



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“ACTIVACIÓN DE SULFONAS DERIVADAS DE DIBENZOTIOFENOS CON  
METALES DEL GRUPO 10”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. JOSÉ ALBERTO OVIEDO FORTINO

TUTOR

DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE



AÑO: 2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

### Jurado asignado

Presidente	Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Noráh Yolanda Barba Beherens.	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández	CIQ-UAEM, Morelos .
Segundo suplente	Dr. José Guadalupe López Cortés	Instituto de Química, UNAM

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Juventino J. García Alejandre, con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca CONACyT, No. de registro 195809).

Tutor: Dr. Juventino José García Alejandre.

Sustentante: M. C. José Alberto Oviedo Fortino.

Dedicada a mi padre Pedro y muy especialmente a mi madre Emilia.  
A mis hermanos: Pedro José<sup>†</sup>, Carlos, Leonel, Dulce Cristal y Jonathan.  
A mis abuelos: José Alberto<sup>†</sup>, María, Pedro<sup>†</sup> y Juana  
A todos mis amigos

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), así como a la Facultad de Química por todo el apoyo brindado para mi formación profesional.

Al Dr. Juventino José García Alejandro por todo su apoyo y compromiso invaluable en mi formación como Doctor en Ciencias Químicas.

Al CONACYT (No. Registro 195809) por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado, así como a los proyectos DGAPA-UNAM (IN202907-3) y CONACYT (80606).

Al posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo para la participación en el "INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HOMOGENEOUS CATALYSIS, ISHC XVI" realizado en Florencia (Italia), en Julio 2008.

Así como a la reunión académica "QUIMIUNAM-2009", realizada en Noviembre del 2009, en las instalaciones de la UNAM.

A la USAI-UNAM por el apoyo y las facilidades otorgadas para la realización de servicios analíticos para este trabajo.

A los miembros del H. Jurado por los valiosos comentarios realizados durante la revisión de esta tesis.

A mis compañeros del grupo de trabajo del laboratorio 304; Alma, Gianni, Jorge, Rigoberto, Paulina.

## Agradecimientos

A mis Amigos

Entrañables de toda la vida, espero no olvidar ninguno.

A los hermanos Flores; Carlos, Gabriel, Claudia. A los hermanos Garrido; Israel, Mayra, Marina. A los hermanos González; Dennis y Sandra. Filiberto, Heriberto, Víctor, Norma, Angélica, Edith, Verónica, Luz, Aurora, grandes amigos de la mejor época dorada.

A Joel, Alejandro, Eugenia, María, Elizabeth, Ignacio, Montoya, Alicia, Eunice, Eusebio, Erika, Juan, Erick, amigos del CCH-OTE, sin duda los días más memorables de la juventud, puro deporte y buenas cosas.

A Juan, Froylan, Ernesto, Alicia, Verónica Balderas, Rogelio, Nadia, Jaime, Verónica Hernández, Guillermo, grandes amigos del Grupo 11 de la gloriosa generación 96 FQ-UNAM. Norma, Eduardo, Eunice, Elisa, Jovita Lizeth, Maribel, Eva, Cristina, Roxana, Tania, Adriana FQ-UNAM.

Jorge, Jorge Alberto, Gianni, Ana, Alexander, Mayra, Graciela, Ponciano, Paul, Isai, Areli, Carmela, Paulina Pinedo, Paulina Zerecero, Ivonne, Jonathan, Grissel, Carmen, Nahury. Amigos y compañeros del grupo de trabajo del laboratorio 304.

*Un amigo es para siempre, está en todo momento para darte una mano, sin importar nada ni que errores cometes, no te critica, te aconseja y guía. Gracias a Dios te considero uno de ellos. Disfruta esta vida y vive la intensamente. Por ello ama, perdona y olvida sin medida.*

*Gracias NYCB por devolverme a la vida, recordarme que tengo un corazón cálido como el sol y que siempre puede renacer de mis propias cenizas.*

*JAF.*

# ÍNDICE

---

---

1.Introduccion	1
1.1.- Moléculas azufradas presentes en el petróleo.	2
1.2.- Reacción de hidrodesulfuración (HDS).	3
1.3.-Oxido desulfuración (ODS).	5
2.- Antecedentes	12
2.1.-Formas de coordinación de tiofenos	13
2.2.-Formas de coordinación de SO <sub>2</sub> frente a centros metálicos	14
2.3.-Propuestas mecanísticas para la reacción de HDS.	15
2.4.-Tiametalaciclos.	17
2.5.- Modelaje de HDS con complejos metálicos homogéneos.	22
2.6.-Activación de sulfonas con metales de transición	27
2.7.-Reactividad de SO <sub>2</sub> frente a complejos metálicos (sulfatos).	33
2.8.-Reactividad de SO <sub>2</sub> con otros complejos metálicos.	37
3.-Objetivos	40
3.1-Objetivos generales	41
3.2-Objetivos particulares	41
4.-Hipótesis	42
5.-Resultados y discusión	44
5.1.-Reactividad de las sulfonas de dibenzotiofeno con nucelofilos	45
5.1.1.-Reactividad de las sulfonas de dibenzotiofeno con el sistema Mg/MeOH.	47
5.2.-Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofeno con compuestos de Níquel.	48
5.2.1.- Optimización de las reacciones de deoxidesulfuración.	49
5.2.1.1.- Efecto del disolvente.	49
5.2.1.2.-Efecto de la cantidad de nucleófilo.	50
5.2.1.3.-Efecto del reactivo nucleofilico en la deoxidesulfuración de DBTO <sub>2</sub> .	52
5.2.1.4.- Efecto del precursor catalítico en la reactividad de DBTO <sub>2</sub> con MeMgBr.	55
5.2.1.5. -Efecto del impedimento estérico en el sustrato (sulfonas).	56
5.2.1.6. – Optimizacion del precursor catalítico en la reactividad de sulfonas con MeMgBr.	58
5.2.1.7. – Deoxidesulfuración de DBTO <sub>2</sub> con MeMgBr utilizando complejos de Níquel.	59
5.2.1.8. – Deoxidesulfuración de sulfonas con MeMgBr utilizando complejos de Níquel.	62
5.3.- Propuesta mecanística para la deoxidedesulfuración de sulfonas de dibenzotiofeno con compuestos de Níquel.	66
5.4.-Deoxidesulfuración y reactividad de sulfonas con complejos de platino	68
5.5.- Reacción de termólisis del complejo [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -	78



(C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub> )] (16).	
5.5.1.-Formación del complejo [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -(C,C)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )] (17)	79
5.5.2.-Formación del complejo [Pt(dippe)(μ-SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (19)	82
5.5.3.-Intento de síntesis alterna del sulfinatometalacíclico [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -((C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub> )] (16).	87
5.5.4.-Reactividad de [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (12) con DBTO <sub>2</sub> .	88
5.6.- Reactividad de [Ni(dippe)H] <sub>2</sub> con DBTO <sub>2</sub> con el sistema Mg(0)/ROH.	99
6.- Conclusiones	103
7.- Parte experimental.	106
7.1. -Materiales y métodos	107
7.2. -Reacciones de deoxigenación de las sulfonas DBTO <sub>2</sub> , 4-MeDBTO <sub>2</sub> , 4,6-Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> .	109
7.3. -Reacciones de formación de tiametalacíclos.	109
7.3.1.- Reactividad de dibenzotiofeno con complejos de níquel.	110
7.4. -Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de DBTO <sub>2</sub> con compuestos de níquel.	112
7.5. -Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de 4-MeDBTO <sub>2</sub> con compuestos de níquel.	113
7.6. -Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> con compuestos de níquel.	114
7.7. -Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de DBTO <sub>2</sub> con compuestos de níquel en reactor.	114
7.8. -Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de DBTO <sub>2</sub> con compuestos de platino.	115
7.9.- Formación de compuesto [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -(C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub> )](16).	116
7.10.- Formación de compuesto [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -(C,C)C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )] (17).	116
7.11- Síntesis alterna de [Pt(dippe)H] <sub>2</sub> , formación del aducto [Pt <sub>2</sub> (dippe) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ][BEt <sub>4</sub> ].	117
7.12.- Reactividad de [Pt <sub>2</sub> (dippe) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ][BEt <sub>4</sub> ].con DBT, formación del complejo [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -((C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S))](20).	118
7.13.- Reactividad de [Pt <sub>2</sub> (dippe) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ][BEt <sub>4</sub> ].con DBTO <sub>2</sub> , formación del complejo [(dippe)Pt(η <sup>2</sup> -(C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub> )](16).	119
7.14.- -Reactividad de [Pt(dippe)(η <sup>2</sup> -(C,C)C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )] (17) con SO <sub>2</sub> .	120
7.15. -Estudios de reactividad de las sulfonas frente al sistema Mg(0)/ ROH/ [Ni(dippe)H] <sub>2</sub> .	121
8.-Bibliografía	122
9.- Anexo espectroscópico	128
10.- Publicaciones.	148
11.- Anexo cristalográfico (CD anexo)	



## Abreviaturas

BF	Bifenilo
% conv.	Conversión total = suma de los productos orgánicos.
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO <sub>2</sub>	Sulfona de dibenzotiofeno
dippe	Diisopropilfosfinoetano
dcype	Diciclohexilfosfinoetano
dtbpe	Diterbutilfosfinoetano
dppe	Difenilfosfinoetano
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a masas
$\eta^1, \eta^2$	Coordinación hapto uno, coordinación hapto dos.
HDS	Hidrodesulfuración
v	Frecuencia de absorción $\text{cm}^{-1}$
ICCT	Consejo Internacional para el transporte Limpio (siglas en ingles)
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
$\kappa^1, \kappa^2$	Coordinación a uno o dos átomos diferentes a carbono.
MeBF	Metil-bifenilo
Me <sub>2</sub> BF	Dimetil-bifenilo
MeDBT	4-Metildibenzotiofeno
Me <sub>2</sub> DBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
MeDBTO <sub>2</sub>	Sulfona de 4-Metildibenzotiofeno
Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub>	Sulfona de 4,6-Dimetildibenzotiofeno
MS-EI	Masas por impacto electrónico
ODS	Oxido desulfuración
PM <sub>2.5</sub>	Partículas menores a 2.5 micras
PEMEX	Petróleos Mexicanos
Pf	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
Rec	Recuperado
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón.
RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo, desacoplado de protón
RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono, desacoplado de protón
RMN <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de boro, desacoplado de protón
<i>t</i> -AmOH	Alcohol <i>ter</i> -amílico
ZMVM	Zona metropolitana del valle de México
UMA	Unidad de Masa Atómica
m/z	Relación masa/carga
MS-FAB <sup>+</sup>	Técnica de espectroscopia de masas de ionización, por bombardeo rápido de átomos.

---

---

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudió la deoxidesulfuración catalítica de los compuestos DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, los cuales son derivados oxidados de los correspondientes dibenzotiofenos, dichos compuestos exhiben baja reactividad en el proceso convencional de HDS profunda. Estas reacciones se llevaron a cabo mediante el uso de metales del grupo 10 (Ni y Pt), en bajos estados de oxidación (0, I, II), con ligantes auxiliares donadores por fosforo, mostrando una alta eficiencia hacia la formación de bifenilos libres de azufre mediante reacciones de acoplamiento cruzado con reactivos de Grignard, en estas condiciones el destino final del fragmento SO<sub>2</sub> de la sulfona es MgS y MgO.

Resulta importante destacar que los compuestos de níquel utilizados conteniendo ligantes  $\sigma$ -donadores como (dippe, dcype y dtbpe), mostraron alta actividad hacia la reacción de deoxidesulfuración de los sustratos mas impedidos estéricamente (4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>), con nucleófilos de bajo impedimento estérico como MeMgBr, siendo estos sistemas el primer ejemplo de eliminación del fragmento SO<sub>2</sub> de sulfonas de dibenzotiofeno con gran impedimento estérico como 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>.

En contraste los complejos de platino mostraron baja o nula actividad catalítica comparada con los análogos de níquel, lo cual es atribuido a la formación de enlaces Pt-C más fuertes, los cuales estabilizan más a las especies intermediarias.

Las reacciones de deoxidesulfuración no se favorecieron en disolventes muy polares y coordinantes como THF debido a la formación de subproductos, tampoco en disolventes no-polares como tolueno a causa de la baja solubilidad de los sustratos en este tipo de disolventes,

---

por lo cual se utilizó una mezcla de disolventes de baja polaridad o de polaridad intermedia, para facilitar la homogeneidad de los reactivos en disolución.

En las reacciones de deoxidesulfuración con catalizadores de níquel, al utilizar reactivos de Grignard con sustituyentes con más de un átomo de carbono (EtMgBr, <sup>i</sup>PrMgCl), además de la formación de los productos de acoplamiento C-C cruzado (etil-bifenilo e isopropil-bifenilo), se identificó la formación de bifenilo no sustituido, el cual resulta de la generación y transferencia de un hidruro por medio de una reacción de β-eliminación. Observándose que los reactivos de Grignard tienen la nucleofilia adecuada para llevar a cabo esta reacción, comparado con nucleófilos más fuertes ó débiles como MeLi y Et<sub>2</sub>Zn respectivamente.

El aislamiento y modelaje de intermediarios propuestos en el ciclo catalítico para níquel se realizó con platino como centro metálico, debido a la mayor estabilidad de dichos compuestos. El sulfinatoplatinacilo [(dippe)Pt(η<sup>2</sup>-C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>] (16) fue aislado y caracterizado estructuralmente. La termólisis de este compuesto forma los complejos [Pt(dippe)<sub>2</sub>] (18), [(dippe)Pt((η<sup>2</sup>-C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17) y [(dippe)Pt(μ-SO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (19), estos últimos igualmente caracterizados estructuralmente. La presencia de un derivado sulfinatometalacilo y la mayor reactividad de las sulfonas más impedidas, permiten sugerir que el paso de apertura del anillo de la sulfona sea el decisivo para lograr una mayor reactividad de dichos sustratos comparado con los dibenzotiofenos no oxidados.

En ausencia de un catalizador con reactivos de Grignard ocurren las reacciones exclusivamente de deoxigenación de las sulfonas de dibenzotiofenos para la producción de los correspondientes dibenzotiofenos, se propone que dichas reacciones sigan un mecanismo vía sulfuranos con la formación de MgO y etano, el sulfurano está involucrado en una reacción de acoplamiento reductivo liberando etano.

---

---

## Summary

In this work the catalytic deoxydesulfurization of the compounds DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> have been studied, these derivatives are the corresponding oxidated dibenzothiophene compounds which exhibit low reactivity in the deep conventional HDS process. These reactions were made using group 10 metals (Ni and Pt) in low oxidation states (0,I,II) with ancillary phosphorus donating ligands, showing high efficiency towards biphenyl formation through crossed coupling reactions with Grignard reactives, in these conditions the final fate of the SO<sub>2</sub> moiety is as magnesium oxide and magnesium sulfide.

Noteworthy, the nickel compounds containing  $\sigma$ -donating ligands such as (dippe, dcype, and dtpe) showed high activity toward the deoxydesulfurization reaction of the more hindered compounds (4-MeDBTO<sub>2</sub> and 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>) with low hindered nucleophiles such as MeMgBr. These systems are a good example of SO<sub>2</sub> moiety elimination from hindered dibenzothiophene sulfones

On the other hand, platinum compounds showed low or none catalytic activity compared with nickel analogues, this is explained in terms of a stronger Pt-C bonds which stabilizes the most active species.

Deoxydesulfurization reactions are not favored in polar coordinative solvents such as THF due to byproduct formation but neither in non-polar solvents such as toluene, due to low substrate solubility. Consequently, a mix of low polarity and intermediate polarity of solvents was explored to facilitate the reactivities homogeneity in solution.

In deoxydesulfurization reactions with nickel catalyst using Grignard reagents bearing more than one carbon atom (EtMgBr, <sup>i</sup>PrMgCl), non-substituted biphenyls and crossed coupling products were observed. Non-substituted biphenyls results from hydride generation and transference through a β-elimination reaction. Grignard reagents showed that they have the adequate nucleophilicity for this reaction, compared with other nucleophiles such as MeLi and Et<sub>2</sub>Zn.

Proposed intermediaries for the nickel catalytic cycle were modeled and isolated with platinum as metallic center. The sulfinateplatinacycle complex [(dippe)Pt(η<sup>2</sup>-C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>](16) was isolated and structurally characterized. Thermolysis of this compound forms the complexes [Pt(dippe)<sub>2</sub>] (18), [(dippe)Pt((η<sup>2</sup>-C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17) y [(dippe)Pt(μ-SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (19) which were also structurally characterized. The presence of sulfinateplatinacycle derivative and the more hindered sulfones reactivity suggest that the cleavage step of sulfone's ring is decisive to achieve better yields than the non-oxidated sulfones counterparts (DBT's).

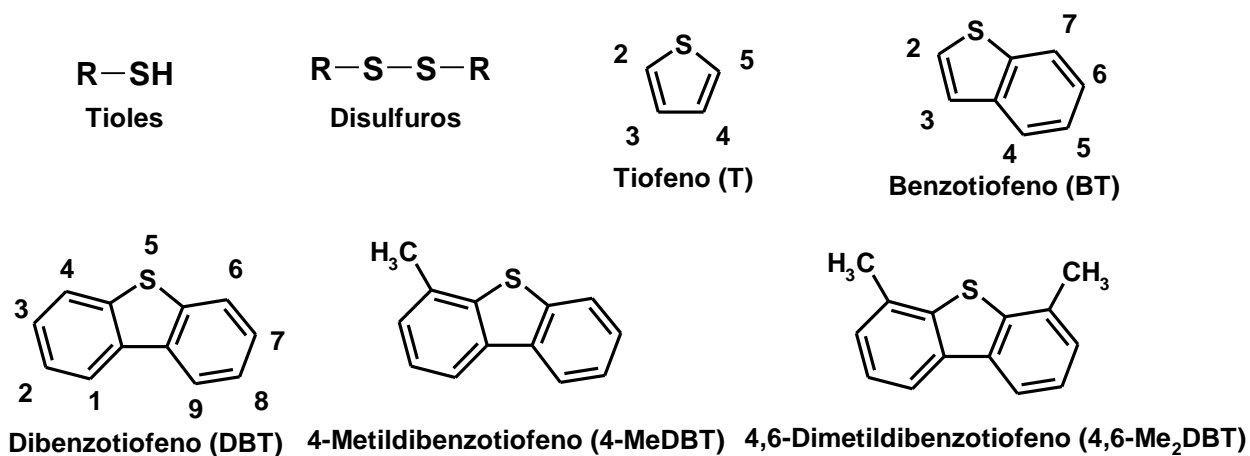
In the absence of a catalyst, only the dibenzothiophene sulfone deoxygenation reactions still occur. We propose such reaction follow a mechanism via sulfurane, evidence of MgO formation and ethane which suggest that sulfurane release ethane via reductive coupling reaction of the ligand.

# 1.- INTRODUCCIÓN



### 1.1.- Moléculas azufradas presentes en el petróleo.

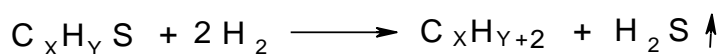
El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en ella existe una gran cantidad de compuestos que contienen heteroátomos, entre los que destacan S, N, O y algunos metales pesados. De estos heteroátomos típicamente el que se presenta en una mayor concentración es el azufre, en una muy amplia gama de compuestos, la presencia de estos compuestos azufrados como contaminantes disminuye la calidad del petróleo crudo. Algunos de los compuestos azufrados presentes son: tioles (RSH), tioéteres (RSR') y disulfuros (RSSR').<sup>1</sup> El azufre se elimina de estos compuestos con facilidad en el proceso industrial conocido como hidrodesulfuración (HDS). Los catalizadores modernos incluso desulfuran el tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofenos (DBT) (Figura 1.1.1). Sin embargo la efectividad de la reacción de HDS con algunos de los metil derivados de estos compuestos aromáticos es muy baja ó prácticamente nula, en el caso de 4,6-dimetildibenzotiofeno.<sup>2</sup> Los bajos rendimientos en la reacción de HDS han hecho que estos compuestos sean utilizados como modelos en el estudio del mecanismo de la reacción, como en estudios para las mejoras de los procesos por aumentar el rendimiento de la reacción, para lo cual se han utilizado diversos metales de transición.



