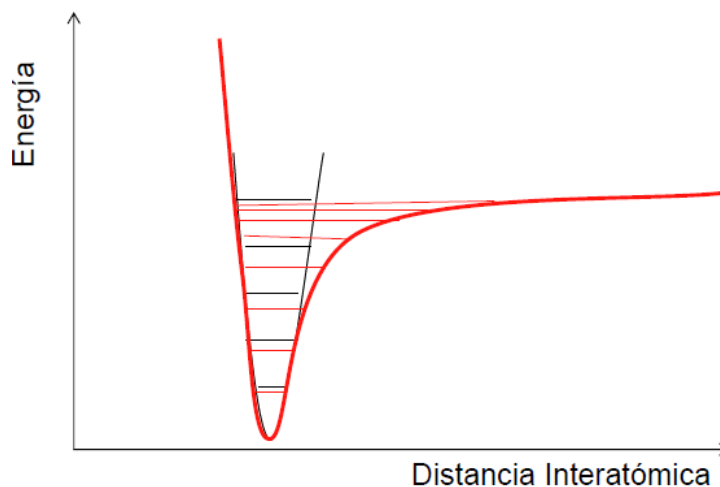
$$v = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{Ecuación A.1.24}$$

Donde ahora v es la frecuencia fundamental de vibración de la molécula. Si una molécula se comporta como un oscilador armónico, su energía potencial está determinada por la ecuación A.1.13:

$$v = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad \text{Ecuación A.1.25}$$

Donde r es la distancia entre los dos átomos y r_e es la distancia del enlace en equilibrio. En la figura 16 se compara la curva de la energía potencial basada en la ecuación A.1.25 con la de una molécula real, por ejemplo el óxido nítrico.

Figura 16 Curva de energía potencial de una molécula diatómica [72]



La forma de $E(r_e)$ será en general muy compleja pero para regiones próximas a la distancia de equilibrio la podemos aproximar mediante una parábola. En el caso de pequeños desplazamientos de r_e , la curva es muy parecida a la real y la oscilación es armónica. A altas temperaturas se poblarán los niveles vibracionales más altos que son en los que se ponen más de manifiesto los efectos de anarmonicidad. Se puede observar en la figura 16 que a medida que ascendemos en energía la curva se desvía de la forma parabólica reflejando cuando el enlace se rompe de la molécula.

La solución de la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico proporciona la energía vibracional como se muestra en la ecuación A.1.26:

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{Ecuación A.1.26}$$

Donde $v=0,1,2,\dots$; Donde v es el número cuántico vibracional. Por consiguiente, la energía de vibración está cuantizada. Además, la menor energía vibracional ($v=0$) no es cero sino que es igual a $\frac{1}{2} h\nu$, lo cual significa que una molécula tendrá movimiento vibracional incluso en el cero absoluto de temperatura. La ecuación A.1.27 muestra como la E_{vib} se evalúa ahora a partir del nivel $v=0$.

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \frac{1}{2} h\nu = v h\nu \quad \text{Ecuación A.1.27}$$

Esta energía de punto cero está de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg. Si una molécula no vibra, entonces su energía y el momento asociado con el movimiento serían cero. En este caso, la incertidumbre del momento también sería cero, lo que significaría que la incertidumbre sobre la posición (la localización de los átomos) sería cero, lo que significaría que la incertidumbre debe ser parecida a la longitud del enlace y no infinita.

Así la función de partición vibracional es la que se muestra en la ecuación A. 1.28, y será tanto más correcta cuanto menor sea la temperatura (al contrario de lo que ocurría en la traslación y la rotación).

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad \text{Ecuación A.1.28}$$

En una molécula poliatómica existen más de una vibración. En concreto si la molécula contiene N átomos tenemos en principio 3N grados de libertad. Al tratar la molécula como un conjunto esos 3N grados de libertad se describen como 3 traslaciones, 3 rotaciones (2 si la molécula es lineal) y el resto son los modos de vibración de la molécula: 3N-6 (no lineal) ó 3N-5 (lineal) [73].

En primera aproximación podemos tratar estas vibraciones como independientes (modos normales de vibración) cada una de ellas descrita como una vibración armónica. Si son independientes, entonces la energía total de vibración se obtiene como suma de las energías correspondientes a cada una de las vibraciones y la función de partición vibracional total será el producto de los términos de cada una de las vibraciones.

La función de partición vibracional suele ser cercana a la unidad a temperatura ambiente ($h\nu/k_B T > 1$), lo que indica que sólo el estado fundamental es térmicamente accesible.

Aproximación de Born-Oppenheimer

La Aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que el movimiento (velocidad) nuclear y el electrónico están desacoplados. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es muy pequeña. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. Podemos decir entonces que los electrones se adaptan “instantáneamente” a cualquier posición de los núcleos.

Por tanto se puede expresar (de manera aproximada) la función de onda total del sistema como el producto de una función de onda electrónica (El movimiento de los electrones en el entorno nuclear fijo que se determina a partir de la ecuación de Schrödinger que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares) y una nuclear que describe el movimiento de los núcleos bajo el potencial creado por los electrones y por la energía potencial de interacción entre los mismos núcleos.

Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero [74] Los núcleos no permanecerán siempre en sus posiciones de equilibrio, y el abandono de éstas ocasionará la aparición de fuerzas restauradoras, las cuales, en primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos nucleares individuales.

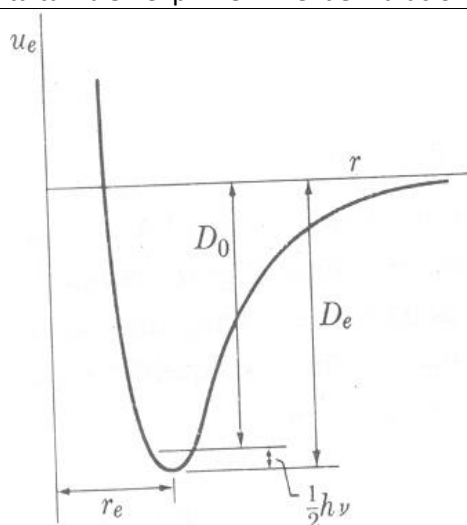
En mecánica clásica, una fuerza restauradora lineal ocasiona una oscilación armónica en el caso de una partícula simple. Para una molécula poliatómica, el movimiento de los núcleos bajo la influencia de fuerzas restauradoras puede ser descrito en términos de un grupo de vibraciones normales simultáneas.

Por tanto se puede expresar (de manera aproximada) la función de onda total del sistema como el producto de una función de onda electrónica que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares) y una nuclear que describe el movimiento de los núcleos bajo el potencial creado por los electrones y por la energía potencial de interacción entre los mismos núcleos.

El procedimiento, pues es el siguiente. Con los núcleos fijos y separados por una distancia r se escribe y resuelve la ecuación de Schrodinger, para las coordenadas de los electrones.

La energía potencial en esta ecuación se compone de interacciones coulombicas electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo. Naturalmente, esta última interacción es constante para r fijo. Se obtiene, al resolver esta ecuación, un grupo de niveles de energía (electrónica) que dependerá del valor de r como se observa en la figura 17.

Figura 17 Energía del estado electrónico (u_e) en función de la distancia internuclear r . Se presenta también el primer nivel de vibración [75].

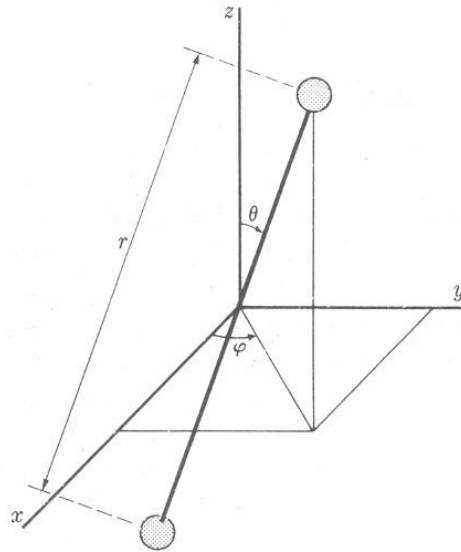


Donde se ha definido la constante de fuerza como ke y r es la distancia entre los dos átomos y r_e es la distancia del enlace en equilibrio. Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero [76]. La profundidad del pozo (mínimo) de $u_e(r)$ es naturalmente, en esencia, la energía del enlace químico entre los dos átomos. Esta función se puede calcular exactamente solo para moléculas muy sencillas (uno o dos electrones). En casos más complicados se debe aproximar o deducir semiempíricamente a partir de información experimental.