**Figura 1.1.1.**-Algunas de las moléculas azufradas alquílicas y aromáticas presentes en el petróleo.<sup>1, 2.</sup>

## 1.2.- Reacción de hidrodesulfuración (HDS).

Como antes se mencionó la reacción general que elimina los contaminantes azufrados es conocida como hidrodesulfuración (HDS).<sup>3</sup> (Reacción 1.2.1). Típicamente en la industria petrolera el crudo es tratado con H<sub>2</sub> a altas presiones (150-3000 psi), con catalizadores heterogéneos (generalmente sulfuros de Co, Ni, Mo ó W soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a altas temperaturas (500-800 °C), para remover la mayor parte de estas impurezas. Siendo importante este proceso para países como México con grandes reservas de petróleo pesado, el cual contiene habitualmente altas cantidades de compuestos azufrados alrededor de 0.8-3.3 % en peso.<sup>4</sup>



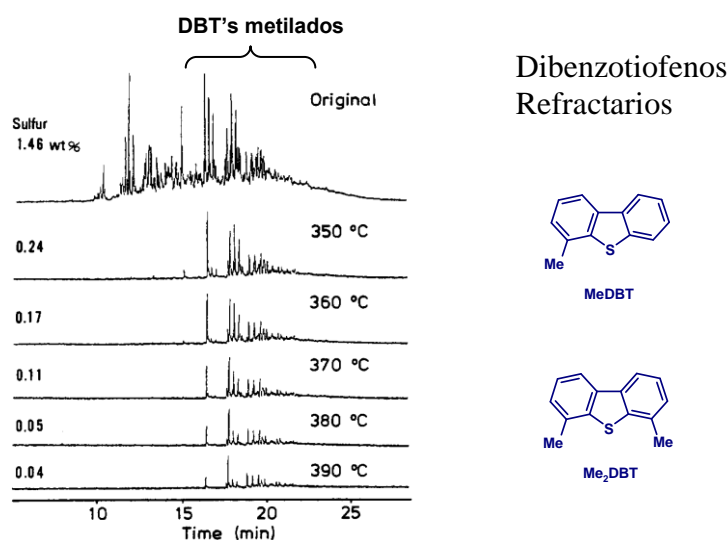
**Reacción 1.2.1.-** Reacción general de hidrodesulfuración.<sup>3</sup>

Debido a la alta demanda de combustibles que tiene la sociedad actual, las reservas de petróleo ligero que son fáciles de procesar están disminuyendo drásticamente, de manera que es necesario el uso de petróleo pesado, el cual es más difícil de procesar por los métodos convencionales de HDS. El azufre debe de eliminarse del petróleo porque al llevarse a cabo la combustión de sus derivados, es desprendido a la atmósfera en forma de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), los cuales al reaccionar con la humedad del ambiente generan el fenómeno de contaminación atmosférica conocido como lluvia ácida.

Además, la presencia de compuestos azufrados durante los subsecuentes procesos de refinación, envenenan los catalizadores que contienen metales preciosos utilizados durante la reformación y craqueo de hidrocarburos.<sup>5</sup> Otra razón por la cual es necesario eliminar los compuestos azufrados es que si no son quemados en los procesos de combustión, estos se pueden incorporar a las partículas menores a 2.5 micras (PM<sub>2.5</sub>), para las cuales los seres vivos no tienen defensas y pueden entrar directamente al sistema respiratorio, siendo las causantes de enfermedades como: irritación, bronquitis, asma, enfisema, pulmonía y en exposición prolongada cáncer o incluso la muerte.<sup>6</sup> Por lo

tanto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos y su homóloga en la Unión Europea, han establecido gradualmente niveles cada vez más bajos de azufre en combustibles. El contenido de azufre en gasolinas y diesel debe ser reducido de los niveles actuales (300-500 ppm) a <30 ppm en Estados Unidos a partir del 2006; y en Europa a <10 ppm desde el 2008.<sup>7</sup>

Hasta el momento no existen catalizadores que puedan efectuar la remoción de la totalidad del DBT y sus análogos impedidos estéricamente 4-metildibenzotiofeno (4-MeDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), los cuales son los principales responsables del alto contenido de azufre en los combustibles derivados del petróleo aún después del proceso de HDS. Cuando el proceso de HDS es capaz de remover los metil-DBT's es denominado "desulfuración profunda". El desarrollo e implementación de mejoras en sistemas catalíticos es sujeto de estudio por un gran número de grupos de investigación. Sin embargo, aún no existen soluciones satisfactorias a este problema como se muestra en la figura 1.2.2, el cromatograma ejemplifica como los compuestos dibenzotiofenicos y sus derivados metilados son los que presentan menores rendimientos al proceso de HDS convencional, aún a altas temperaturas cercanas a los 400 °C.



**Figura 1.2.2-** Cromatograma de petróleo sometido al proceso de HDS a diferentes temperaturas.<sup>2</sup>

Los estudios de modelaje de la actividad catalítica presentada por la mayoría de los sulfuros de metales de transición han resultado en la obtención de ciertas tendencias de reactividad, las cuales apuntan a que los sulfuros metálicos del grupo del platino son los que presentan la mayor actividad hacia el proceso de HDS, pero su uso en la industria es limitado debido a su alto costo.<sup>8</sup>

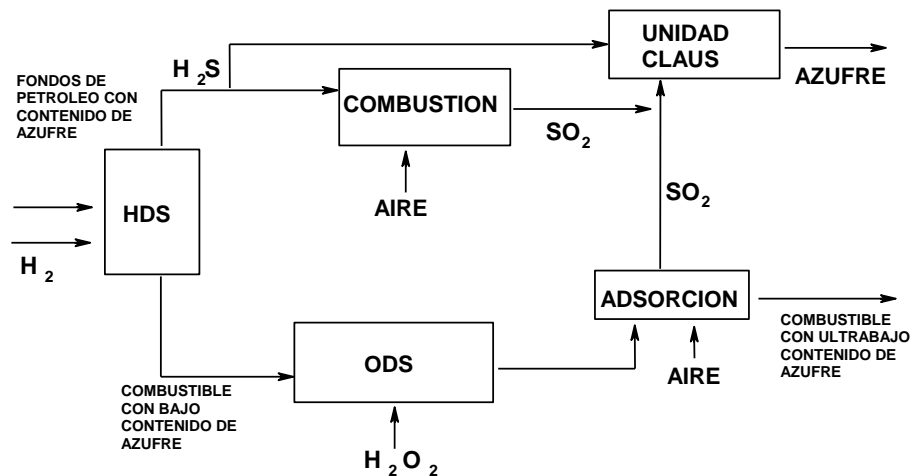
Diversos estudios de la HDS a nivel industrial han sido llevados a cabo, por ejemplo, utilizando ciertos aditivos como fósforo<sup>9</sup> o boro;<sup>10</sup> cambiando el soporte del catalizador heterogéneo hacia el uso de zeolitas naturales y artificiales<sup>11</sup> o carbón activado,<sup>12</sup> todo esto en busca de mejoras sustanciales en el proceso que permitan la desulfuración de DBT y sus análogos impedidos, así como la disminución de los costos de operación del proceso.

Por las razones descritas anteriormente, es necesario llevar a cabo mejoras en los catalizadores actuales, así como establecer nuevas metodologías que permitan la eliminación del azufre presente en los compuestos derivados del DBT, para así reducir el contenido de azufre en los combustibles por debajo de los niveles exigidos actualmente, por ello se describe una alternativa viable al respecto.

### **1.3.-Oxido desulfuración (ODS).**

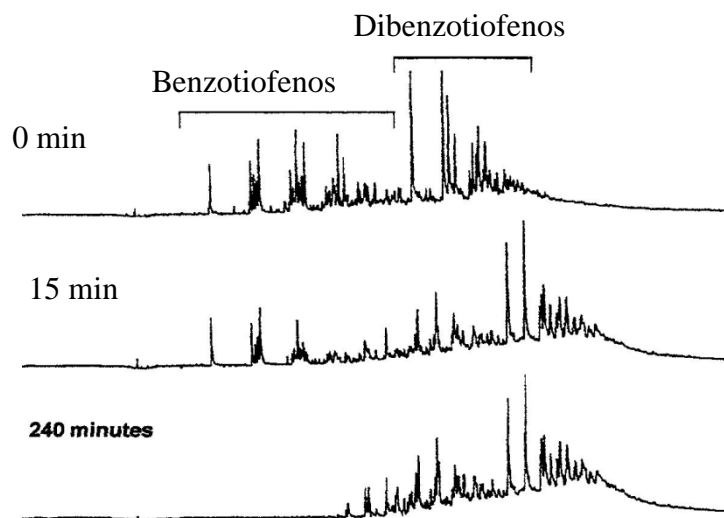
En los últimos años se ha hecho énfasis en la investigación para eliminar los compuestos azufrados poco reactivos tales como DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, una forma innovadora de eliminar estas moléculas, que funciona muy bien pero no resuelve del todo el problema, se logra mediante la oxidación de estos compuestos azufrados formando las sulfonas correspondientes, en el proceso conocido como desulfuración oxidativa de combustibles (ODS), siendo actualmente una alternativa viable y diferente al proceso de (HDS). En el cuál se emplea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y un catalizador de tipo heteropolianion, este proceso se ha implementado en planta piloto, como en algunas refinerías a

gran escala.<sup>13</sup> Las sulfonas formadas son separadas por absorción sobre gel de sílice. El diagrama de flujo del proceso se ilustra en la (Figura 1.3.1).



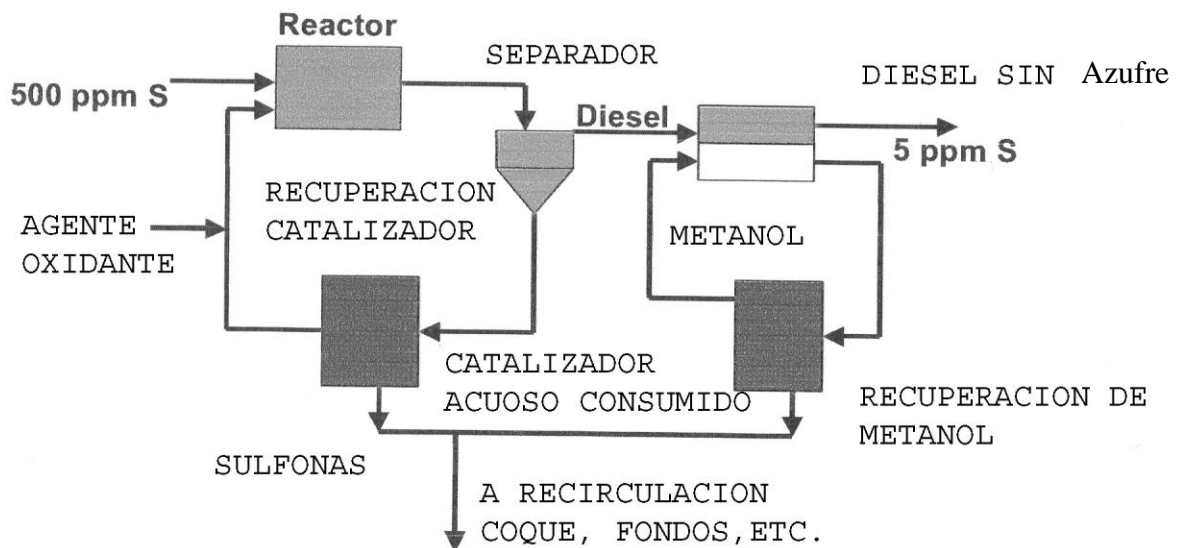
**Figura 1.3.1.-** Diagrama de flujo del proceso de Oxido desulfuración (ODS).<sup>13</sup>

Dicho proceso de ODS fue monitoreado durante 4 h por GC-MS, en el cual se observa la disminución de benzotiofenos, dibenzotiofeno y parte de los dibenzotiofenos no-sustituidos, persistiendo aún los dibenzotiofenos metilados en posiciones 4 y 6<sup>13</sup> (Figura 1.3.2).



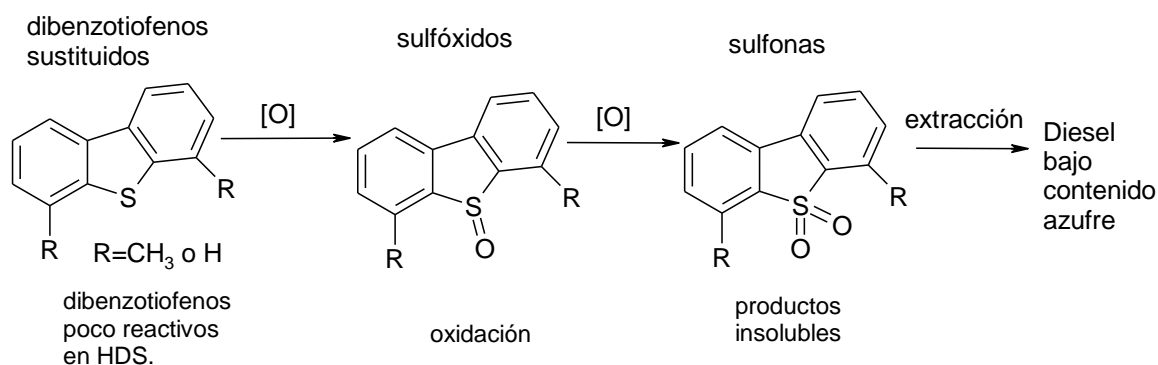
**Figura 1.3.2.-** GC-con detector específico de azufre después del proceso de ODS.<sup>13</sup>

Una gran desventaja del proceso de ODS es la generación de grandes cantidades de sulfonas, que principalmente son residuos y no son empleadas en otras aplicaciones como materias primas. Industrialmente Levy y Rappas de (Unipure corporation), Decanio y Nero (Texaco inc.), informan el sistema de ODS, llamado Unipure ASR-2,<sup>14, 15</sup> el cual constituye uno de los primeros procesos de refinación para lograr un contenido ultrabajo de azufre en Diesel. El cual consiste en oxidar las especies azufradas a sulfonas mediante el uso de agentes oxidantes acuosos, en presencia de un catalizador, la oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica y 250 °F. La conversión total se hace con un tiempo de residencia en reactor de 5 minutos. Lo innovador radica en la fácil separación de productos y reactivos, por separación en columna de alúmina y la extracción de los productos con metanol. Este último se recupera mediante una destilación aislando las sulfonas, también el catalizador se recupera y regenera, obteniendo del proceso un combustible (diesel) de 5 ppm o menos de azufre. Es importante notar que de este proceso, a partir de 1000 barriles de diesel con una concentración de compuestos azufrados de 500 ppm, se obtiene aproximadamente 1 tonelada de sulfonas. Figura 1.3.3.



**Figura 1.3.3.** - Diagrama del proceso de ODS industrial.<sup>14,15</sup>

Este método de desulfuración produce gasolinas y diesel de buena calidad, las cuales cumplen con las normas oficiales en vigencia en plantas de refinación de Europa. Se busca implementar este método para ser utilizado y por consiguiente cumplir con la normatividad del protocolo de Kyoto. La mezcla de sulfonas tiene una pureza alrededor del 95%, las cuales aún deben ser desechadas o aplicadas en otros procesos químicos. UniPure está investigando una gama de aplicaciones a estos compuestos encaminados a usarlas en sus plantas. La reacción general de dicha transformación química se ilustra en el esquema 1.3.1.



**Esquema 1.3.1.-** Reacción general del proceso de ODS.<sup>15</sup>

Dentro de los avances recientes en materia de ODS existen diversos métodos de oxidación de los compuestos azufrados algunos de los más novedosos destacan los siguientes: Bassi<sup>16</sup> realizó la oxidación de los compuestos azufrados mediante sistemas bifásicos diesel-acetonitrilo con ultrasonido y catálisis básica con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Otro trabajo relevante es el realizado por Lu<sup>17</sup> y colaboradores donde utilizan carbón activado para absorber las moléculas de dibenzotiofeno, reteniendo el DBT en el carbón activado-DBT, en el cual con la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza la oxidación debido a que el peróxido es activado por las partículas de carbón activado produciendo radicales hidroxilo que son fuertes agentes oxidantes. En este trabajo se obtuvieron mejores resultados de ODS comparado con el método clásico de absorción sobre alúmina, además mostraron que el absorbente es reutilizable y puede mantener las condiciones de ODS varios ciclos.

Por otra parte un ejemplo de catálisis ácida en ODS es el estudiado por Sharipov<sup>18</sup> y colaboradores, donde el principio básico es la oxidación de los compuestos azufrados con  $H_2O_2$  en una típica reacción de catálisis ácida. Se propone que el ácido polariza el enlace O-O en el  $H_2O_2$  acelerando la reacción por disminución de la energía de activación, utilizando diferentes ácidos y observando que a mayor cantidad de ácido utilizado aumenta la oxidación.

García-Gutierrez<sup>19</sup> y colaboradores realizaron ODS de DIESEL MEXICANO, con un sistema que utiliza  $H_2O_2$  catalizado por polimolibdatos soportados sobre alumina en un sistema bifásico Diesel-Acetonitrilo, en el cual se observó que los compuestos más difíciles de eliminar como 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT mediante medios convencionales de HDS, bajo este tratamiento resultaron ser activos en ODS bajo las condiciones exploradas.

Algunos grupos de investigación han informado mejoras sustanciales del proceso, por ejemplo Yen<sup>20</sup> y colaboradores reportan el proceso modificado de oxido desulfuración asistida por ultrasonido en presencia de líquidos iónicos utilizando compuestos modelos como T, BT y DBT, después de la reacción y extracción logran eliminar el 97-99% de los contaminantes de una muestra con una concentración de compuestos azufrados alrededor de 500 ppm.

Houalla y colaboradores<sup>21</sup> informan la oxidación de dibenzotiofeno con un sistema metal-oxígeno-aldehído, donde se hicieron reaccionar sales de Co, Mn y Ni, en fase homogénea y heterogénea (soportado sobre óxidos de alumina), en ambas fases el Co y Mn, presentaron buena actividad. Pero las sales de Ni y NiO resultaron con baja actividad a la oxidación de DBT, en donde se hace necesario la presencia del sistema aldehído-oxígeno para la generación del peroxiácido que lleva a cabo la oxidación del DBT, en sistemas modelo y diesel comercial.

Otro estudio del cual se obtienen resultados interesantes, es el efecto que tienen compuestos con heteroátomos como nitrógeno sobre la transformación de ODS, caso donde Li y colaboradores<sup>22</sup> reportan el efecto que tienen compuestos nitrogenados como piridina, pirrol, quinolina e indol, en



---

---

presencia de un catalizador de titanosilicato microporoso TS-1. Donde observaron que la piridina y el pirrol tienen un efecto de disminución en la actividad catalítica, al incrementar la cantidad de compuesto nitrogenado en la mezcla de reacción, hacia la oxidodesulfuración de tiofeno. Es de resaltar que la presencia de compuestos más impedidos estéricamente como el indol y la quinolina no presentaron efecto inhibitorio hacia la reacción de oxidodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, atribuyendo este comportamiento a la mayor basicidad de la piridina y del pirrol, en conjunto con la fuerte adsorción de estas y sus derivados oxidados a los sitios activos del catalizador, con lo que se establece una clara competencia entre los compuestos nitrogenados y los azufrados por los sitios activos del catalizador.

Recientemente Cedeño-Caero<sup>23</sup> reportó la deoxidodesulfuración catalítica de Diesel-comercial Mexicano y Diesel modelado utilizando catalizadores comerciales ya agotados usados previamente en HDS. En este trabajo encontraron que bajo sistemas bifásicos diesel/solvente, la cantidad de sulfona producida es equivalente al dibenzotiofeno que se encuentra disuelto en el disolvente. Los catalizadores utilizados fueron óxidos de vanadio y molibdeno soportados sobre pellets de  $\gamma$ -alumina, para los cuales utilizaron  $H_2O_2$  ó ter-butil hidroperóxido (TBHP) como agentes oxidantes de los DBT's. Encontrando en general, bajas conversiones cercanas al 30% a las sulfonas derivadas, los rendimientos fueron mejores con  $H_2O_2$  en comparación con TBHP al utilizar el sistema monometálico V/ $Al_2O_3$ . Sin embargo, al utilizar sistemas bimetálicos V/Mo/ $Al_2O_3$  observaron menores rendimientos que los antes encontrados, también informan que la presencia de agua disminuye la actividad catalítica por la descomposición del agente oxidante, la reutilización del catalizador por varios ciclos mostró la caída gradual de la actividad catalítica, pero el logro más importante es el reuso de los catalizadores comerciales utilizados en HDS.

La mejora de este método alternativo se encuentra en desarrollo por parte de diversas empresas como: (BP corp. Amoco, DS2tech Inc., Carnegie-Mellon Univ, Exxon Corp., Oxochem Tech Inc., Unipure Energy Corp., SulphCo, Stanciulescu todas de USA), Totalfinaelf Corp., (Francia), utilizan  $H_2O_2$  como oxidante; Gulf Oil Corp R&D (USA) utiliza  $HNO_3$ , Lyondell Chem corp. (USA) usa terbutilhidroperóxido, UOP (USA) usa hidroperóxido-hidrocarbonado mientras que, Petrobras (Brazil) usa  $H_2O_2$ , todas estas compañías tienen 31 patentes.<sup>24</sup> La compañía "The Chinese Petroleum Corp. (CPC, en Chia Yi, Taiwan)", se encuentra instalando una planta piloto con una capacidad de oxidesulfuración para 1-bbl/día, de petróleo bajo condiciones no acuosas en una sola fase sin necesidad de catalizador.<sup>25</sup>

## **2.- ANTECEDENTES**

## 2.1.-TIPOS DE COORDINACIÓN DE TIOFENOS.

La forma en las que el centro metálico interactúa con la molécula tiofénica a nivel molecular ha sido estudiada muy ampliamente, encontrándose diversas formas de coordinación de los tiofenos.<sup>26</sup> Algunas de las cuales se ilustran en la Figura 2.1.1.<sup>27</sup> En particular para el caso de DBT se pueden formar complejos ( $\eta^6$ ) a un anillo bencénico del DBT.<sup>3</sup>

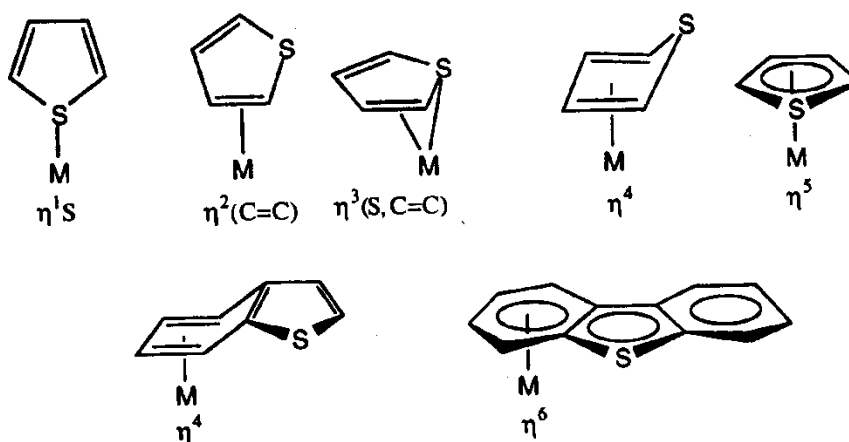


Figura 2.1.1.- Tipos de coordinación para moléculas tiofénicas.<sup>3, 28, 29.</sup>

También se ha demostrado que la formación de tiametalaciclos ha resultado de importancia en reacciones conducentes a HDS, por lo que se discutirá de una manera más amplia más adelante en una sección de tiametalaciclos.<sup>28, 29</sup> figura 2.1.2.

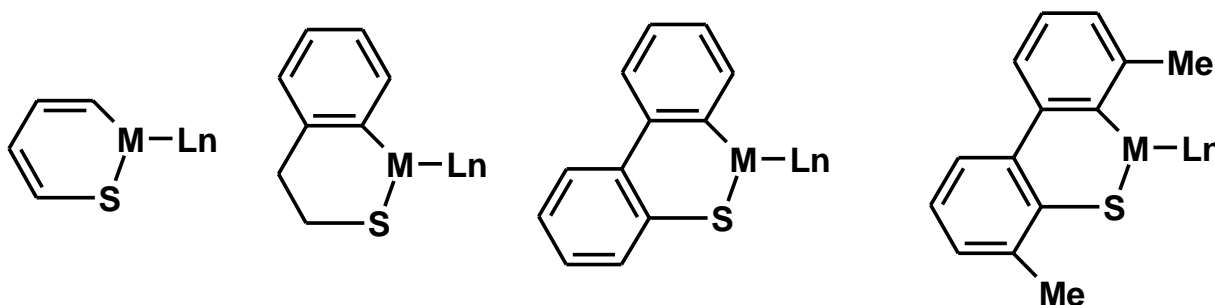


Figura 2.1.2.- Tipos de coordinación para moléculas tiofénicas.<sup>3, 28, 29.</sup>

## 2.2.-FORMAS DE COORDINACIÓN DE SO<sub>2</sub> FRENTE A CENTROS METÁLICOS.

Dependiendo de la naturaleza del centro metálico y la naturaleza de los ligantes, los metales se coordinan al dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en diferentes formas ó modos, tales como: i) ( $\eta^1$ (S-planar)), ii) ( $\eta^1$ (S-piramidal)), iii) ( $\kappa^2$ -(S,O-enlace lateral)), iv) ( $\eta^1$ -(O-enlace lineal)), v) ( $\eta^1$ -(O-enlace angular)) con configuraciones U-, Z-, vi) ( $\eta^2$ -(O,O-enlace quelato)), vii) ( $\kappa^3$ -(O,S,O-enlace tipo alilo)) (Figura 2.2.1).

Varias de las formas de coordinación han sido caracterizadas, en particular las formas i-iii y v han sido observadas y caracterizadas previamente, en complejos metálicos y aductos relativamente estables, mientras que algunas de las formas iv, v, vi, vii son teóricas y otras se han encontrado en pocos reportes en la literatura.<sup>30, 31</sup>

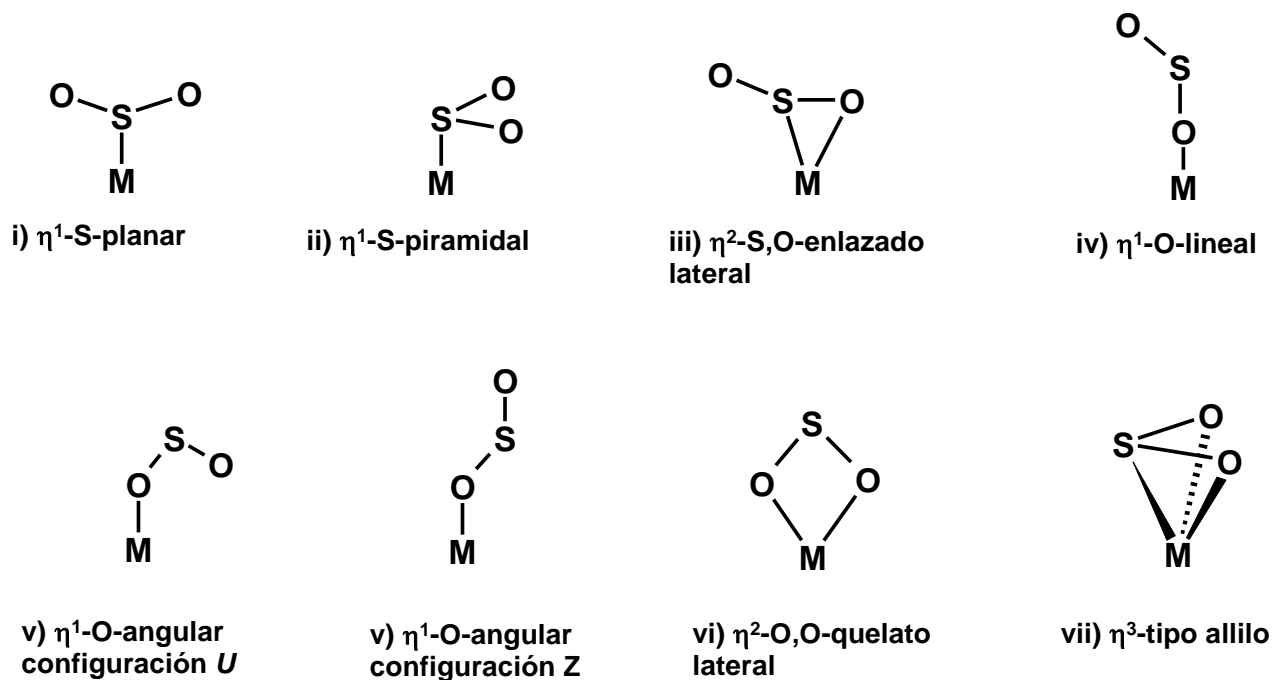
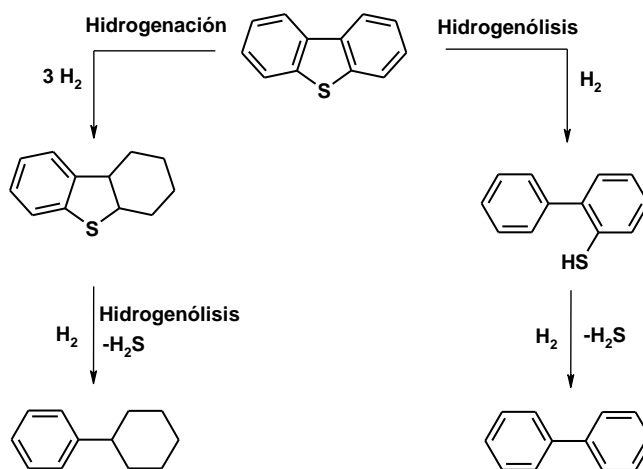


Figura 2.2.1. -Formas de coordinación del SO<sub>2</sub> a centros metálicos.<sup>30</sup>

### 2.3.-Propuestas mecanísticas para la reacción de HDS.

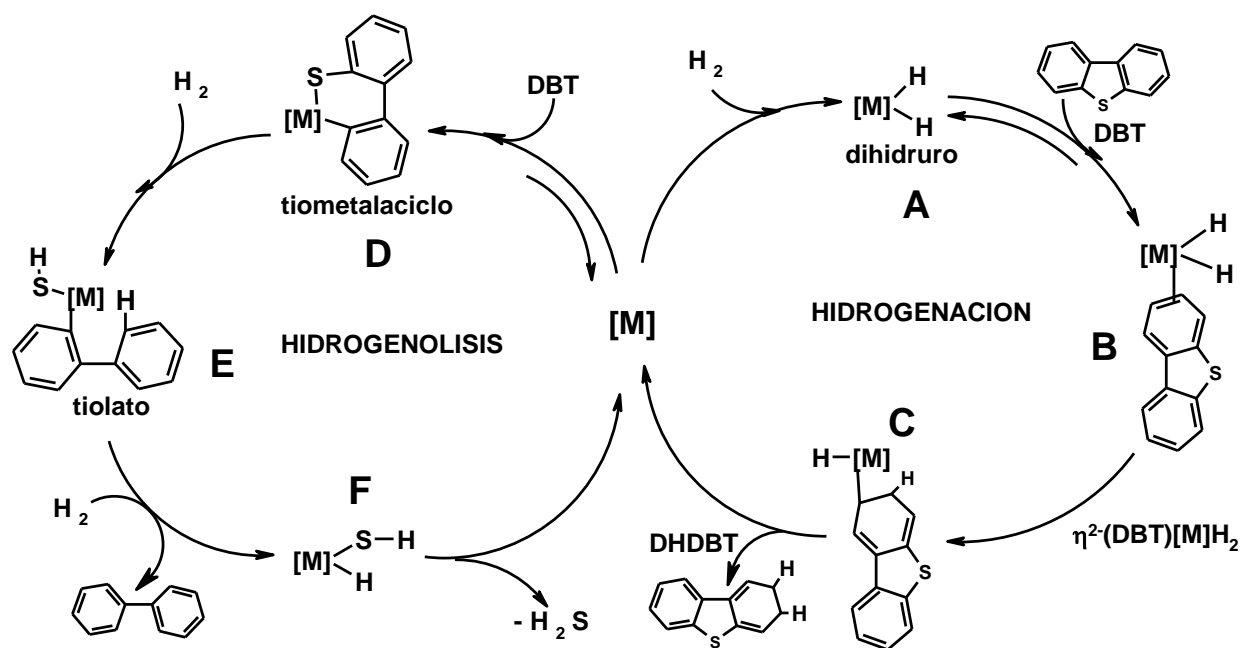
Diversos estudios teóricos y experimentales han planteado la existencia de dos principales mecanismos de reacción durante el proceso de HDS de DBT y sus derivados más impedidos, los cuales operan independientemente.<sup>3,4,32</sup> Uno de los mecanismos principales es conocido como hidrogenólisis, el cual implica como primer paso la ruptura del enlace C-S para formar un derivado tiol, y la subsecuente ruptura de otro enlace C-S, para la formación de bifenilo libre de azufre y H<sub>2</sub>S como destino final de este último. El otro mecanismo involucrado es conocido como hidrogenación que implica la hidrogenación parcial o total del anillo aromático presente en la molécula, rompiendo la aromaticidad y la rigidez de la molécula, haciéndola más susceptible hacia la ruptura del enlace C-S, estos mecanismos se presentan en la figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1.-** mecanismo propuesto de HDS para DBT.<sup>3</sup>

De acuerdo a las propuestas mecanísticas anteriores, los productos de la hidrogenólisis obtenidos durante el proceso de HDS, se derivan de la ruptura del enlace C-S del fragmento dibenzotiofenico, posiblemente mediante la formación de intermediarios tipo tiametalacíclicos como los intermediarios más relevantes si un catalizador metálico está presente. La hidrogenación es explicada por la interacción del anillo aromático del compuesto azufrado con el centro metálico, mediante la coordinación del centro metálico a la nube  $\pi$  del anillo.

En diversos estudios se ha demostrado que ambos mecanismos de reacción son posibles en la HDS, que se lleve a cabo una u otra depende principalmente del metal implicado, la naturaleza donadora / aceptora de los ligantes, de la riqueza electrónica intrínseca de la unidad catalítica, la capacidad del metal por formar enlaces con los sustratos tiofenicos, la naturaleza del sustrato y finalmente de las condiciones de reacción, las cuales se ejemplifican a continuación en la figura 2.3.2.

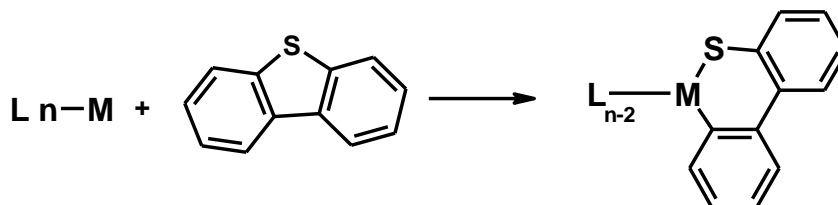


**Figura 2.3.2.-**Diagrama comparativo de los pasos determinantes en la hidrogenación e hidrogenólisis (adaptación).<sup>32,33,34</sup>

Algunos ejemplos importantes de catálisis homogénea para la reacción de hidrogenación se informan con Rh e Ir para el caso de BT,<sup>33,34</sup> donde se observa la hidrogenación del BT con marcaje isotópico con deuterio.

## 2.4.-TIAMETALACICLOS.

Como se mencionó anteriormente, uno de los pasos claves en el mecanismo de hidrogenólisis es la formación de los tiametalaciclos; se ha observado que los tiofenos en general reaccionan con centros metálicos ricos en electrones, preferentemente con aquellos que tienen sitios de coordinación vacantes ó fácilmente generables, formando como producto un tiametalaciclo, resultado de la inserción del centro metálico en el enlace C-S, debido a la ruptura de este enlace C-S. Figura 2.4.1.



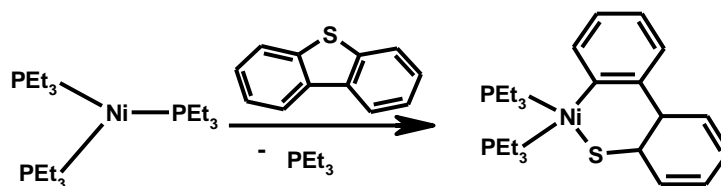
**Figura 2.4.1.-** Formación del tiametalaciclo de dibenzotiofeno.

Debido a la similitud estructural entre dibenzotiofenos y las sulfonas derivadas de los mismos, a continuación se presentan algunos casos relevantes de tiametalaciclos informados para dibenzotiofenos.

En la literatura son muy pocos los reportes sobre activación de dibenzotiofenos, en la mayoría proponen intermediarios tiametalaciclicos y metalaciclicos los cuales forman productos de hidrógenolisis como el bifenilo. En particular con dibenzotiofeno existen informes de formación de tiametalaciclos, producto de la escisión del enlace C-S del dibenzotiofeno con compuestos organometálicos, observados en una gran variedad de compuestos ricos en electrones, por ejemplo; utilizando compuestos mononucleares como  $[(Cp^*Ru(CO)_2Cl)]$  Angelici,<sup>35, 36</sup>  $[(bipy)(COD)Ni]$  Eisch,<sup>49</sup>  $[Ni(PEt_3)_3]$  García,<sup>42</sup>  $[Pt(PEt_3)_3]$  García<sup>45, 37,46,47</sup>); ó dinucleares como  $[(Ni(dippe)H)_2]$  Jones,<sup>43,44</sup> García<sup>50</sup>) y cúmulos metálicos  $[(Fe_3(CO)_{12})]$  Rauchfuss<sup>38</sup>,  $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$  Arce<sup>39</sup>,  $[Ru_3(CO)_{12}]$  García<sup>40</sup>,  $[(\eta^5Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu^3-H)_2]$  Suzuki<sup>41</sup>).