Con la distancia de los núcleos fija se escribe una segunda ecuación de Schrodinger, incluyendo esta vez las seis coordenadas de los núcleos y con $u_e(r)$ como función potencial. Como se quiere considerar que la molécula esta confinada en un volumen V , se debe añadir que el potencial sea infinito cuando el centro de masas de la molécula este fuera del recipiente [77].

Como se desea que la ecuación de Schrodinger quede separada por dos ecuaciones una con $x, y,$ y z (traslación) y otra con r (vibración) θ y ϕ (rotación). Se muestra a continuación a que se refiere cada letra en la figura 17.

Figura 16 Coordenadas de vibración (r) y de rotación de una molécula diatómica. El centro de masas esta en el origen. [78]



La ecuación x, y, z es justamente la de una partícula de masa reducida confinada en una caja. Los niveles de de energía de la ecuación en r, θ, ϕ son difíciles de calcular y no son sencillamente aditivos (vibración y rotación). Por tanto se tienen que hacer otras dos aproximaciones. La primera consiste en sustituir $u_e(r)$ por una parábola que se ajuste a $u_e(r)$ en la proximidad de su mínimo. Desarrollando $u_e(r)$ en serie de Taylor y truncando el desarrollo a segundo orden:

$$u_e\left(\overset{-}{r}\right) \approx u_e(r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 u_e}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2 = u_e(r_e) + \frac{1}{2} k_e (r - r_e)^2 \quad \text{Ecuación A.1.29}$$

La segunda aproximación consiste en separar entre si los movimientos de vibración y rotación, suponiendo que en lo que se refiere a la rotación (θ y ϕ) la molécula tiene una distancia internuclear fija r_e donde r_e es el valor de r en el mínimo de $u_e(r)$ (valor de equilibrio). Por tanto de este modo se aproxima el movimiento de rotación al de un rotor rígido libre y lineal y el movimiento de vibración al de un oscilador armónico simple. Los estados de rotación, de vibración y electrónicos, son evidentemente independientes del volumen, de modo que las correspondientes q son sólo funciones de T .

Una aplicación de lo que se ha explicado en este apéndice se mostrara en el siguiente apartado

7.2 CALCULO DE LA ENTROPÍA Y DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA EL PROTON

El calor de formación del protón puede ser estimado de la ley de gas ideal.

$$\Delta H_g^0(H^+) = U + PV = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT \quad \text{Ecuación A.1.30}$$

Ecuación A.1.31

$$\Delta H_g^0(H^+) = 2.5 RT = 1.48 \text{ kcal/mol}$$

Donde U es la energía interna, P y V son la presión y el volumen respectivamente, R es la constante universal de los gases ($1.987207 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta [79] $5/2 RT$ siguiendo la estadística de Boltzmann para un gas ideal. [80]

La ecuación A.1.32 muestra como se calcula la energía de Gibbs para el protón.

Ecuación A.1.32

$$\Delta G_g^0(H^+) = \Delta H_g^0(H^+) - T\Delta S_g^0(H^+)$$

La entropía del mencionado gas (en equilibrio termodinámico), está dada por la ecuación semiclásica de Sackur-Tetrode que se muestra en la ecuación A.1.33

Ecuación A.1.33

$$S_{tras} = k_B N \ln \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3 N} \right] + \frac{E_{tras}}{T}$$

En la ecuación A.1.33 se puede ver que una parte se debe a la función de partición traslacional en tres dimensiones que se representa a en la ecuación A.1.34: [81]

Ecuación A.1.34

$$q_{tras} = \frac{(2\pi k_B T)^{3/2} V}{h^3}$$

En la que el volumen del recipiente es $V=L^3$, N es el numero de partículas en el gas, U es la energía interna del gas, k_B es la constante de Boltzman = $1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K, m es la masa de la partícula, en este caso la del protón, h es la constante de Planck = 6.626×10^{-34} J·S y \ln es el logaritmo natural. [82]