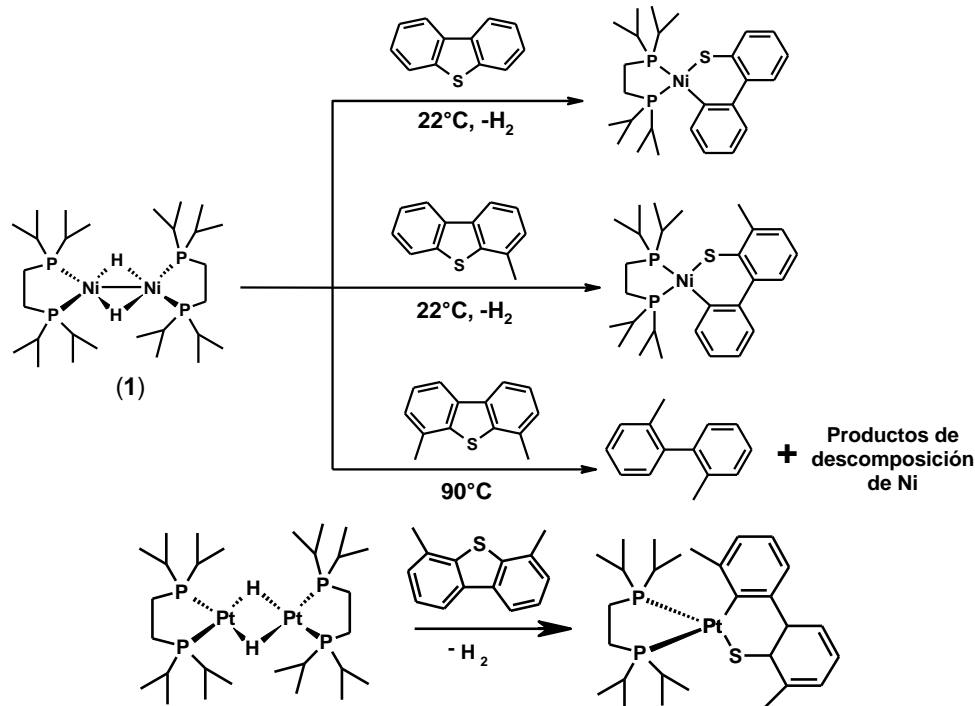


Uno de los primeros informes relacionados con la formación de tiametalaciclos de DBT con compuestos de níquel, fue reportado por nuestro grupo de trabajo.<sup>42</sup> En el cual se hizo reaccionar el compuesto  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  con DBT para generar el correspondiente tiametalacido, tal como se muestra en la figura 2.4.2, sin embargo el compuesto formado nunca fue aislado debido a su inestabilidad.



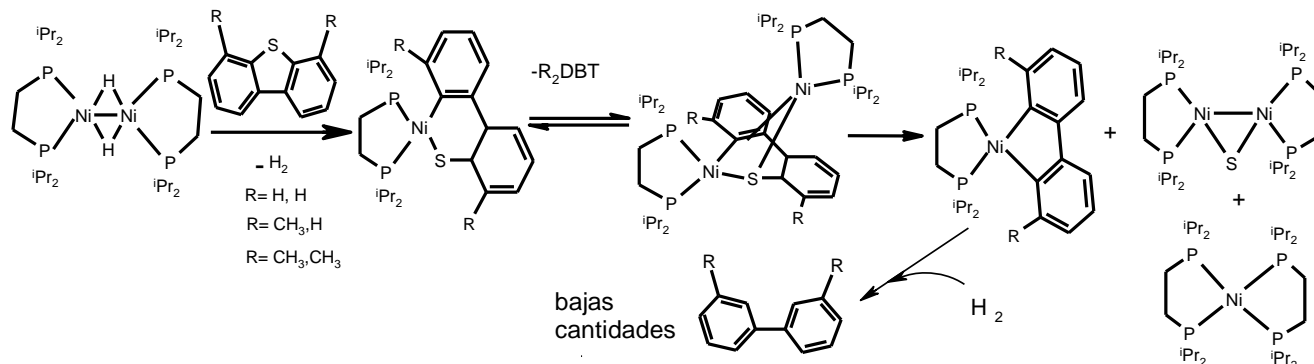
**Esquema 2.4.2.-** Formación del tiametalacido con níquel y monofosfina.<sup>42</sup>

Se ha observado que complejos metálicos del grupo 10 (Ni, Pt) forman tiametalaciclos estables con T, BT, DBT, con excepción del Pd. El grupo de trabajo de Jones<sup>43</sup> reportó la formación de tianíquelaciclos utilizando el compuesto dímérico  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  con algunos de los sustratos que presentan menores rendimientos en HDS como son; DBT, MeDBT, cuyas formulaciones son  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,S)MeDBT})]$ , respectivamente. Los autores proponen que el Me<sub>2</sub>DBT debe formar un complejo similar, no aislado en el caso de níquel. El cual si fue aislado en el caso de usarse el dímero de platino  $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ , caracterizado inequívocamente por difracción de RX con la formulación esperada  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)Me}_2\text{DBT})]$ , el cual es producto de la escisión del enlace C-S del Me<sub>2</sub>DBT, también se informa la formación otros tiametalaciclos con DBT y MeDBT con formulaciones similares. En esta publicación se informa<sup>43</sup> que el complejo de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  favorece la formación de los derivados bifenílicos vía intermediarios tiametalaciclos. En el caso del compuesto de platino es necesario un exceso del compuesto de platino para que ocurra la desulfuración, debido probablemente a la mayor estabilidad del tiametalacido formado, figura 2.4.3.



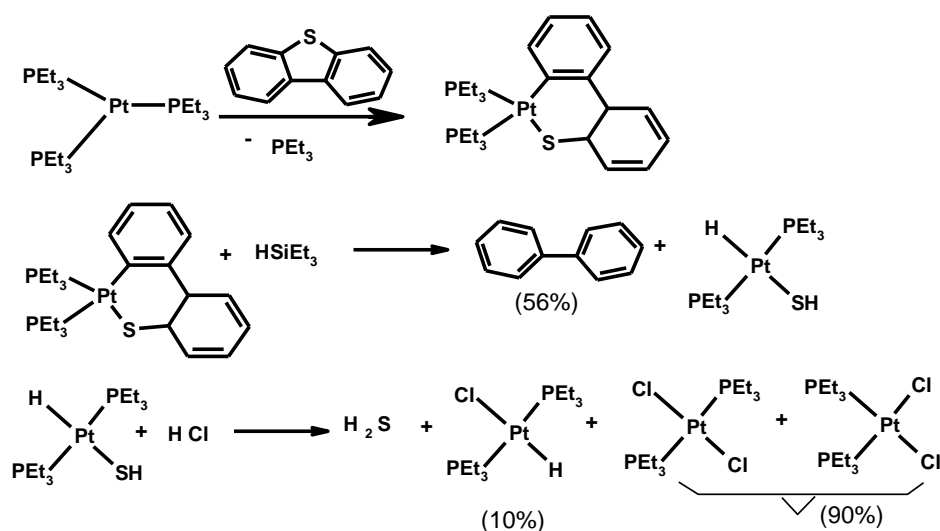
**Figura 2.4.3.** -Formación de tiametalaciclos con complejos del tipo  $[M(\text{dippe})\text{H}]_2$  con  $M=\text{Ni}, \text{Pt}$ .<sup>43</sup>

Adicionalmente el grupo de Jones,<sup>44</sup> ha estudiado la termólisis de los tiametalaciclos preparados y reacciones de intercambio entre distintos tiofenos y observó que el orden de estabilidad termodinámica de los intermediarios tiametalaciclos es  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-dibenzotiofeno})] \gg [(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-tiofeno})] > [(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-benzotiofeno})]$ . Se presume que la especie  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$  de  $14 e^-$  es clave en el proceso de desulfuración, figura 2.4.4.



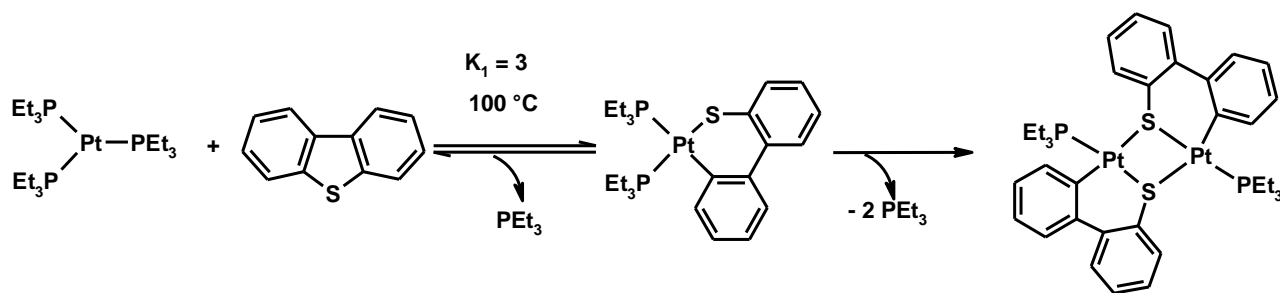
**Esquema 2.4.4.**- Reactividad de  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  con dibenzotiofenos y sus derivados metilados, con la formación de aductos metalaciclicos y la hidrogenación para liberar bifenilos derivados.<sup>44</sup>

Otro tiaplatinaciclo de importancia fue obtenido con el sistema  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y DBT, formando uno de los primeros tiametalaciclos para este metal con formulación  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$ .<sup>45</sup> Este complejo reacciona en presencia de hidruros formando bifenilo, el cual es el producto de HDS del DBT. El azufre inicialmente forma el compuesto  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})]$ , el cual en presencia de ácidos libera  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 2.4.5), cabe resaltar que en este sistema, se obtienen los mismos productos que en el proceso industrial. Este sistema se considera un buen modelo de lo que sucede en fase heterogénea, ya que los catalizadores empleados en la industria son fuentes potenciales de hidruros y también de hidrógenos ácidos.



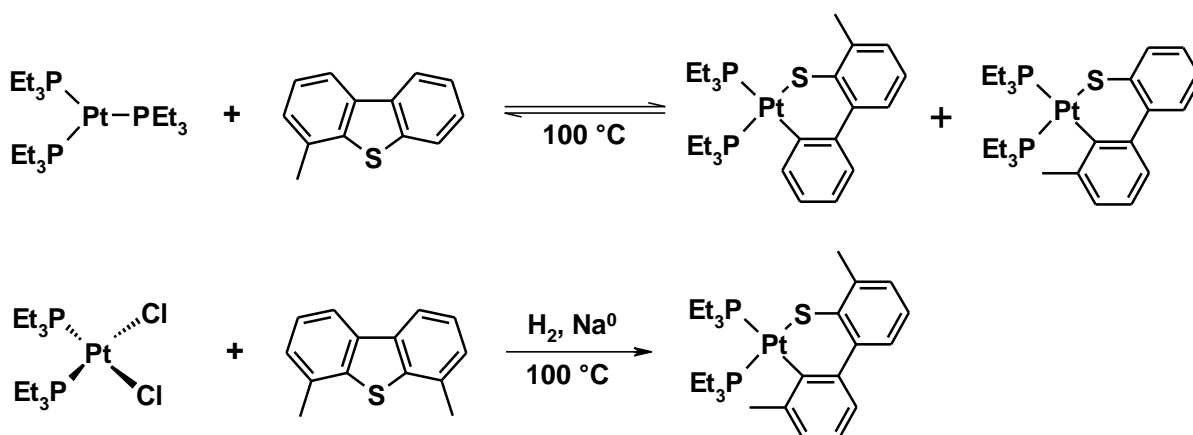
**Figura 2.4.5.-** Formación e identificación de los tiaplatinaciclos, y los productos de hidrodesulfuración con diferentes fuentes de hidruros y protones.<sup>45</sup>

El calentamiento del tiametalaciclo  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$  en disolución forma el compuesto dimérico  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]_2$ , como se muestra en la figura 2.4.6.



**Figura 2.4.6.-** Dimerización del tiaplatinaciclo  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$ .<sup>45</sup>

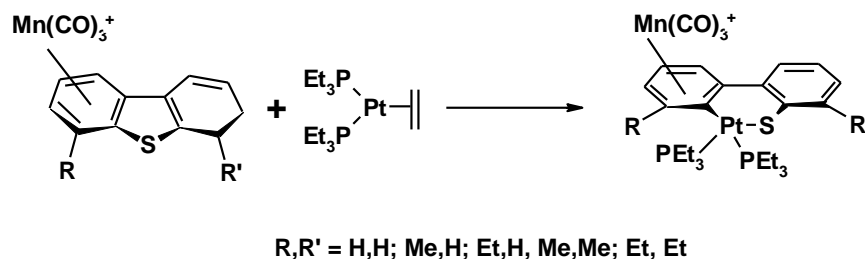
La activación de los dibenzotiofenos mas refractarios en el proceso de HDS, se ha estudiado en nuestro grupo de trabajo habiéndose documentado la escisión del enlace C-S del 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, con el complejo de platino [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], produciendo dos isómeros de ruptura del enlace C-S para el caso de 4-MeDBT, uno en la posición adyacente al grupo metilo y el otro en la posición distante en una proporción (1:1). En el caso del 4,6-Me<sub>2</sub>DBT no se aisló el producto de apertura C-S.<sup>46</sup> Razón por la cual fue necesario utilizar otra fuente de platino para la generación del fragmento [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] de 14e- que se propone como la especie activa para realizar la ruptura C-S, para ello se realizó la reacción del complejo *cis*-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] con sodio metálico (figura 2.4.7),<sup>47</sup> esta reactividad de los compuestos de platino es de importancia para el modelaje de HDS, ya que demuestra que pueden ser utilizados este tipo de compuestos para la desulfuración de los compuestos dibenzotiofenicos más refractarios e impedidos estéricamente.



**Figura 2.4.7.-** Formación de los tiaplatinaciclos derivados con 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.<sup>46,47</sup>

Sweigart y colaboradores, informan un sistema conocido como activación remota de sustratos dibenzotiofénicos, por medio de la coordinación de un fragmento  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^{3+}$  de una manera  $\eta^6$  al anillo aromático, lo cual ocasiona que el sustrato sea más susceptible a la adición oxidativa del enlace C-S sobre un centro metálico de platino.<sup>48</sup> De esta forma, este grupo logró la inserción del enlace C-S de DBT, 4-MeDBT, 4-EtDBT, 4,6-Me<sub>2</sub>DBT y 4,6-Et<sub>2</sub>DBT hacia el compuesto de platino  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ , encontrándose en todos los casos que el producto obtenido

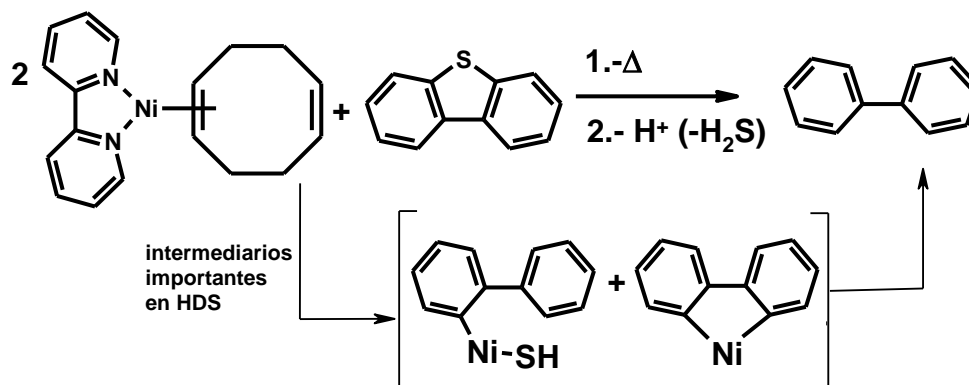
corresponde a la ruptura del enlace C-S adyacente al anillo aromático que se encuentra coordinado al fragmento  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ , tal como se muestra en la figura 2.4.8.



**Figura 2.4.8.-** Formación de tiametalociclos mediante activación remota del fragmento dibenzotiofénico.<sup>48</sup>

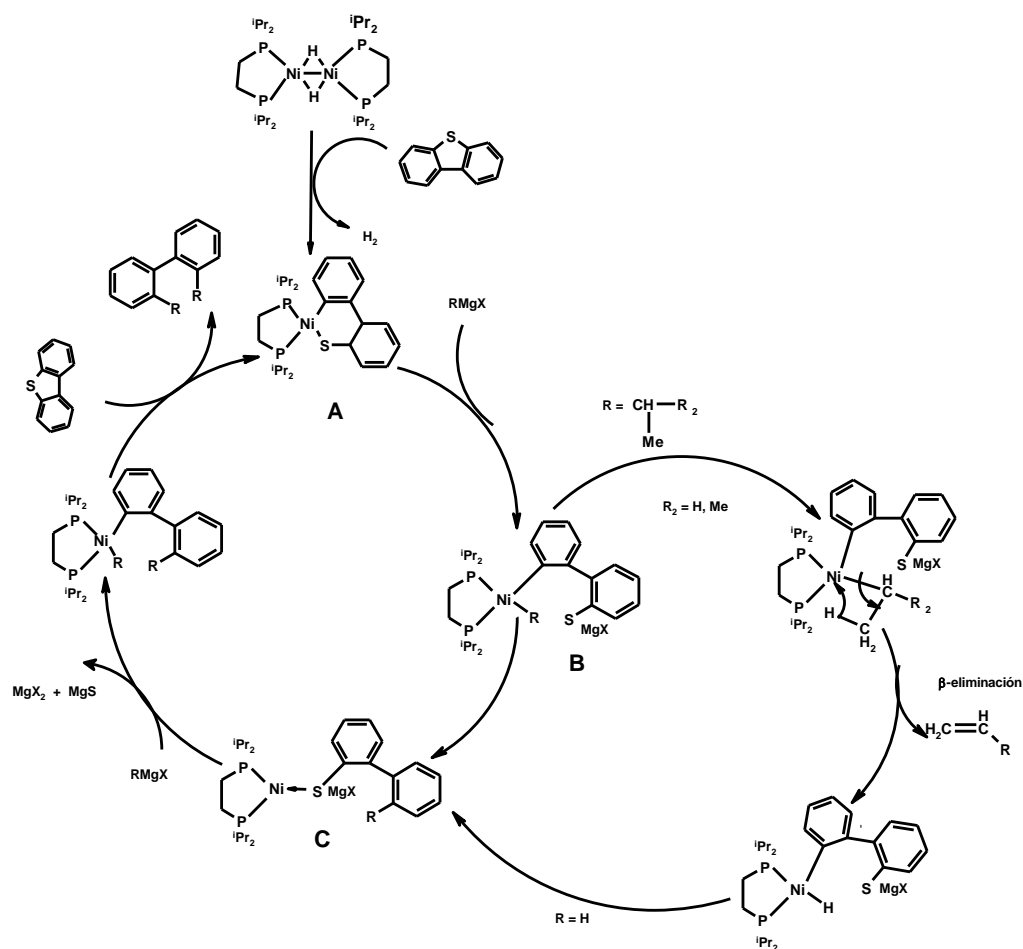
## 2.5.- Modelaje de la reacción de HDS con complejos metálicos homogéneos.

Uno de los primeros trabajos reportados, utilizando ligantes auxiliares nitrogenados fue hecho por Eisch<sup>49</sup> y colaboradores, que hicieron reaccionar el complejo metálico 2,2'-bipiridil-1,5-ciclooctadieno-niquel (0), variando el ligante nitrogenado desde 2,2'-bipiridil, fenantrolinas hasta piridinas, observando la formación de algunos intermediarios conducentes a HDS, como por ejemplo metalociclos (Figura 2.5.1), se comparan los rendimientos hacia la eliminación del azufre del DBT, con el uso de las diferente aminas. Teniéndose el mejor rendimiento en el caso del ligante 2,2-bipiridil, aunque en estos resultados es posible observar que los rendimientos son bajos, lo más relevante es que se dan reacciones de HDS con ligantes  $\sigma$ -donadores por nitrógeno, proponiéndose la formación de intermediarios claves como metalociclos y sulfuros.



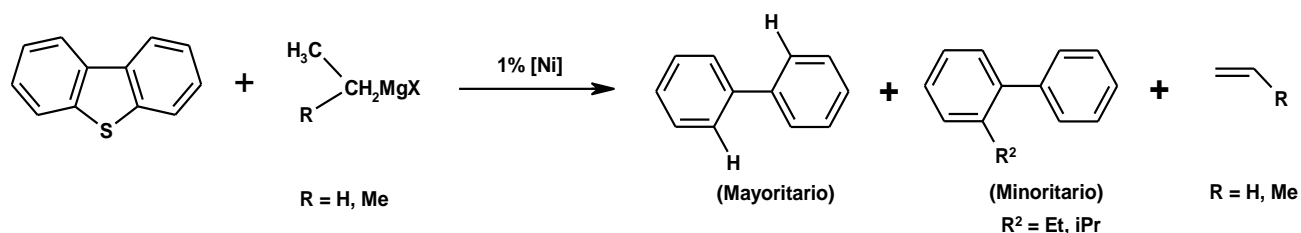
**Figura 2.5.1. -** Reactividad de 2,2'-bipiridil-Niquel(0)-COD y dibenzotiofeno.<sup>49</sup>

Recientemente nuestro grupo de investigación informó la desulfuración catalítica de DBT y Me<sub>2</sub>DBT, utilizando complejos organometálicos de níquel tales como [Ni(dippe)H]<sub>2</sub>, [Ni(dcype)H]<sub>2</sub> y [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], con cargas de catalizador de 0.1-1 % mol, con adición de otros promotores como los derivados alquílicos de los reactivos Grignard, los cuales favorecen la desulfuración y la formación de subproductos como MgX<sub>2</sub> (X=Br ó Cl) y MgS, la formación de estos productos actúa como fuerza directriz de la reacción, los rendimientos de reacción oscilan entre 90-100% de conversión a bifenilos sustituidos;<sup>50</sup> habiéndose propuesto el mecanismo de reacción mostrado en el esquema 2.5.2.

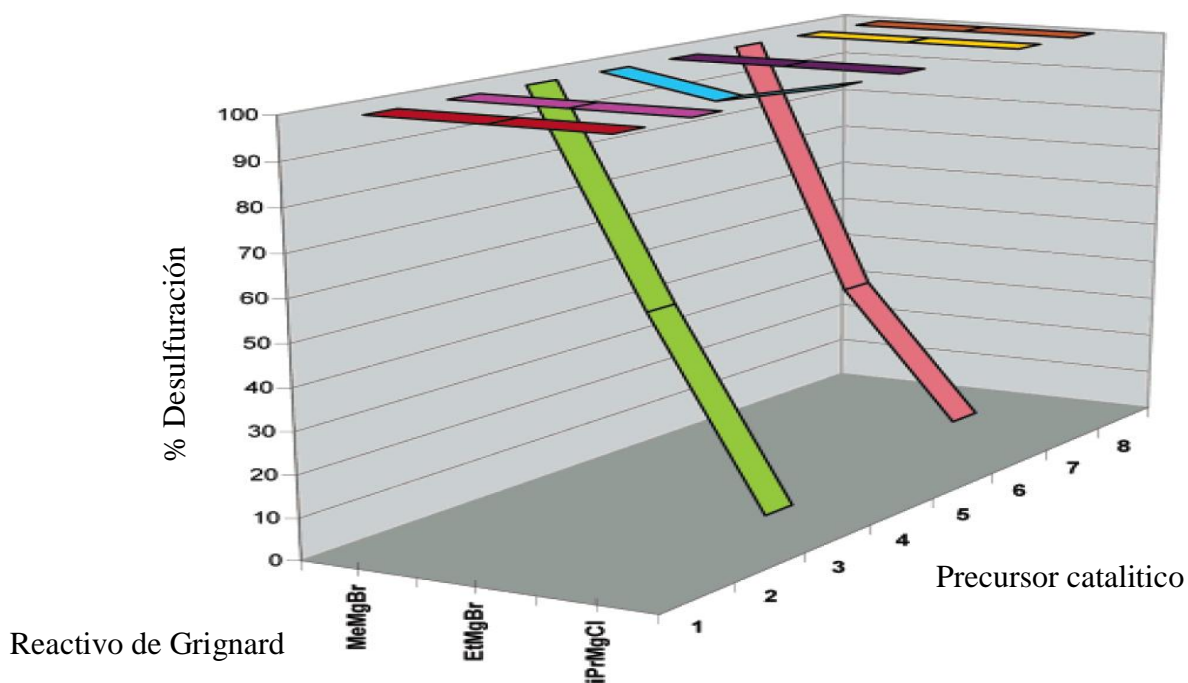


**Esquema 2.5.2.-**Ciclo catalítico de desulfuración para dibenzotiofeno con Grignard.<sup>50</sup>

El estudio anterior se extendió a una amplia gama de compuestos de níquel y platino como son; [Ni(dippe)H]<sub>2</sub>(1), [Ni(dcype)H]<sub>2</sub> (2), [Ni(dtbpe)H]<sub>2</sub> (3), [Ni(dippe)Cl]<sub>2</sub> (4), [Ni(dcype)Cl]<sub>2</sub> (5), [Ni(dtbpe)Cl]<sub>2</sub> (6), [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (7), [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8), [Pt(dippe)H]<sub>2</sub>(9) [Pt(dippe)Cl]<sub>2</sub> (10), [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (11),<sup>51</sup> donde se observa la desulfuración catalítica en presencia de los reactivos de Grignard alquílicos lo cual se ilustra en el esquema 2.5.3 y en el gráfico 2.5.1, observándose que ligantes difosfina voluminosos como (dtbpe) compuestos (3) y (6), exhibe menores actividades hacia la desulfuración como consecuencia del incremento del impedimento estérico del reactivo de Grignard y del ligante difosfina.



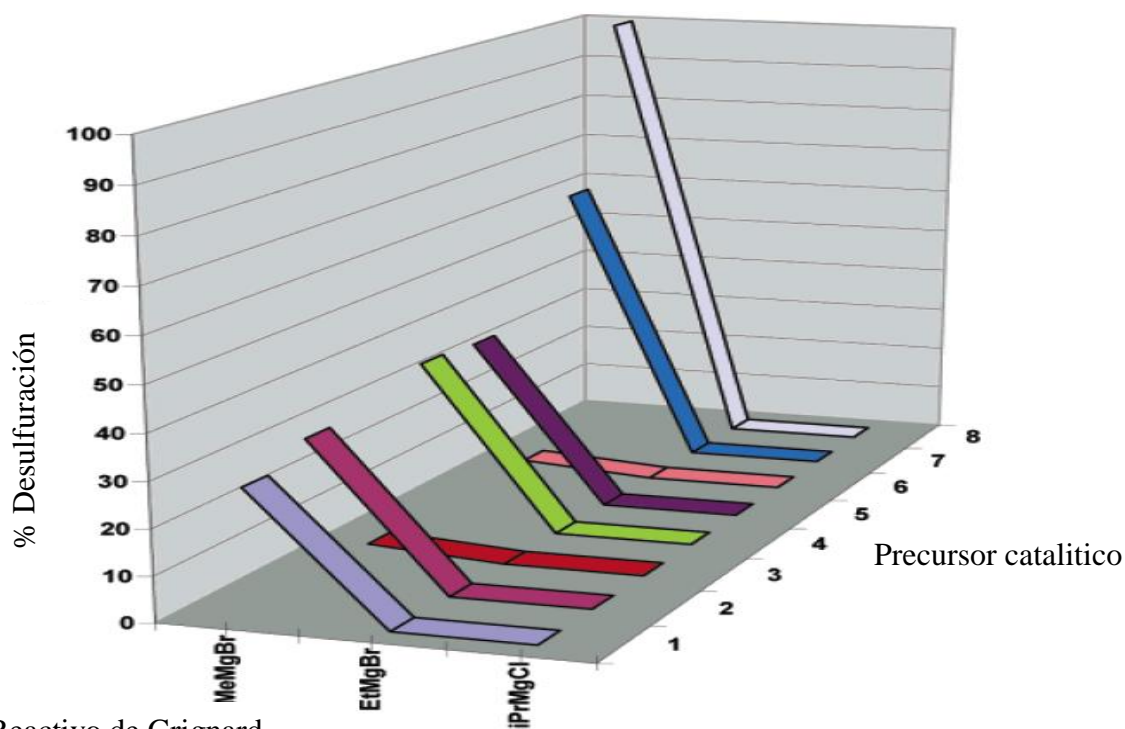
**Esquema 2.5.3.-**Desulfuración de DBT usando reactivos de Grignard con hidrogenos-β.<sup>51</sup>



**Gráfico 2.5.1.-** Desulfuración catalítica de DBT con reactivos de Grignard y compuestos de níquel.<sup>51</sup>

En el mismo estudio el dibenzotiofeno más impedido estéricamente el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, mostró con la misma serie de complejos de níquel bajas actividades catalíticas entre 20-35 % de conversión hacia los productos de desulfuración bajo las mismas condiciones de reacción, en comparación con el derivado menos impedido (DBT) discutido anteriormente, para el caso del reactivo de Grignard menos voluminoso (MeMgBr), destacando que los complejos (7), (8) que tienen ligantes monofosfina (PEt<sub>3</sub>), encontrando el mejor resultado para el caso de [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8) con el que alcanzo el 100% de desulfuración, formando principalmente 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo como producto libre de azufre, haciendo evidente el menor efecto estérico de la fosfina sobre del centro metálico, probablemente debido a que tiene fosfina monomérica puede descoordinarse del centro metálico y facilitar la reacción de escisión del enlace C-S del Me<sub>2</sub>DBT, grafico 2.5.2.

Sin embargo, el incremento en el volumen del reactivo de Grignard (EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl), ocasiona una baja o nula actividad catalítica con estos reactivos auxiliares, pero se observó el consumo de estos reactivos indicando la presencia de reacciones parasitas de β-eliminación.



**Gráfico 2.5.2.-** Desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando reactivos de Grignard y compuestos de níquel.<sup>51</sup>



La forma en que se elimina el azufre de los compuestos azufrados ha sido poco comprendida, un estudio de modelaje organometálico ha sido realizado por Torres-Nieto y colaboradores, en donde se estudia la interacción de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  con bifeníl-2-tiol con la formación del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}](\mu\text{-H})(\mu\text{-S-2-bifenil})](\mathbf{3})$ ,<sup>52</sup> compuesto caracterizado por la técnicas convencionales de análisis y corroborado mediante difracción de RX, determinando dos tipos de coordinaciones para ambos átomos de níquel uno cuadrado plano y otro tetraédrico, la presencia de un hidruro puente junto con un tiolato puente, lo cuales en disolución se encuentra en movimiento fluxional. La propuesta muestra que es necesario la presencia de dos centros metálicos de Ni(I), para la extrusión del azufre mediante una oxidación de 1e- generando compuestos estables de Ni(II) en un proceso concertado, obteniendo los compuestos  $[(\text{dippe})\text{Ni}](\mu\text{-H})(\mu\text{-C-2-bifenil})](\mathbf{4})$  y  $[(\text{dippe})\text{NiS}](\mathbf{5})$ , la eliminación de bifenilo y la formación de  $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-S})(\mathbf{2})$ , lo anterior se presenta en la figura 2.5.4.

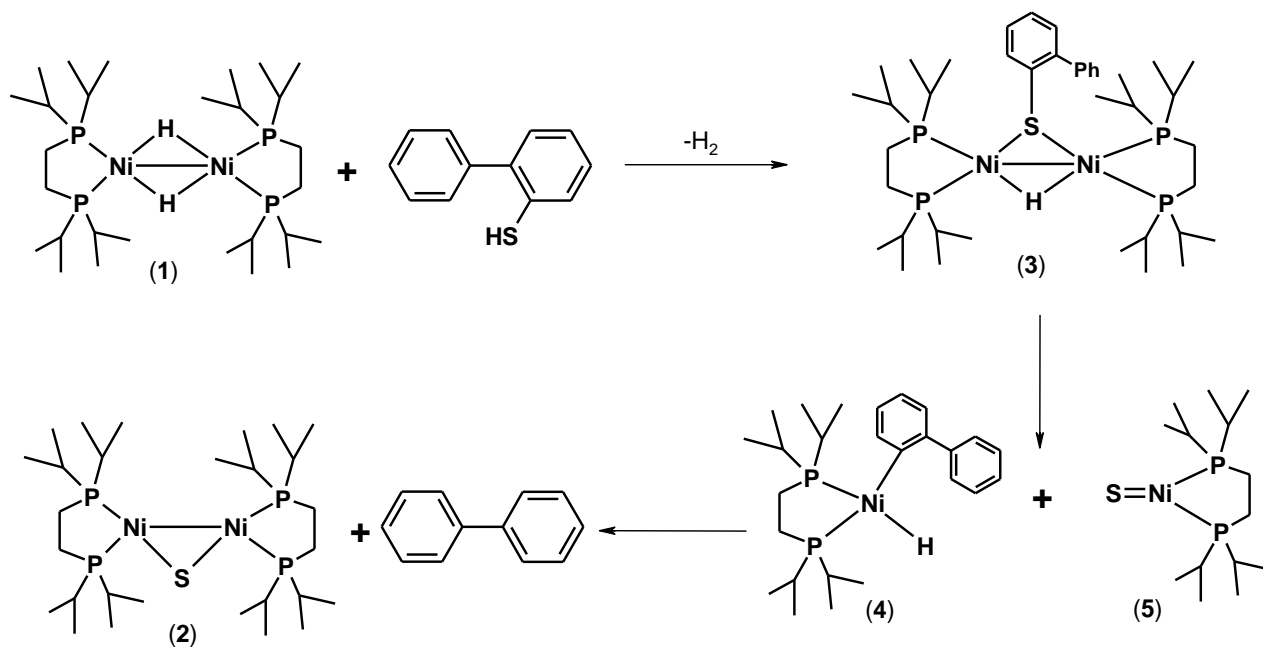
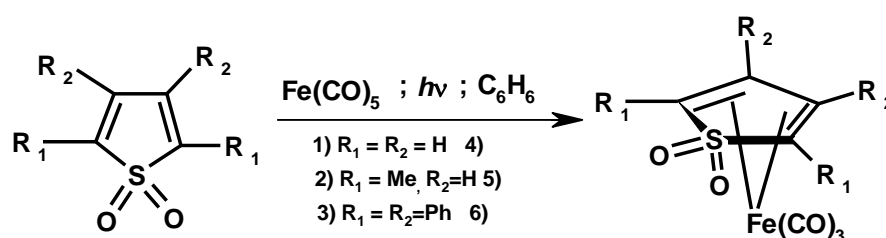


Figura 2.5.4.- Propuesta para la extrusión de azufre.<sup>52</sup>

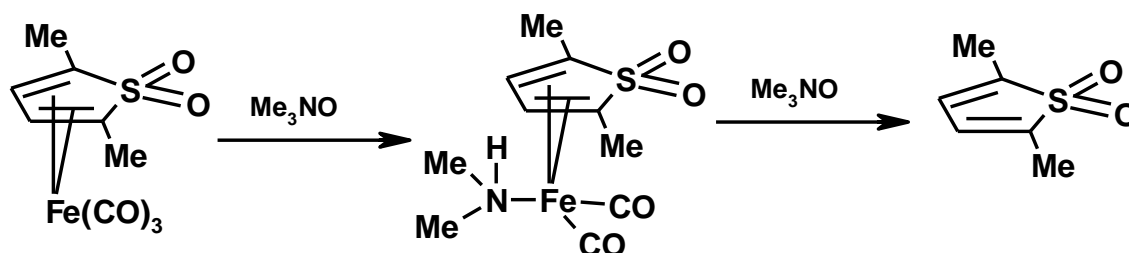
## 2.6.- ACTIVACIÓN DE SULFONAS CON METALES DE TRANSICIÓN.

Existen pocos informes donde se estudie la reactividad de las sulfonas, sin embargo, uno de los primeros ejemplos en la literatura, es la reactividad de sulfonas de tiofeno frente a carbonilos metálicos en 1972 Chow y colaboradores,<sup>53</sup> hicieron reaccionar  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  fotoquímicamente con 2,5- $\text{Me}_2\text{TO}_2$ , para formar el complejo  $[(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , dicho estudio prueba la activación de este tipo de compuestos, mostrado en la figura 2.6.1.



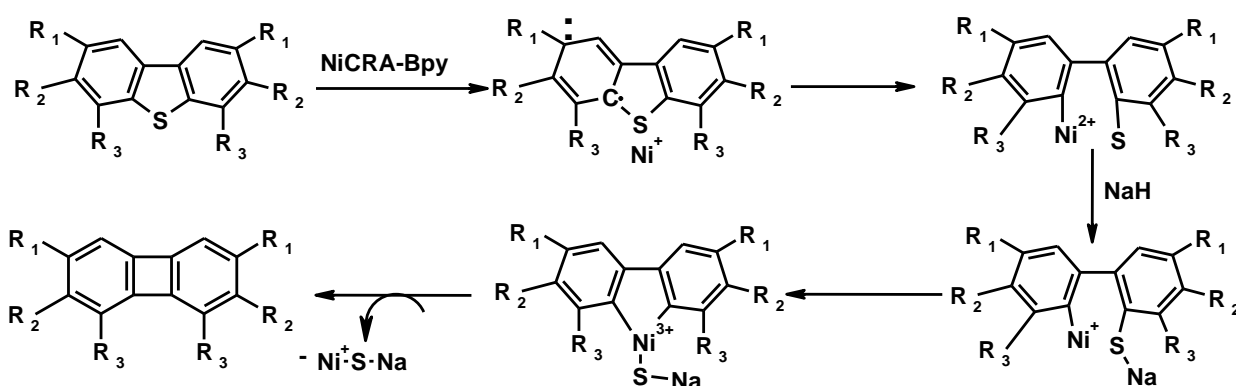
**Figura 2.6.1.-**Reactividad de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  frente a (2,5- $\text{Me}_2\text{TO}_2$ ).<sup>53</sup>

En 1976 Eekhof y colaboradores<sup>54</sup> hicieron reaccionar el mismo carbonilo metálico con óxido de trimetilamina, dando como resultado la formación del complejo  $[(\eta^1\text{-NHMe}_2)(\eta^4\text{-}((\text{C,C})2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2)]$ , que presenta un ligante dimetilamino unido al hierro. Este complejo en presencia de un exceso de  $\text{Me}_3\text{NO}$  libera el 2,5- $\text{Me}_2\text{TO}_2$ , aunque no fue posible observar los productos de desulfuración, la reacción se muestra en la figura 2.6.2.



**Figura 2.6.2.-** Reactividad de  $[(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$  frente a  $\text{Me}_3\text{NO}$ .<sup>54</sup>

Otro ejemplo de reactividad de dibenzotiofenos y sus sulfonas es el reportado por Caubère<sup>55</sup> y colaboradores, en donde se utilizan los complejos denominados Ni-CRA'S y Ni-CRAL, como eficientes agentes desulfurantes de diferentes moléculas con azufre, entre los más representativos están: tioles, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y sus derivados metilados. El NiCRA consiste en una mezcla de Ni(OAc)<sub>2</sub>, NaH y *t*-AmOH (alcohol *ter*-amílico) en THF para la formación de este complejo. Es importante señalar que no se da ninguna información adicional de la estructura del complejo formado. Se observa reactividad selectiva sobre enlaces C-S, en moléculas donde existen otros grupos funcionales tales como C-O y C-N, sin modificar o romper estos enlaces. En este reporte no se dan tampoco detalles, ni evidencias de los intermediarios formados, ni de las reacciones subsecuentes, los autores proponen un mecanismo de reacción por radicales libres que se ilustra, en la cual el radical formado ataca el níquel para formar un enlace Ni-C, ver la figura 2.6.3.