La ecuación A.1.33 se puede arreglar en una forma mas ordenada, mediante los siguientes pasos. Primero, en 1 mol de gas $N=N_A$ y $k_B N_A=R$. en segundo lugar, como vimos en nuestra descripción anterior de la capacidad calorífica $E_{tras}=3/2RT$ entonces $E_{tras}/T=3/2R$, que se puede escribir como $R \ln e^{3/2}$. El tercer paso es suponer un comportamiento de gas ideal como se muestra en la ecuación A.1.35.

$$PV = nRT = RT = k_B N_A T \quad (n = 1)$$

Ecuación A.1.35

Y así

$$\frac{V}{N_A} = \frac{k_B T}{P}$$

Ecuación A.1.36

Incorporando todos esos cambios podemos escribir la ecuación A.1.37

$$S_{tras} = R \ln \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} k_B}{h^3 P} e^{5/2} \right]$$

Ecuación A.1.37

A continuación se hará el calculo de la entropía molar del proton a 1 bar y 298 K . Las constantes son:

- $m=1.672623 \times 10^{-27}$ kg
- $k_B=1.381 \times 10^{-23}$ J K⁻¹
- 298 K
- $h=6.636 \times 10^{-34}$ Js
- $P=10^5$ Nm⁻²

Por comodidad, primero calcularemos los términos separados en la ecuación A.1.37

$$\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} = \frac{[2\pi(1.672623 \times 10^{-27} \text{kg})(1.381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1} 298 \text{K})]^{3/2}}{(6.636 \times 10^{-34} \text{Js})^3}$$

$$= 9.65 \times 10^{29} \text{m}^{-3}$$

Ecuación A.1.38

Ecuación A.1.38

$$\frac{k_B T}{P} = \frac{(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{10^5 \text{ Nm}^{-2}} = 4.11 \times 10^{-26} \text{ m}^3$$

Por ultimo la entropía se obtiene de la siguiente manera [83][84] :

$$S_{tras} = (8.314 \text{ JK}^{-1}) \ln[(9.65 \times 10^{29} \text{ m}^{-3})(4.11 \times 10^{-26} \text{ m}^3)e^{5/2}] = 108.81 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Convirtiendo los joules en calorías resulta que $S(\text{H}^+) = 108.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 26.01 \text{ cal mol}^{-1} = 0.2601 \text{ Kcal mol}^{-1}$ [85] y sustituyendo los valores en la ecuación A.1.32

$$\Delta G_g^0(\text{H}^+) = 2.5 RT - T\Delta S^0 = 1.48 - (298.156)(0.2601) = 1.48 - 7.76 = -6.28 \text{ kcal/mol}$$

“Schwinger accepted me within minutes as one of his approximately 10 thesis students. He suggested that I should try to develop a Green's function variational method for three-body scattering problems, like low-energy neutron-deuteron scattering, while warning me ominously, that he himself had tried and failed. Some six months later, when I had obtained some partial, very unsatisfactory results, I looked for alternative approaches and soon found a rather elementary formulation, later known as Kohn's variational principle for scattering, and useful for nuclear, atomic and molecular problems.” Walter Khon

[86]

8. APENDICE II

8.1 DESCRIPCIÓN DE LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (TFD)

La química estudia la materia, entendida ésta como aquello que ocupa una porción del espacio y que tiene una cierta masa así como su estructura, su composición propiedades y las transformaciones que en ella sucedan.

La química teórica tiene como objetivo explicar el comportamiento de las sustancias que observamos a nivel macroscópico, a partir de las interacciones fundamentales que ocurren entre los electrones y los núcleos. Para ello, utiliza la física cuántica, para determinar las propiedades estáticas y dinámicas de las moléculas aislada, o conjuntos pequeños de moléculas, y la física estadística o termodinámica estadística para conectar estas propiedades de nivel microscópico, con las propiedades que se observan a nivel macroscópico, en cuyo caso el número de moléculas presentes es del orden del número de Avogadro 6.022×10^{23} .

En la actualidad la herramienta dominante para llevar a cabo estudios de estructura electrónica en problemas de la química y la biología es la teoría de funcionales de la densidad, DFT por sus siglas en inglés (Density Functional Theory). Esta teoría esta sustentada en dos teoremas desarrollados por Hohenberg y Kohn en 1964, aunado al hecho de que hoy en día esta es una cantidad susceptible de medirse experimentalmente, es decir un observable [87].

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que es posible determinar todas las propiedades de un sistema a partir de la densidad electrónica y el potencial externo. Este teorema implica que, en principio, es posible expresar a la energía total de un sistema en términos sólo de la densidad electrónica [88].

El segundo teorema establece que la densidad electrónica y la energía total asociadas con el estado basal del sistema (el estado de mínima energía), son iguales a las que se obtendrían de la ecuación Schrödinger correspondiente al sistema en estudio.

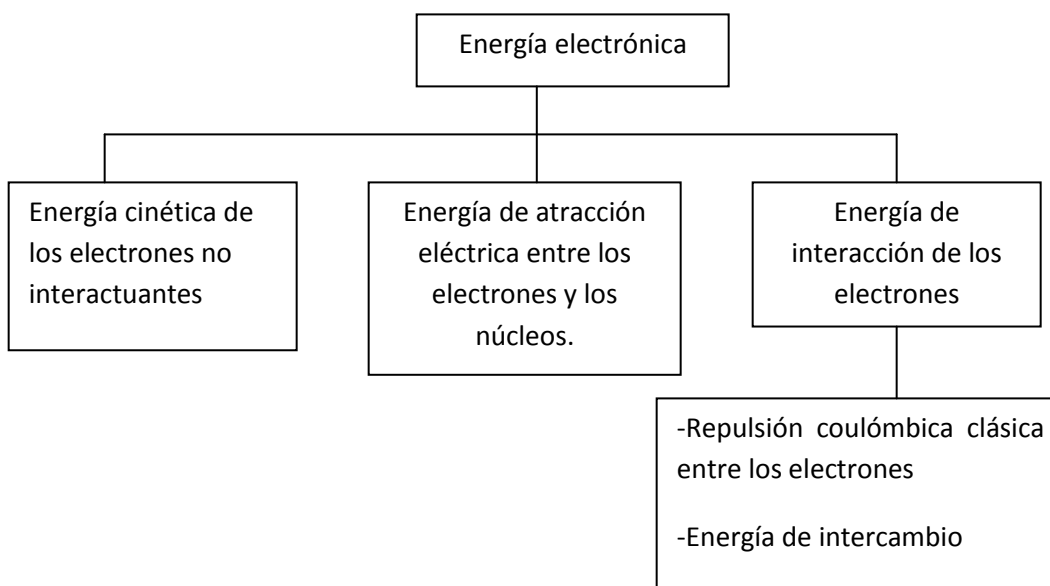
Este segundo teorema lleva a la ecuación que tenemos que resolver para obtener, primero, la densidad electrónica del estado basal, y a partir de ésta calcular la energía total. Esta simplificación resulta muy importante pues mientras que la función de onda depende de $4N$ coordenadas, la densidad electrónica sólo depende de tres coordenadas espaciales. La simplificación es abrumadora, evidente y atractiva.

La densidad electrónica se puede obtener a partir de la función de onda del sistema de N electrones. La función de onda electrónica depende de $4N$ coordenadas ($3N$ espaciales y N espín). Dado que el cuadrado de la función de onda representa la función de distribución de probabilidad de los N electrones, la integral (suma) sobre $(3N-3)$ [89] coordenadas espaciales, junto con la integral sobre las N coordenadas de espín, proporciona la probabilidad de encontrar a uno cualquiera de los N electrones en el punto correspondiente a las tres coordenadas espaciales sobre las que no se integró y dentro de un elemento de volumen centrado en este punto del espacio tridimensional. [90] Si esta probabilidad la multiplicamos por la carga del electrón obtenemos la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen) en función de la posición en el espacio tridimensional, $\rho(\mathbf{r})$, es decir, la densidad electrónica nos dice como están distribuidos los electrones en el espacio.

La energía está dada por integrales sobre todo el espacio, en las que el integrando se expresa en términos de la densidad electrónica. En otras palabras, la energía es un número cuyo valor depende de los valores de la densidad electrónica en todos los puntos del espacio; este tipo de relación matemática se le denomina funcional [91].