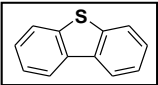
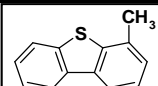
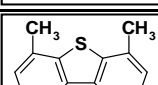
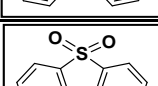
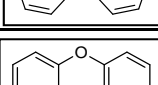
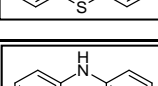


**Figura 2.6.3.-** Reactividad de NiCRA frente a moléculas azufradas.<sup>55</sup>

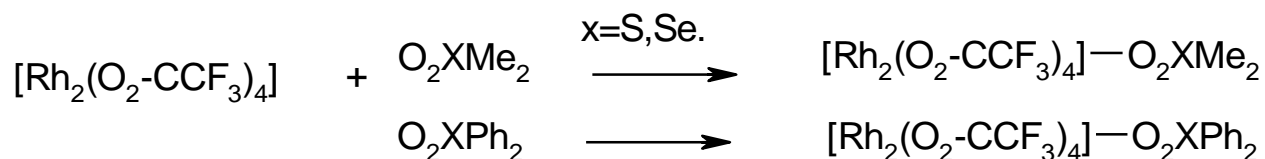
En una publicación posterior, los mismos autores informan<sup>56</sup> la activación y desulfuración de moléculas tales como DBT, MeDBT, Me<sub>2</sub>DBT, sulfona de DBT (DBTO<sub>2</sub>) y compuestos con oxígeno y nitrógeno en anillos fusionados de seis miembros, reportando reactividad quimioselectiva y buenos rendimientos de desulfuración, utilizando el mismo sistema con un agente activador como *t*-AmOH (alcohol *ter*-amílico) ó NMHPA (*N*-metil-3-hidroxi piperidina), los resultados más relevantes se encuentran resumidos en la tabla 2.6.1, los mejores rendimientos de desulfuración

fueron obtenidos con la sal de piperidina (NMHPNa), probablemente debido a la formación de quelatos estables con este agente activador, ya que casi se duplica el rendimiento presentado con *t*-AmOH.

**Tabla 2.6.1.-**Reactividad de NiCRA's con moléculas azufradas, Ni/S relación Metal/sustrato.<sup>56</sup>

sustrato	t-AmOH		NMHPNa	
	Ni/S	% bifenilo/derivado	Ni/S	% bifenilo/derivado
	10	100	10	100
	10	47	5	100
	10	15	10	91
	10	81	10	98
	5	43	5	83
	5	42	5	98

Petrukhina y colaboradores<sup>57</sup> informaron la reactividad de  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{-CCF}_3)_4]$  con sulfonas y selenonas, observando la formación de complejos de coordinación de forma  $\kappa^1\text{-(O)}$  y  $\kappa^2\text{-(O,O)}$  (figura 2.6.4).

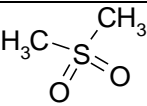
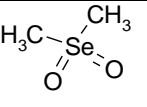
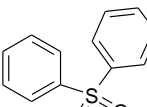
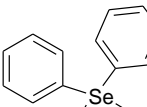


**Figura 2.6.4.-** Reactividad de  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{-CCF}_3)_4]$  con sulfonas ó selenonas, alquílicas y aromáticas.<sup>57</sup>

Los autores analizaron estructuralmente los ligantes libres y los complejos formados utilizando la técnica de difracción de RX de cristal único, este análisis se presenta en la Tabla 2.6.2,

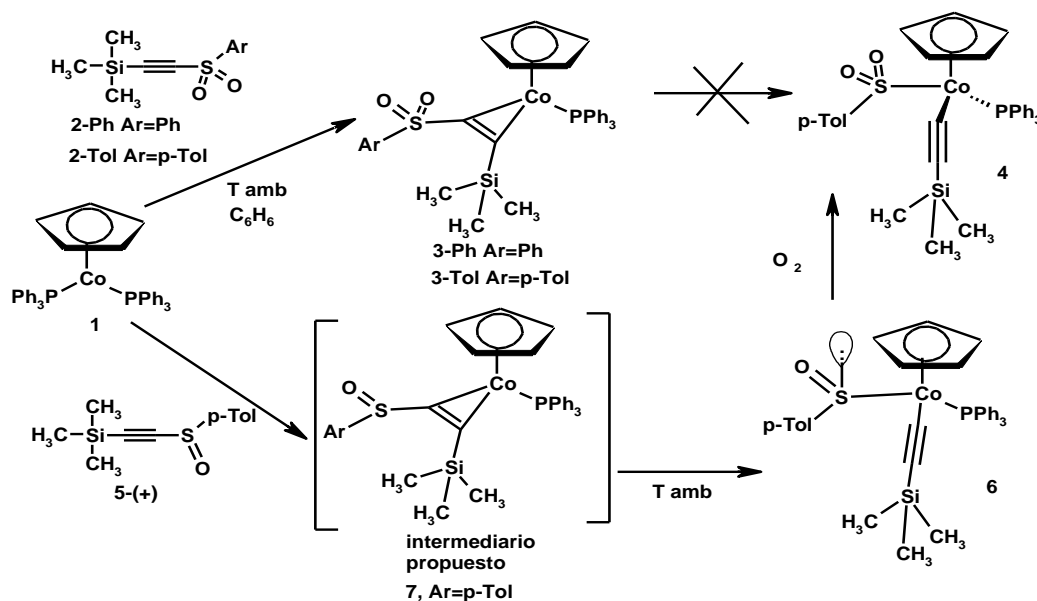
identificándose las diferencias en enlaces y ángulos de los compuestos resultantes. Se propone que las sulfonas son ligantes donadores  $\sigma$  muy débiles, quedando de manifiesto la debilidad de esta interacción, por la pequeña elongación de  $\approx 0.005 \text{ \AA}$  del enlace S=O al coordinarse al centro metálico de rodio, para el caso de la difenil-sulfona  $1.437(2) \text{ \AA}$  comparado con el complejo  $\eta^1$ -(O,O)difenilsulfona  $1.442(4) \text{ \AA}$ , indicativo de la debilidad del enlace M—O en los compuestos caracterizados estructuralmente, reflejado en las distancias S=O.<sup>57</sup>

**Tabla 2.6.2.-** Estudio estructural de sulfonas y selenonas libre ó coordinadas.<sup>57</sup>

Molécula	Enlace(Å)/ Angulo (°)	Ligante libre (Å)/ (°)	Ligante $\mu_2$ -O-O' coordinado (Å)/ (°)	Ligante $\eta^1$ -O coordinado (Å)/ (°)
	S=O S-C O-S-O C-S-O C-S-C	1.446(3) 1.765(5) 117.3(2) 108.5(1) 104.8(2)	1.444(5) 1.744(7) 116.6(3) 108.3(3) 106.7(3)	1.453(4) 1.764(4) 115.5(2) 109.3(3) 103.5(4)
	Se=O Se-C O-Se-O C-Se-O C-Se-C	1.626(1) 1.905(2) 114.75(10) 108.56(8) 107.6(1)		1.640(2) 1.759(3) 118.53(13) 107.84(14) 104.1(2)
	S=O S-C O-S-O C-S-O C-S-C	1.437(2) 1.768(2) 119.2(1) 108.1(1) 104.1(1)	1.442(4) 1.758(5) 116.9(2) 108.0(2) 107.6(2)	1.442(2) 1.759(3) 118.53(13) 107.84(14) 106.33(13)
	Se=O Se-C O-Se-O C-Se-O C-Se-C	1.620 1.908 117.75 108.1 105.7	1.635(2) 1.908(3) 118.4(1) 107.1(1) 110.0(2)	

Los autores destacan que la coordinación  $\kappa^1$ -(O) de sulfonas y selenonas, es una interacción débil reflejada en una pequeña modificación de la distancia S=O y Se=O, de alrededor de  $0.01 \text{ \AA}$  para sulfonas y de  $0.013 \text{ \AA}$  para selenonas coordinadas, proponiéndose que la interacción solamente es donadora.

O'Connor y colaboradores<sup>58</sup>, estudiaron la inserción de un compuesto organometálico de cobalto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PPh}_3)_2]$  en el enlace C-S de un alquínilsulfóxido y de una alquínilsulfona. Los autores informaron que los compuestos de alquínilsulfona favorecían la coordinación del enlace  $[\eta^2\text{-(C,C)-C}\equiv\text{C}]$  al metal sobre la coordinación a los oxígenos de la sulfona, probablemente debido que forma enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  mucho más estables por efecto de la retrodonación del metal a los orbitales de antienlace del alquino haciéndolos más estables. En contraste los alquínilsulfóxidos no favorecieron la coordinación  $[\eta^2\text{-(C,C)-C}\equiv\text{C}]$ , pero facilitaron la adición oxidativa, probablemente debido a que presentan menor impedimento estérico por el par electrónico libre en el azufre y con el efecto de retrodonación se facilitó la ruptura del enlace C-S del alquínilsulfóxido, figura 2.6.5.



**Figura 2.6.5.-** Activación de alquínil sulfonas y sulfóxidos por el complejo de  $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>58</sup>

En los pocos ejemplos de activación de sulfonas y sulfóxidos existentes hasta la fecha, después de realizar una búsqueda exhaustiva en la literatura, se puede observar que la interacción más favorecida es la monocoordinación y dicoordinación por los oxígenos y menos frecuente la coordinación hacia triples enlaces ó la ruptura de enlaces C-S en sulfonas ó sulfóxidos, tal como se ha mostrado anteriormente.

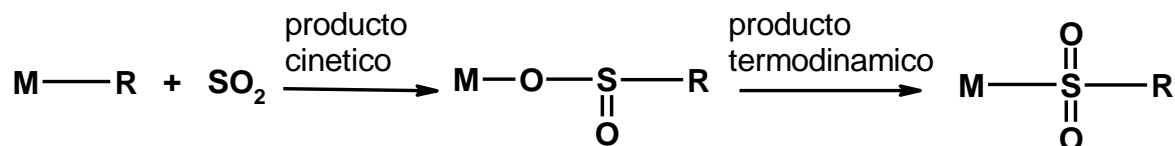


En este trabajo también se realizaron algunas pruebas preliminares con hidrógeno molecular para llevar a cabo el proceso de desulfuración en condiciones estequiométricas alcanzando hasta el 100% de conversión a bifenilo a partir de DBTO<sub>2</sub>, metil-bifenilo a partir de 4-MeDBTO<sub>2</sub> (100%) y dimetil-bifenilo al utilizar 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> (50%) de conversión.

Por otra parte un escalamiento de las reacciones a nivel catalítico con una carga de 1 % mol de precursor catalítico y la utilización de promotores que favorecieran la deoxidesulfuración, como el uso de un ácido de Lewis (BEt<sub>3</sub>), el cual favoreció la deoxidesulfuración selectiva a bifenilo, por la formación de un aducto sulfona-BEt<sub>3</sub>. Al utilizar Mg metálico también se incremento la conversión de sulfona de DBTO<sub>2</sub> a bifenilos con presencia de subproductos como MgO y MgS.

### 2.7. –Reactividad de SO<sub>2</sub> con compuestos organometálicos (sulfinatos).

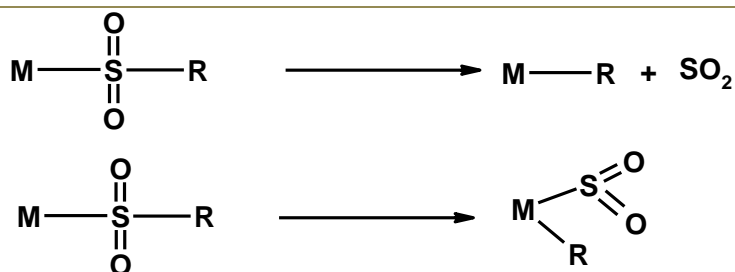
En principio es factible llevar a cabo la inserción de SO<sub>2</sub> sobre enlaces σ-M-C alquílico, con ligantes auxiliares que favorezcan el proceso como fosfinas, la reacción general que representa el proceso se esquematiza en el esquema 2.7.1.<sup>60</sup>



**Esquema 2.7.1.-** Reacción general de inserción de SO<sub>2</sub> sobre el enlace σ-M-C, formación de sulfinatos.<sup>60</sup>

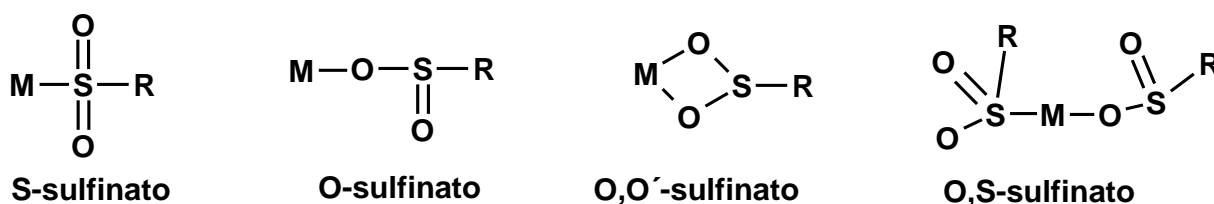
La eliminación del fragmento SO<sub>2</sub> a partir de sulfinatos de metales de transición no es tan común como la eliminación de CO de los correspondientes acil derivados. La reacción de eliminación de SO<sub>2</sub> es denominada como; desulfinación, desulfonación, desulfonilación ó desulfurilación, debido a la cercana analogía con la reacción de decarbonilación de complejos acil-metálicos, representada en el esquema 2.7.2.





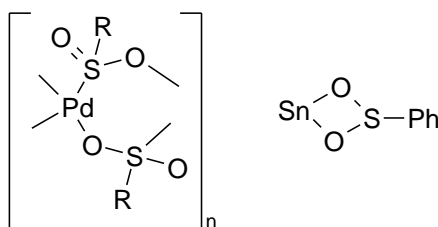
**Esquema 2.7.2.-** Reacción de desulfuración, eliminación de  $\text{SO}_2$  de sulfinatos metálicos.<sup>60</sup>

Como antes se mencionó, el  $\text{SO}_2$  puede reaccionar con complejos metálicos alquílicos, arílicos o alílicos, en una reacción de inserción para producir complejos S-sulfinato, O-sulfinato, O,O'-sulfinato,<sup>61</sup> representados en el esquema 2.7.3.



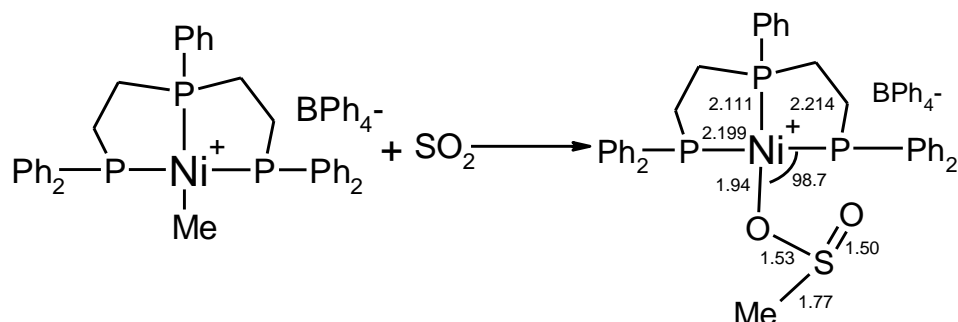
**Esquema 2.7.3.-** Diferentes clases de sulfinatos reportados.<sup>61</sup>

Uno de los primeros sulfinatos reportados fué el complejo O, S-sulfinato de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  [ $\{\text{R}(\text{O})\text{OS}\}_2\text{Pd}$ ] ( $\text{R}=\text{Ph}$  o p-tolil) el cual presenta dos señales fuertes en infrarrojo, una debida a la  $\nu(\text{SO})$  en  $1210/1200 \text{ cm}^{-1}$  y otra debida a  $\nu(\text{SOPd})$  en  $990/975 \text{ cm}^{-1}$ , estas bandas de IR han sido consideradas como evidencia de la presencia de enlaces simultáneos M-O y M-S, formando una estructura polimérica<sup>62</sup>. El compuesto [ $\text{Ph}_{3-n}\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{SO}_2\text{Ph})_n$ ], en el cual ( $n = 1$  ó  $2$ ), se asignan al sulfinato enlazado O,O' simétricamente,<sup>63</sup> el cual presenta señales para el grupo  $\text{SO}_2$  con pequeñas diferencias en infrarrojo antes descritas se propone una estructura monomérica, ver figura 2.7.4.



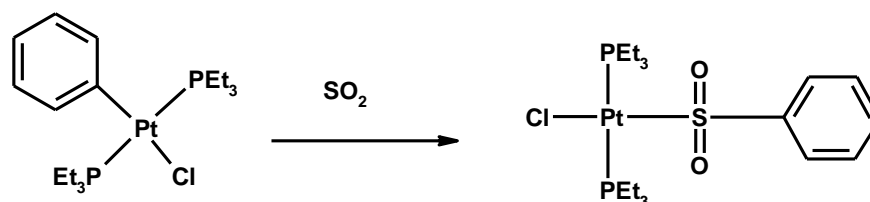
**Figura 2.7.4.-** Ejemplos de tipos de sulfinato con Pd y Sn.<sup>62,63</sup>

La inserción de SO<sub>2</sub> en complejos metil alquílicos de metales de transición, para formar complejos S-sulfinato u O-sulfinato. Por ejemplo, el complejo catiónico [(TRIPHOS)(metil)níquel] reacciona con SO<sub>2</sub> para producir instantáneamente un complejo O-sulfinato cuya estructura fue confirmada por difracción de RX de monocristal,<sup>64</sup> ver esquema 2.7.5.



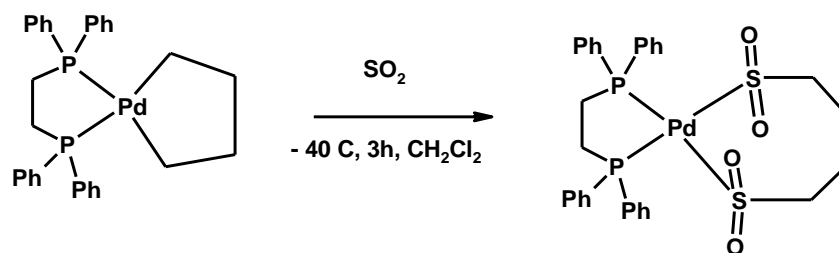
**Esquema 2.7.5.-**Complejo sulfinato de níquel con fosfinas donadoras  $\sigma$  y aceptora  $\pi$ .<sup>64</sup>

Se han documentado casos donde los enlaces  $\sigma$ -M-C fenílicos pueden insertar el fragmento SO<sub>2</sub>, como sucede con el complejo [*trans*-Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ph)Cl],<sup>65</sup> representada en el esquema 2.7.6.



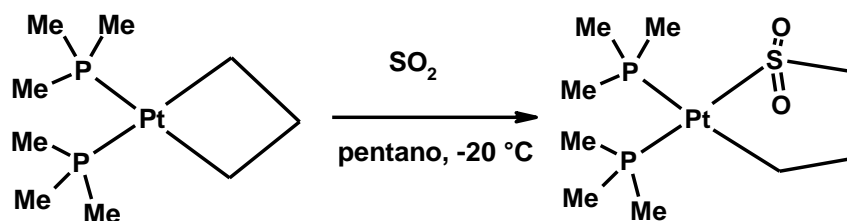
**Esquema 2.7.6.-** Inserción de SO<sub>2</sub> en enlace fenílico.<sup>65</sup>

Otro ejemplo relevante de inserción de SO<sub>2</sub>, fue el reportado por Murtas,<sup>66</sup> donde se hace reaccionar el complejo de paladio [(dppe)Pd(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)] con SO<sub>2</sub> para producir una especie cíclica disulfinato [Pd{(SO<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(SO<sub>2</sub>)(dppe)}] a bajas temperaturas (esquema 2.7.7), los autores reportaron las frecuencias en 1175 [ $\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_2)$ ] y 1040 [ $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ] cm<sup>-1</sup>. La confirmación con RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} fue la asignación del grupo S-CH<sub>2</sub> como un doblete [ $J_{\text{P-C}}=8.4$  Hz], mientras que los carbonos remanentes del grupo disulfinato aparecen como un solo singulete, atribuyéndolo a la formación del S-disulfinato derivado, lo que es consistente con el carácter suave del complejo de paladio y la electrofiliidad del SO<sub>2</sub>



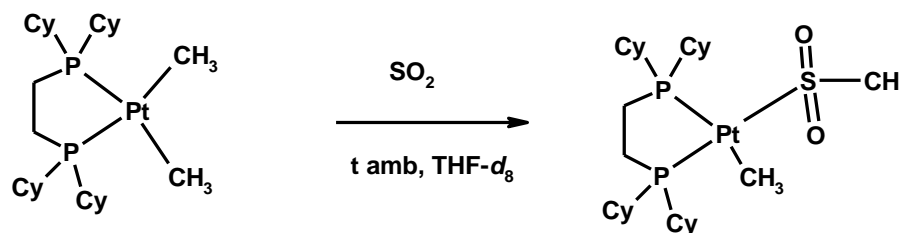
**Esquema 2.7.7.-** Formación de S-disulfinato de paladio.<sup>66</sup>

Kochi<sup>67</sup> reporta la inserción de  $\text{SO}_2$  sobre el compuesto metalocíclico de platino  $[(\text{Me}_3)\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$  en disolución de pentano durante 5 minutos, para formar el complejo  $[(\text{Me}_3)\text{Pt}(\text{SO}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ , el cual presenta en infrarrojo una señal fuerte en  $1160\text{ cm}^{-1}$  y una débil en  $1200\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las frecuencias simétrica y asimétricas de un S-sulfinato, ver esquema 2.8.8.