Sin embargo, el problema de la teoría de funcionales de la densidad es que, a la fecha, no se sabe cómo expresar la energía total del sistema en términos, exclusivamente, de la densidad electrónica. La energía electrónica total para una molécula se expresa como contribución de otras que se muestran a continuación en el siguiente esquema:

ESQUEMA A.2.1



De todas estas componentes, sólo se conocen las expresiones para la energía de atracción eléctrica entre los electrones y los núcleos y la energía de repulsión coulombica clásica entre los electrones, en términos de la densidad electrónica [92]. Dado que las tres expresiones que se desconocen, la que corresponde a la energía cinética es mucho mayor que la correspondiente a las energías de intercambio y correlación, Kohn y Sham propusieron en 1965 sustituir la energía cinética por la de un sistema de referencia ficticio y denominado sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), [93] los cuales experimentan el mismo potencial externo, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio, y la diferencia entre la energía cinética así obtenida y la exacta se suma a la energía de intercambio y correlación.

De esta manera, la formulación sigue siendo exacta, pero ahora, la parte desconocida, que es necesario aproximar en términos de la densidad electrónica son la energía de intercambio y correlación, es una fracción mucho menor de la energía total.

“The electron has come in the first century after its discovery, to be a fundamental element in the analysis of physical aspects of nature”. Jaime Keller [94]

9. REFERENCIAS

1. Einstein Albert *Mis creencias* Editorial el aleph.com España 2000
2. Chimal Carlos *Nubes en el cielo mexicano Mario molina, pionero del ambientalismo* Editorial Santillana México 2003
3. S. Otuño Arzate *El mundo del petróleo Origen, usos y escenarios* La ciencia para todos 224 Fondo de Cultura económica México 2009
4. B. E. Jiménez Cisneros, B. E. *La Contaminación Ambiental en México* Limusa México 2001
5. Otuño Arzate Salvador *El mundo del petróleo Origen, usos y escenarios* La ciencia para todos 224 Fondo de Cultura económica México 2009
6. B. E Jiménez Cisneros, *La Contaminación Ambiental en México* Limusa México 2001
7. J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, McGraw Hill New York (1991)
8. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing* Industrial & Engineering Chemistry Research (1991) 30-2021.
9. G. C. Laredo Sanchez *Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en dibenzotiofeno* Tesis Doctoral en Ciencias UAM México (2001)
10. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México 2007
11. Feifei Li *A frequency response study of thiophene adsorption* Applied surface science 253- 8802 (2007)
12. Cigdem Shalaby *Preparation of Organic Sulfur Adsorbent from Coal for Adsorption of Dibenzothiophene-type compounds in diesel fuel energy and fuels* (2009) 23-2620
13. G. C. Laredo Sanchez *Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en dibenzotiofeno* Tesis Doctoral en Ciencias UAM México (2001)
14. Y. Moxin, L. Zhong *Effect of thermal oxidation of activated carbon surface on its adsorption towards dibenzothiophene* Chemical Engineering Journal (2009) xxx-xxx 148-242
15. NORMA Oficial Mexicana NOM-042-SEMANART-2003, diario Oficial de la Federación, México, miércoles 7 de septiembre de 2005

16. Extraído el 13 de marzo de 2010
[http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006(1).pdf)
17. Extraído el 18 de junio de 2010
http://www.tecamac.org/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=660&Itemid=127
18. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México 2007
19. P. Monroy *Pemex: muertes y pérdidas por contaminación*
<http://www.voltairenet.org/article161349.html> 28 de julio de 2009
20. Extraído el 15 de octubre de 2011 <http://www.sma.df.gob.mx>
21. G. Uruchurtu, *Aire limpio ¿un milagro? ¿Cómo ves?* (2006) 91-10
22. Tollefson Jeff *El científico jefe de México* Investigación y ciencia noviembre (2011) 68-72
23. B. E. Jiménez Cisneros, *La Contaminación Ambiental en México* Limusa México (2001)
24. Extraído el 16 de abril de 2010
http://ec.kalipedia.com/kalipediamedia/cienciasnaturales/media/200709/24/fisicayquimica/20070924klpcnafyq_200.les.SCO.jpg
25. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México 2007
26. Extraído el 10 de febrero de 2010 <http://www.sma.df.gob.mx>
27. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México 2007
28. B. E. Jiménez Cisneros, *La Contaminación Ambiental en México* Limusa México (2001)
29. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México (2007)
30. A. Flores Martínez *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo* SEMANART México (2007)
31. G. Lima Bravo *Estudio de catalizadores a base de paladio en reacciones de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno* Tesis Maestro en ingeniería Química UAM México 1997
32. I. Mochida, K. H. Choi, *An Overview of Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation* Journal of the Japan Petroleum Institute (2004) 47-145.

-
33. R. Shafia, G. J. Hutchings *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview* Catalysis Today (2000) 59-423
 34. R. Shafi, G. Hutchings *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview* Catalysis Today (2000) 59-423
 35. J. H. Kim, M. Xialoliang, Z. Anning *Ultra deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel selective adsorption ver three diferents adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism.* Catálisis Today (2006) 111-74
 36. J.H. Kim M. Xialoliang, Z. Anning *Ultra deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel selective adsorption ver three diferents adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism.* Catálisis Today (2006) 111-74
 37. M. Xiaoliang, K. Sakanishi, I. Mochida, *Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts* Industrial & Engineering Chemistry Research (1994) 33-218.
 38. P. G. Moses, *The hydrogenation and direct desulfurization pathway in thiophene HDS over Co promoted and non-promoted MoS₂. A density functional theory study.* Journal of Catalysis (2008) 260-202
 39. T. C. Ho L. Qiao *Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites* Journal of Catálisis (2010) 269-291
 40. D. D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida *Assessment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways* Catalysis Today (1998) 45-299
 41. Feife Li *A frecuency response study of thiophene adsorption* Applied surface science (2007) 253- 8802
 42. T. Song . *Effect of Aromatic on Deep Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene an 4,6 dimethyldibenzothiophene over Nimo/Al₂O₃ Catalyst energy and fuels* (2006) 20-2344
 43. Nomdedeu Moreno Xaro *Sofía La lucha por saber de una mujer rusa* Editorial nivolo España 2004
 44. Navarro Jaume *El padre del electrón J.J. Thomson* Editorial Nivola España 2006
 45. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley: New York, 1999.
 46. E. Lewars *Computacional Chemistry* Kluwer Publishers USA 2003

-
47. B. Delley, J. Chem. Phys. 92, 508 (1990); B. Delley, J. Chem. Phys. 113, 7756 (2000); DMol3 está disponible por Accelrys, Inc. como parte de los programas de Materials Studio, <http://www.accelrys.com>.
 48. F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy *Development and assessment of new exchange-correlation functional* Journal of Chemical Physics 1998 109-15
 49. A. D. Boese, N. C. Handy *A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functional* Journal of Chemical Physics. (2001) **114**-5497
 50. K. K. Irikura *Appendix B Essential Statical Thermodynamics* “Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of molecular Thermodynamics” (ACS Symposium Series 677); American Chemical Society 1998.
 51. C. A. Deakyne *Protton affinities and gas-phase basicities theoretical methods and structural effects* International Journal of Mass Spectrometry (2003) 227-601
 52. S. Hwang *Gas Phase Proton Affinity, Basicity, and pKa Values for Nitrogen Containing Heterocyclic Aromatic Compounds* Bull. Korean Chem. Soc. (2005) 26-585
 53. W. Sun *Computational Estimates of the Gas-Phase Basicity and Proton Affinity of Glutamic Acid* J. Phys. Chem. A (1999) 103-4113
 54. Heisenberg Werner *Física y Filosofía* Ediciones La isla Buenos Aires 1959
 55. [Hunter, E.P.](#); [Lias, S.G.](#), *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update*, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, (1998), 27, 3, 413-656
 56. [Hunter, E.P.](#); [Lias, S.G.](#), *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update*, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, (1998), 27, 3, 413-656
 57. Yang H. *Structure- HDS reactivity relationship of dibenzothiophenes based on density functional theory* Catalysis Letters 2004 (97) 217-222
 58. Navarro Faus Jesús *Los caminos cuánticos Feynman* Editorial nivolo España 2007
 59. Extraído el 9 de marzo de 2012 <http://www-groups.dcs.st-and.ac.uk/~history/Quotations/Boltzmann.html>
 60. K. K. Irikura *Appendix B Essential Statical Thermodynamics* “Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of molecular Thermodynamics” (ACS Symposium Series 677); American Chemical Society 1998.
 61. Bimalendu Narayan Roy *Fundamentals of classical and statistical thermodynamics*
 62. Wayne E. Wentworth S. Jules Ladner *Fundamentos de química física* Editorial Reverté Barcelona 1975