**Esquema 2.7.8.-** Inserción de  $\text{SO}_2$  en platinaciclobutano.<sup>67</sup>

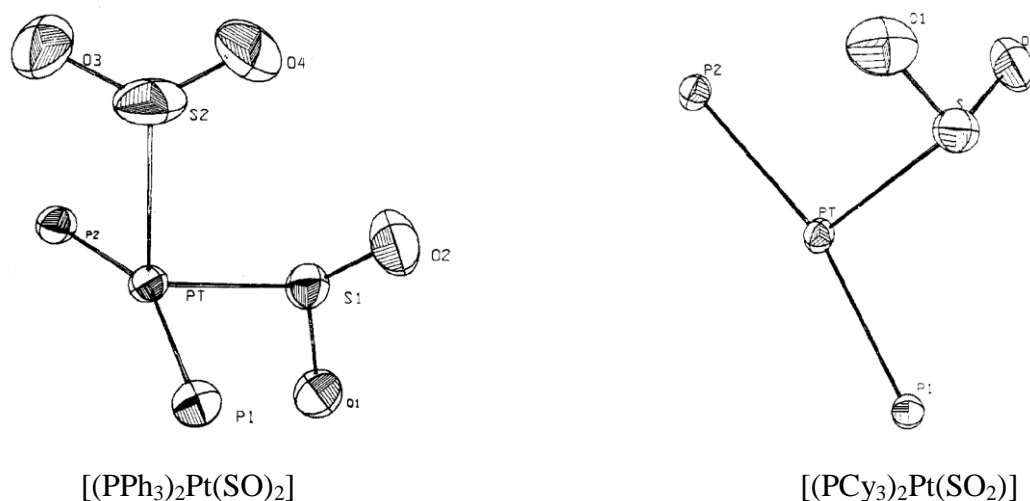
Jones y colaboradores reportaron la inserción de  $\text{SO}_2$  a 1 atmósfera en los complejos  $[(\text{dcype})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$  y  $[(\text{dcype})\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ ,<sup>68</sup> formando cuantitativamente el mismo intermediario  $[(\text{dcype})\text{Pt}(\text{SO}_2\text{-CH}_3)(\text{CH}_3)]$ , lo cual se muestra en el esquema 2.7.9.



**Esquema 2.7.9.-** Formación del complejo  $[(\text{dcype})\text{Pt}(\text{SO}_2\text{-CH}_3)(\text{CH}_3)]$ .<sup>68</sup>

## 2.8.-Reactividad de SO<sub>2</sub> con otros complejos metálicos.

La reactividad de complejos metálicos frente a SO<sub>2</sub> ha sido estudiada ampliamente para complejos con metales de transición del grupo 10, una de las coordinaciones más comunes es la  $\eta^1$  al átomo de azufre del SO<sub>2</sub>, tal como se mostro en la sección de antecedentes 2.2. Ryan informó<sup>69</sup> la formación de complejo [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(SO)<sub>2</sub>] el cual presentó una configuración tetraédrica distorsionada para un complejo de Pt(0), donde los fragmentos SO<sub>2</sub> son venteados debido a cierta interacción  $\pi$  por parte del ligante con el centro metálico, esto debido a que el ángulo de cono es grande. Posteriormente el mismo grupo de Ryan amplió el estudio de la reactividad de los complejos de [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt] y [(P(t-Bu)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt] con SO<sub>2</sub>, en particular el complejo con la fosfina de ciclohexilo, logrado el aislamiento de una especie con  $\eta^1$ -SO<sub>2</sub>-piramidal, la formación del complejo [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(SO<sub>2</sub>)] que presenta un ángulo P-Pt-P de 165.72°. En el caso de la fosfina más voluminosa (P(t-Bu)<sub>3</sub>) existe menor reactividad hacia la activación de SO<sub>2</sub>.<sup>70</sup> Ambas estructuras  $\eta^1$ -SO<sub>2</sub> se encuentran ilustradas en la figura 2.8.1.



**Figura 2.8.1.-** Coordinación [ $\eta^1$ -SO<sub>2</sub>] en complejos de platino, el número de SO<sub>2</sub> coordinados es dependiente del ángulo de cono de la monofosfina.<sup>69,70</sup>

Mingos estudió la reactividad del cúmulo metálico  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-CO})_3]$  con  $\text{SO}_2$  a 1 atmósfera de presión,<sup>71</sup> donde se observa la sustitución total de los grupos carbonilos formando  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-SO}_2)_3]$ , pero la reacción inversa de eliminación de  $\text{SO}_2$  no es completa y solo se forman los complejos  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-SO}_2)]$  y  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-SO}_2)(\text{CO})_2]$ . Sólo al utilizar  $\text{Me}_3\text{NO}$  se logra eliminar el  $\text{SO}_2$  y regenerar el carbonilo de partida  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-CO})_3]$  utilizando  $\text{CO}$ , ver figura 2.8.2.

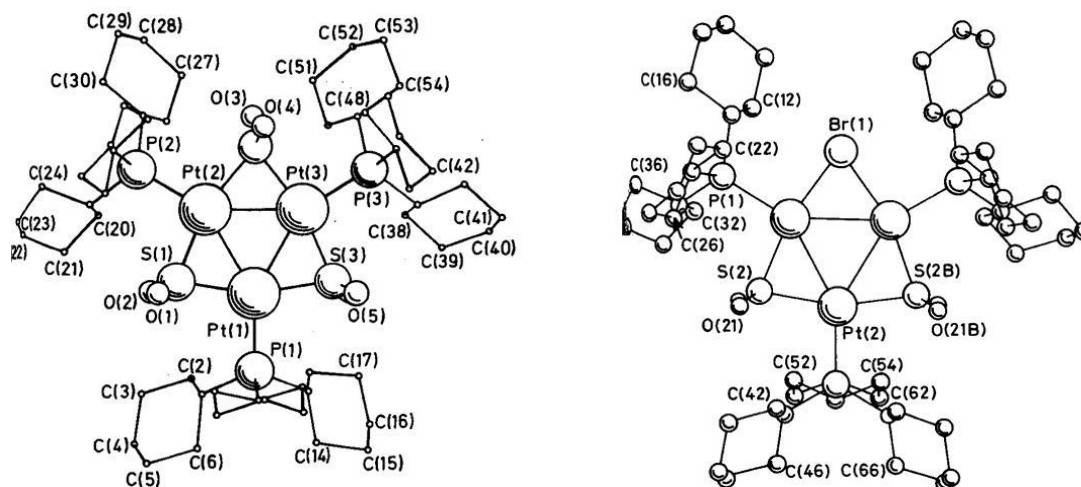
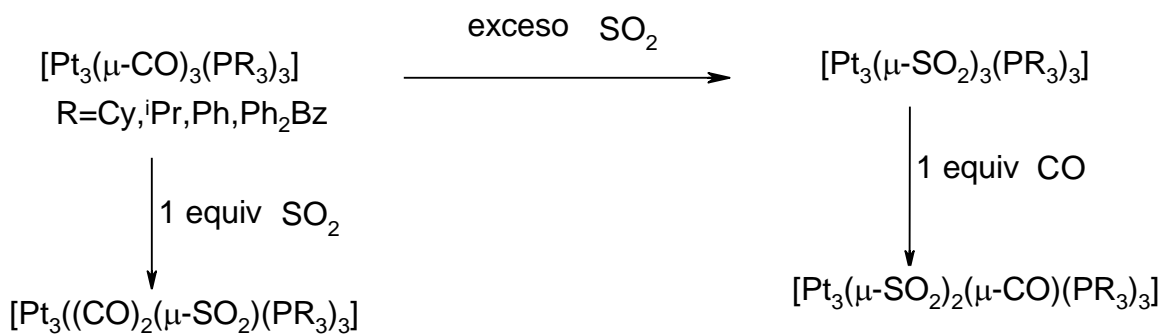


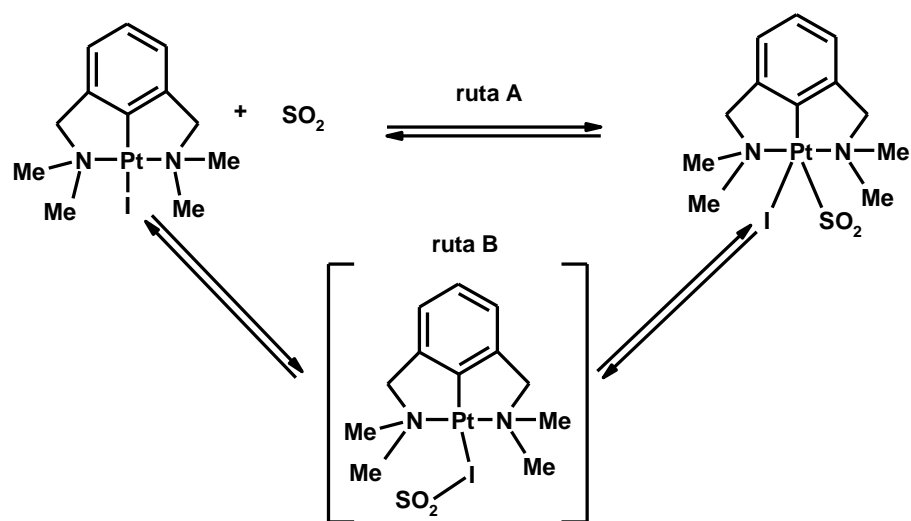
Figura 2.8.2.- Cúmulos de platino con  $\text{SO}_2$  puente.<sup>71</sup>

Ros reporta un ejemplo interesante de sustitución de  $\text{CO}$  por  $\text{SO}_2$ , en complejos del tipo  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{R})_3\}_3(\mu\text{-CO})_3]$  donde  $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $(\text{Ph}_2\text{Bz})$ , produciendo los complejos totalmente sustituidos como  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{R})_3\}_3(\mu\text{-SO}_2)_3]$ , así como con diferentes sustituciones  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{R})_3\}_3(\text{CO})(\mu\text{-SO}_2)_2]$  para  $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{R})_3\}_3(\text{CO})_2(\mu\text{-SO}_2)]$  para  $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,<sup>72</sup> ver esquema 2.8.3.



Esquema 2.8.3.- Reactividad de cúmulos de platino frente a  $\text{SO}_2$ .<sup>72</sup>

La coordinación de  $\text{SO}_2$  sobre complejos metalaciclos tipo pinza fué reportada en la literatura por Albrecht,<sup>73</sup> la reacción del complejo pinza NCN  $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{I}]$  donde  $\text{NCN}=[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{2-2,5}]$  con  $\text{SO}_2$ , este estudio presenta el efecto de modo de acción a nivel molecular, junto con la reversibilidad de formación del enlace  $\text{Pt}-\text{SO}_2$ , la cual es una consecuencia de nucleofilia del centro metálico y la acidez del átomo de azufre en el  $\text{SO}_2$ , ver esquema 2.8.4.



**Esquema 2.8.4.-** Reversibilidad de coordinación de  $\text{SO}_2$  en complejos tipo pinza.<sup>73</sup>

# **3.-OBJETIVOS**

### 3.-OBJETIVOS

#### 3.1-OBJETIVOS GENERALES

- Desarrollar métodos experimentales que permitan el seguimiento, aislamiento e identificación de las especies intermediarias en los pasos básicos de la deoxidesulfuración de las sulfonas de dibenzotiofeno y sus derivados metilados.
- Desarrollar nuevos sistemas catalíticos de deoxidesulfuración de sulfonas, utilizando complejos metálicos del grupo 10 particularmente en bajos estado de oxidación.

#### 3.2-OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar sistemas catalíticos eficientes para la oxidesulfuración de las sulfonas DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>.
- Identificar los principales intermediarios en la desulfuración de las sulfonas DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> de los sistemas utilizados, lo cual permita proponer una ruta mecanística.



# 4.-HIPÓTESIS

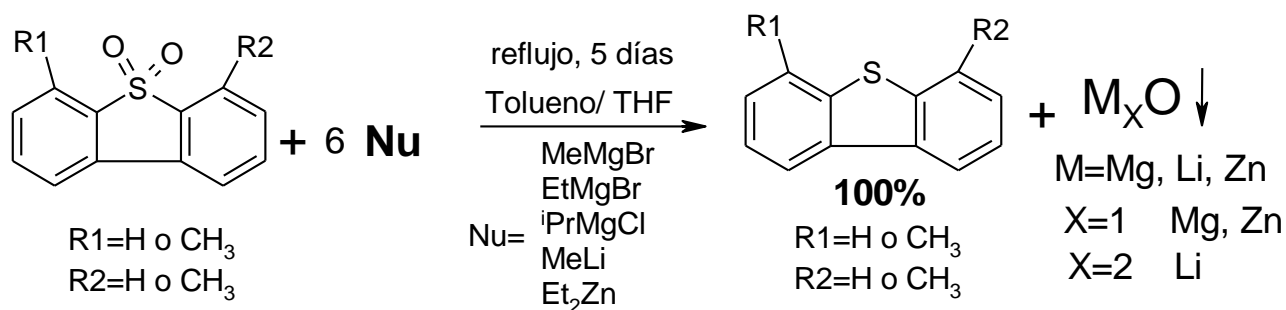
## 4.-HIPÓTESIS

*El uso de complejos metálicos en bajos estado de oxidación con ligantes donadores de densidad electrónica, permitirá la activación de las sulfonas de dibenzotiofenos y sus derivados metilados, y la posterior escisión del enlace C-S presente en el DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub> y Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> para la formación de los sulfinatometalaciclos, los que en presencia de nucleófilos podrán llevar a cabo la reacción de acoplamiento cruzado para formar productos libres de azufre de forma catalítica.*

# **5.- RESULTADOS Y DISCUSION.**

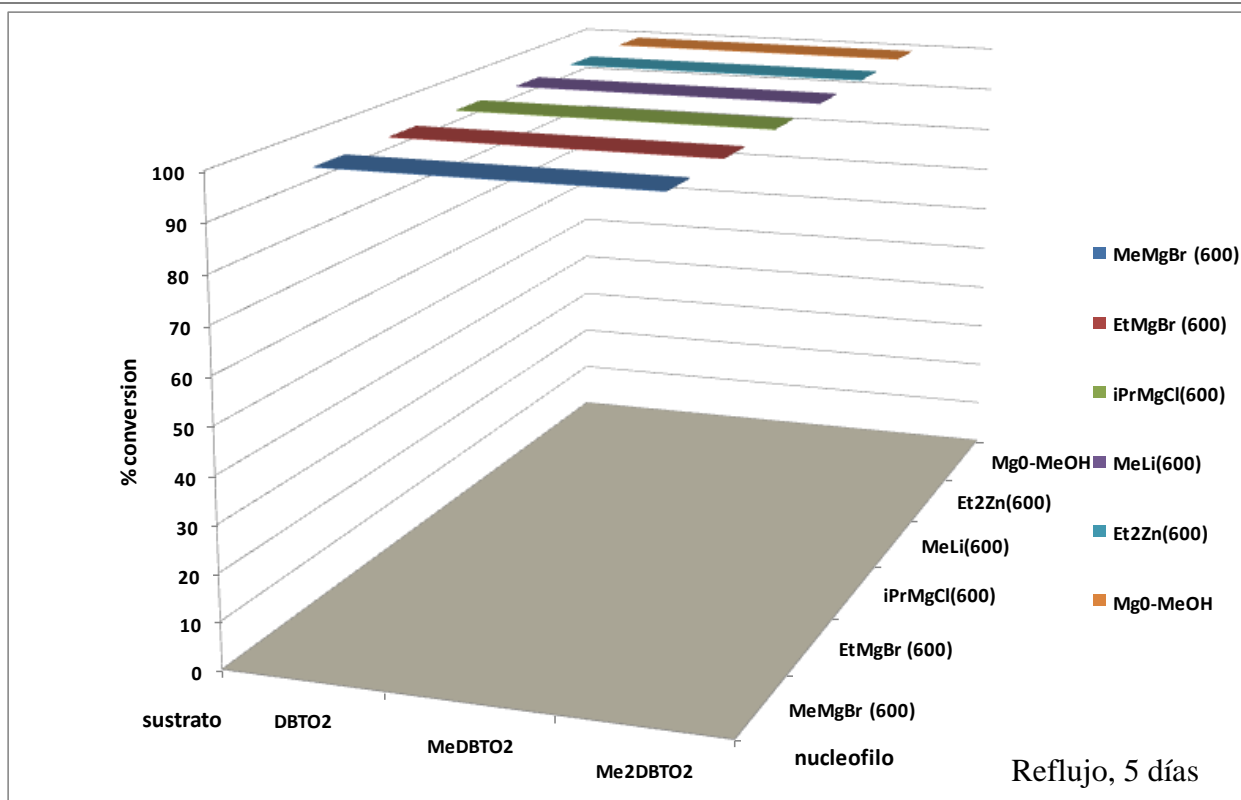
### 5.1.-Reactividad de las sulfonas de dibenzotiofeno con nucleofilos.

Con el fin de complementar el conocimiento de la reactividad de las sulfonas de dibenzotiofeno, se investigó la reactividad de los diferentes nucleófilos utilizados como; MeLi, MeMgBr, EtMgBr, <sup>i</sup>PrMgCl, Et<sub>2</sub>Zn, con las sulfonas de dibenzotiofenos, en ausencia del precursor catalítico esta reactividad se detalla en el esquema 5.1.1.