63. Extraído el 8 de septiembre de 2010
http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/uclv/infoLab/infoquim/complementos/termoquimica/cap07.htm#_Toc508543889
64. Álvaro Cadena Monroy *Sobre la complejidad de una columna de gas perfecto en un campo de gravedad constante* Revista colombiana de filosofía de la ciencia 2003, 4, 7
65. Extraído el 16 de abril del 2012 http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/termo_est_parte_II.pdf
66. Extraído el 13 de marzo de 2011 de
www.igc.udg.es/~perico/docencia/AQF/Termo_estadistica_all.ppt
67. Extraído el 14 de febrero de 2011
http://docencia.izt.uam.mx/annik/fisicoquimica_QC/material_adicional/rotor.pdf
68. Wayne E. Wentworth S. Jules Ladner *Fundamentos de química física* Editorial Reverté Barcelona 1975
69. Extraído el 13 de marzo del 2012 http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/termo_est_parte_II.pdf
70. Extraído el 2 de febrero de 2012 http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/termo_est_parte_II.pdf
71. Chang Raymond *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas* McGrawHill México 2008
72. Extraído el 2 de febrero de 2012 http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/termo_est_parte_II.pdf
73. T. L. Hill *Introducción a la termodinámica estadística* Editorial Paraninfo Madrid 1970
74. Extraído el 20 de octubre de 2009 de:
<http://digitum.um.es/xmlui/bitstream/10201/4603/1/La%20aproximaci%C3%B3n%20de%20Bor-n-Oppenheimer.pdf?sequence=1>
75. T. L. Hill *Introducción a la termodinámica estadística* Editorial Paraninfo Madrid 1970
76. Extraído el 20 de octubre de 2009 de:
<http://digitum.um.es/xmlui/bitstream/10201/4603/1/La%20aproximaci%C3%B3n%20de%20Bor-n-Oppenheimer.pdf?sequence=1>
77. T. L. Hill *Introducción a la termodinámica estadística* Editorial Paraninfo Madrid 1970
78. T. L. Hill *Introducción a la termodinámica estadística* Editorial Paraninfo Madrid 1970
79. McQuarrie D. *Statistical Mechanics* Harpercollins: New York, 1976
80. Extraído el 15 de marzo del 2011 <http://webbook.nist.gov/chemistry/ion/#A>
81. Chang Raymond *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas* Mc Graw Hill México 2008
82. Extraído el 28 de mayo del 2010
http://en.wikipedia.org/wiki/Sackur%E2%80%93Tetrode_equation
83. Hwang Sungu *Gas Phase Proton Affinity, Basicity, and pKa Values for Nitrogen Containing Heterocyclic Aromatic Compounds* Bull. Korean Chem. Soc. (2005), 26,4 p 585

-
84. Magill Alison M. *Basicity of Nucleophilic Carbenes in Aqueous and Nonaqueous Solvents* *Theoretical Predictions* J. AM. CHEM. SOC. (2004), 126, 8717
 85. Extraído el 23 de abril del 2010 <http://webbook.nist.gov/chemistry/ion/#A>
 86. Extraído el 18 abril del 2012
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-autobio.html
 87. R. G. Parr *Density Functional theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989
 88. G. Cuevas, F. Cortes *Introducción a la química Computacional*; Fondo de cultura Económica, México, 2003
 89. Wayne E. Wentworth S. Jules Ladner *Fundamentos de química física* Editorial Reverté Barcelona 1975
 90. Iran. Levine *Química cuántica* Prentice may New Jersey 2008
 91. G. Cuevas, F. Cortes *Introducción a la química Computacional*; Fondo de cultura Económica, México, 2003
 92. R. G. Parr *Density Functional theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989
 93. G. Cuevas, F. Cortes *Introducción a la química Computacional*; Fondo de cultura Económica, México, 2003
 94. Keller Jaime *Theory of the electron. A theory of matter from START* Kluwer Academic Publishers USA 2001