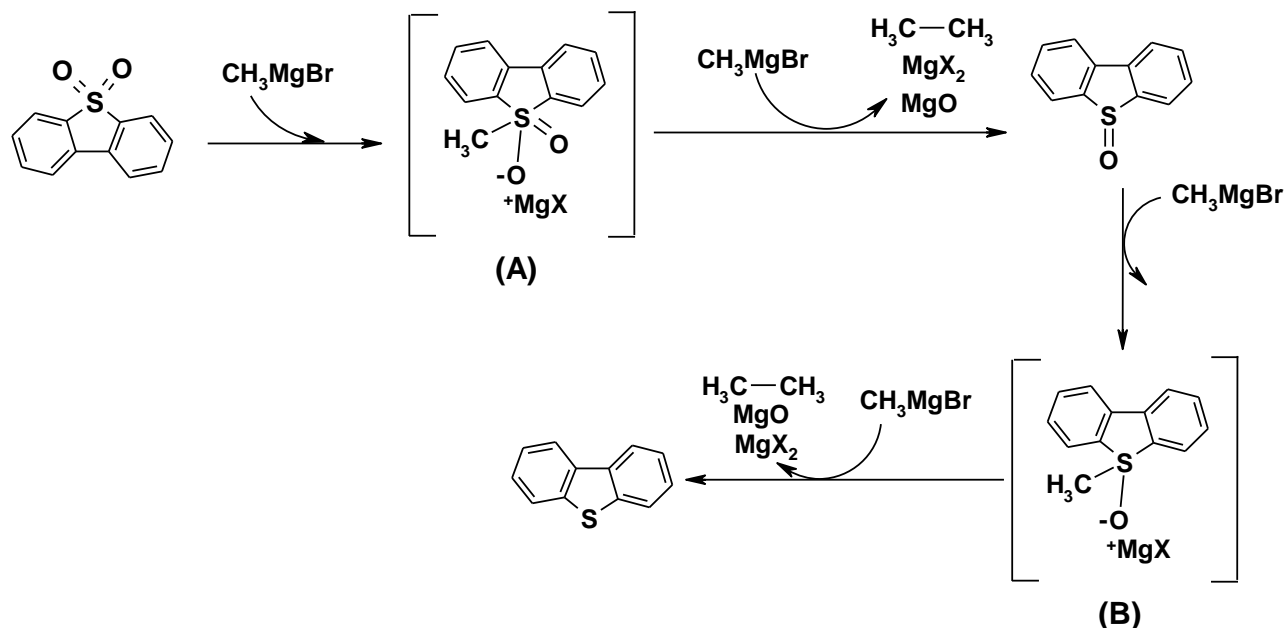
**Esquema 5.1.1.-** Reactividad de las sulfonas de dibenzotiofenos con los nucleófilos utilizados.

En todos los casos se observó la deoxigenación total al 100% de conversión de las sulfonas para generar los correspondientes dibenzotiofenos no oxidados, en reacciones de reflujo de 5 días en una mezcla de disolventes tolueno/THF 10:2 V/V, la producción de los óxidos de los metales correspondientes (MgO, LiO, ZnO) y de las sales de halogenuro MX<sub>2</sub>, dirigen termodinámicamente la reacción de deoxigenación. Para el caso específico de MeMgBr se determinó mediante difracción de RX de polvos la formación de MgO y MgBr<sub>2</sub>, (ver el anexo 9.10), además se detectó la formación de etano identificado por RMN <sup>1</sup>H en δ 0.83 ppm (ver anexo 9.11), el cual fue condensado a baja temperatura en baño de nitrógeno líquido en un tubo con válvula J-Young. La reactividad mencionada de los nucleófilos hacia la reacción de deoxigenación de las sulfonas de DBT se muestra en el gráfico 5.1.1. Los espectros de masas y RMN <sup>1</sup>H de todas las sulfonas se encuentran en los anexos 9.1-9.6; así como los espectros de masas de los productos de la deoxigenación (dibenzotiofenos) se encuentran en la sección de anexos espectroscópicos 9.7-9.9.



**Grafico 5.1.1.-** Reactividad de las sulfonas libres con los diferentes nucleófilos.

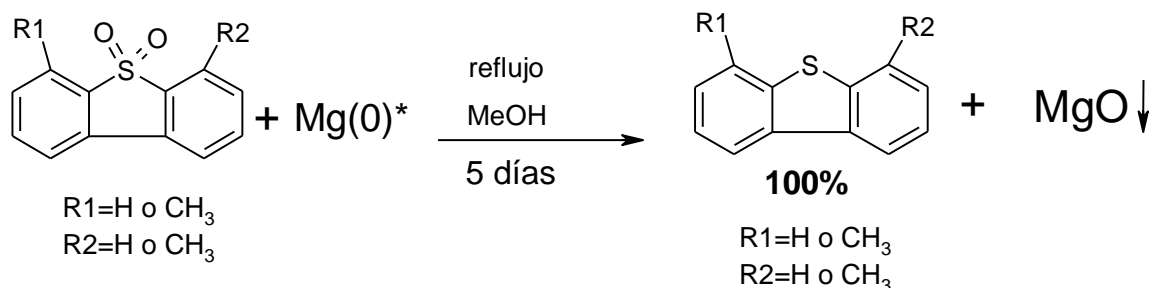
Una propuesta mecanística que explica la deoxigenación de las sulfonas, es mostrada en el esquema 5.1.2. Inicialmente la sulfona sufre un ataque nucleófilico por una molécula de MeMgBr al átomo de S-electrofilico, que se encuentra deficiente de electrones por la presencia de los oxígenos que retiran densidad electrónica, generando un intermediario pentacoordinado sulfurano (**A**).<sup>74, 75, 76, 77</sup> El cual es altamente reactivo, que en conjunto con un segundo ataque nucleofílico de una molécula de MeMgBr, liberando etano mediante una reacción de acoplamiento de C-C del ligante alquílico sobre el azufre, junto con una molécula de MgO y MgBr<sub>2</sub>, obteniéndose el sulfóxido de dibenzotiofeno correspondiente. Un nuevo ataque nucleofílico del MeMgBr genera otro intermediario tetracoordinado tipo sulfurano (**B**), que con otro ataque nucleófilico liberan nuevamente los subproductos antes mencionados y dibenzotiofeno como producto de la deoxigenación.



**Esquema 5.1.2.-** Propuesta mecanística para la deoxigenación de la sulfona de dibenzotiofeno con MeMgBr.

### 5.1.1.-Reactividad de las sulfonas de dibenzotiofeno con el sistema Mg/MeOH.

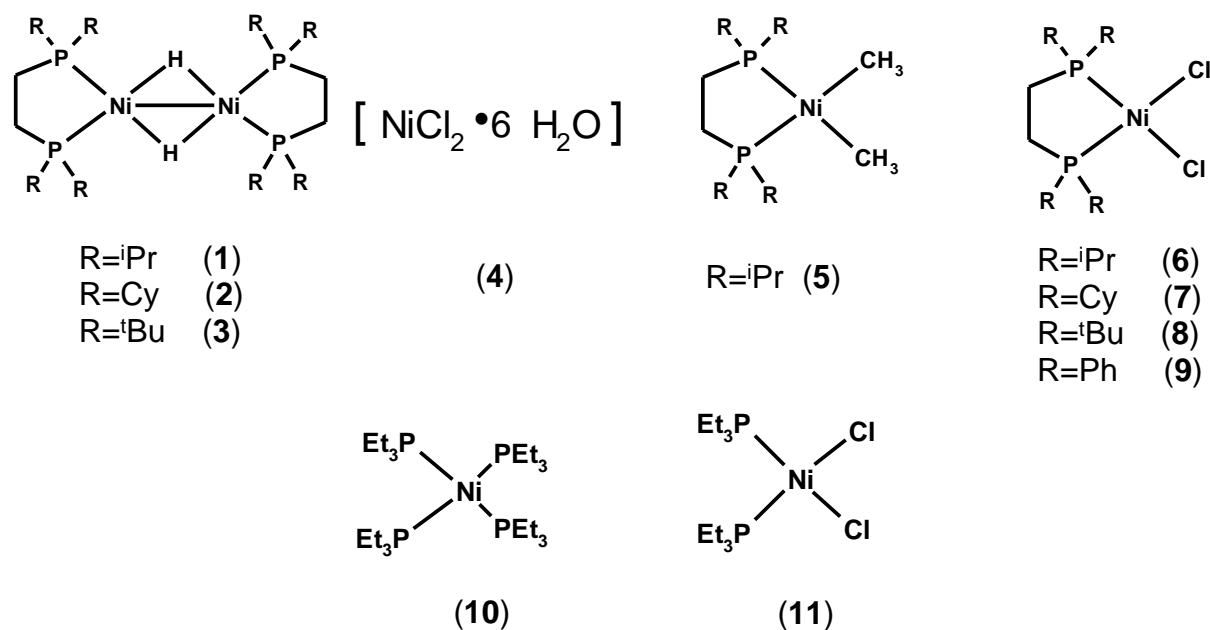
En la búsqueda de reactivos de deoxigenación de menor costo se exploró el sistema Mg(0)-MeOH, utilizado por Khurana y colaboradores para deoxigenar sulfoxidos y sulfonas arílicas.<sup>78</sup> El cual fue preparado de magnesio metálico activado, previamente lavado con una disolución de HCl 10% v/v, secado y manipulado como muestra sensible bajo atmosfera de argón, el magnesio activado resultante es el utilizado para la deoxigenación de las sulfonas, junto con metanol recién secado de Mg(0)/I<sub>2</sub>, observándose la completa deoxigenación de la sulfonas exploradas, durante 5 días a reflujo de MeOH. La reacción correspondiente se presenta en el esquema 5.1.1.1.



**Esquema 5.1.1.1.-** Reactividad de sulfonas con el sistema Mg(0)\*-MeOH.

## 5.2.-Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofeno con compuestos de níquel.

Para llevar a cabo las reacciones de deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, se utilizaron precursores catalíticos en diversos estados de oxidación (0), (I) y (II), con ligantes donadores por fósforo en presencia de distintos nucleófilos. Con la finalidad de evaluar el efecto estérico de los ligantes unidos al centro metálico, así como la reactividad del nucleófilo utilizado. Los precursores catalíticos utilizados de níquel se presentan en la figura 5.2.1.



**Figura 5.2.1.-** Precursores de níquel utilizados en las reacciones de deoxidesulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofenos.

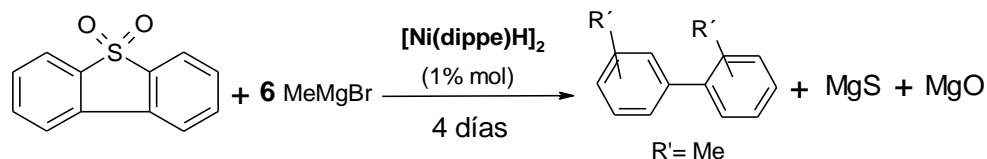
En forma general, este estudio se llevó a cabo modificando las condiciones de reacción tales como, el precursor catalítico, el sustrato (DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>), el nucleófilo, relación molar de los reactivos, disolvente. A continuación se mostrara el seguimiento de las reacciones de deoxidesulfuración para el sistema  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2 / \text{DBTO}_2 / \text{MeMgBr}$  y sus variaciones para establecer las condiciones óptimas de reacción.

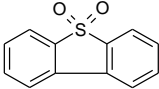
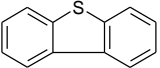
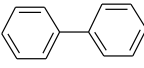
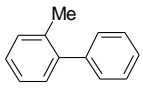
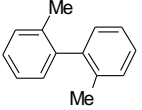
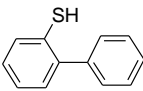
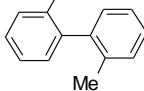
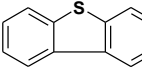
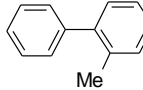
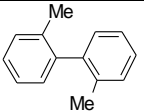
## 5.2.1.- Optimización de las reacciones de deoxidesulfuración.

### 5.2.1.1.- Efecto del disolvente.

Una de las primeras variables estudiadas fue el efecto del disolvente en las reacciones de deoxidesulfuración, inicialmente se estudio la reactividad de la sulfona DBTO<sub>2</sub>, con el nucleófilo MeMgBr, usando el precursor catalítico [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> (**1**, 1% mol), variando el disolvente utilizado, tanto en polaridad así como en temperatura de ebullición.

**Tabla 5.2.1.1.-** Efecto del disolvente en la reacción de deoxidesulfuración. ♣



Entrada	Disolvente(s)	Productos
1	Tolueno	 (99%)  (trazas)
2	THF	 (1%)  (44%)  (24%)  (2%)  (14%)  (14%)
3	Tolueno/THF 10:2	 (3%)  (97%)

♣ Los productos fueron cuantificados por GC-MS

De la tabla 5.2.1.1, se puede observar que el uso de disolventes polares como THF favorece la formación de bifenilos, tioles y dibenzotiofeno, lo cual sugiere una importante participación del disolvente en el mecanismo de la reacción, probablemente entrando y saliendo de la esfera de coordinación. Sin embargo, al utilizar un disolvente menos polar pero con alto punto de ebullición, no hubo deoxidesulfuración esto se atribuye a que la sulfona es muy poco soluble en este disolvente y con ello no se permita la homogeneidad del sistema. Razón por la cual se ensayó con mezclas de disolvente, la cual permitiera la solubilidad del sustrato, pero a la vez se lograra tener un mayor

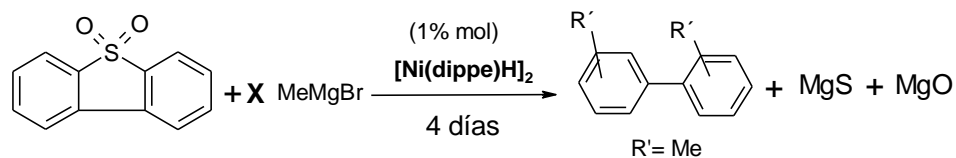


punto de ebullición, resultando que la mezcla adecuada fue utilizada en la entrada 3, con una proporción tolueno/THF 10:2 para la reacción estudiada, y que en adelante será el sistema de disolventes a utilizar en todas las reacciones posteriores a menos que se especifique lo contrario.

### 5.2.1.2.-Efecto de la cantidad de nucleófilo.

Otra de las variables estudiadas en las reacciones de deoxidesulfuración fue la cantidad de reactivo nucleofílico a utilizar, para ello se inicio con experimentos de reactividad de DBTO<sub>2</sub>, usando el precursor catalítico [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> (**1**, 1% mol), variando la cantidad del nucleófilo MeMgBr.

**Tabla 5.2.1.2.-** Efecto de la cantidad de nucleófilo en la reacción de deoxidesulfuración. ♠

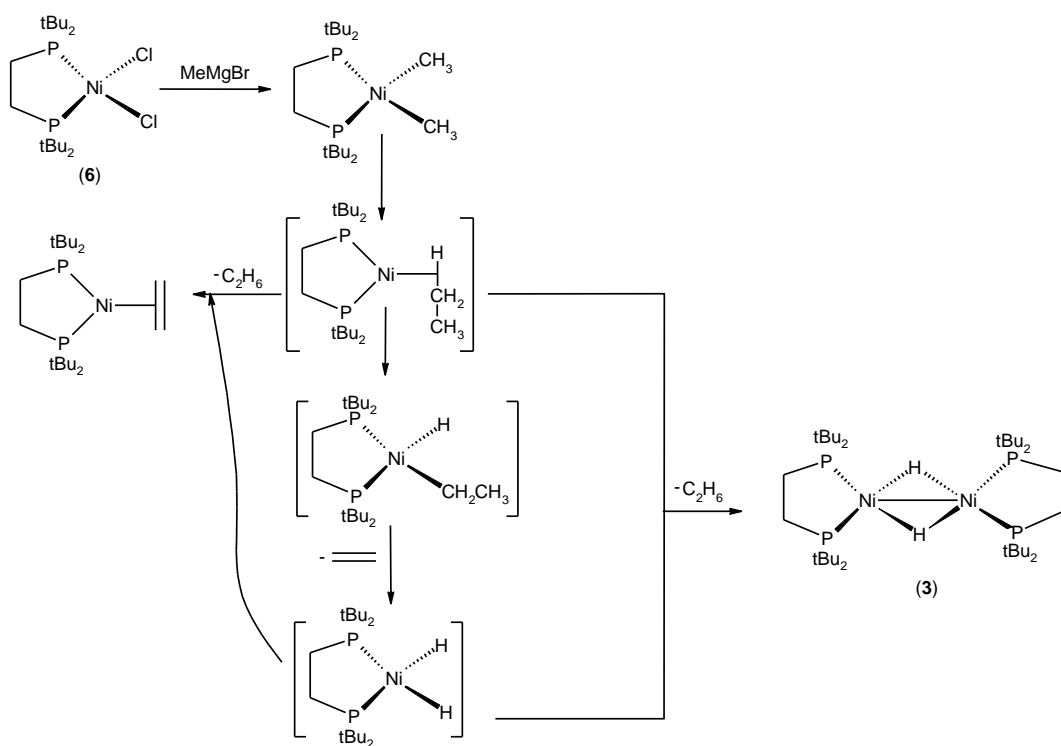


entrada	MeMgBr (equiv)	Productos
1	4	(12%)                (75%)                (12%)
2	6	(3%)                (97%)

♠ Los productos fueron cuantificados por GC-MS

De la tabla 5.2.1.2, se puede observar que una proporción 1:4 no es suficiente para llevar a cabo la reacción de deoxidesulfuración en su totalidad entrada 1, la presencia de remanentes de DBT(12%), junto con la ausencia de reactivo de Grignard al término de la reacción hace necesario el uso de un exceso del reactivo nucleofílico para complementar la conversión de la sulfona a los derivados libres de azufre y oxígeno, una explicación al respecto de la necesidad de agregar un exceso de Grignard, que es fundamental para la regeneración de la especie que se propone sea la catalíticamente activa [Ni(dippe)] de 14 e<sup>-</sup>, mediante un proceso de β-eliminación informado previamente por Pörschke<sup>79</sup> (*vide supra*) esquema 5.2.1.2.

La propuesta será ejemplificada con el compuesto  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{Cl}_2]$  el cual sufre el ataque nucleofílico del reactivo de Grignard  $\text{MeMgBr}$  para la generación *in situ* del intermediario de Ni (II)  $[(\text{dtbpe})\text{NiMe}_2]$ , el cual lleva a cabo una reacción de acoplamiento C-C, para formar moléculas de Ni(0) y etano, este último es susceptible de reacciones de  $\beta$ -eliminación produciendo moléculas de Ni(I) y eteno, para así generar el compuesto dimérico  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{H}]_2$ , que es el compuesto utilizado en los experimentos antes discutidos. La ruta de regeneración propuesta por Pörschke<sup>79</sup> es ilustrada en la figura 5.2.1.2.

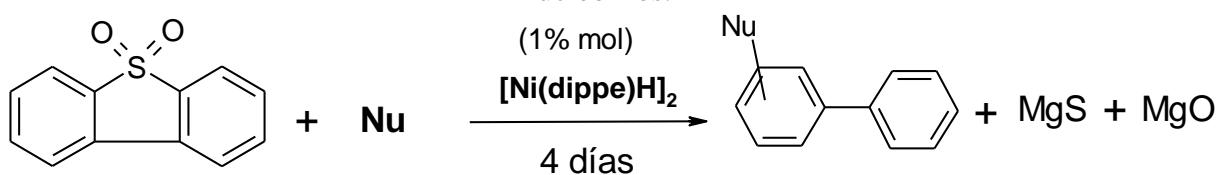


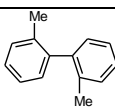
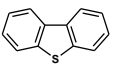
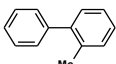
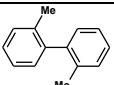
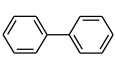
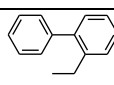
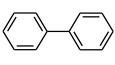
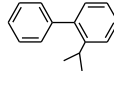
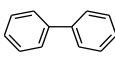
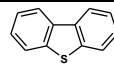
**Esquema 5.2.1.2.**-Formación de especies de Ni(I) y Ni(0) a partir de compuestos de Ni(II).<sup>79</sup>

### 5.2.1.3.- Efecto del reactivo nucleofílico en la deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub>.

Otra variable estudiada en las reacciones de desulfuración de sulfonas, fue el tipo de nucleófilos utilizados, para lo cual se emplearon diversos reactivos de Grignard, organolitados y organozinc. El precursor catalítico utilizado inicialmente con todos ellos fue [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**, 1% mol), en una relación molar (**1:6**) sulfona/nucleófilo, usando como disolvente una mezcla tolueno/THF, para facilitar la homogeneidad del sistema favoreciendo la solubilidad de las sulfonas en el seno de la reacción. La reacción general es mostrada en el esquema 5.2.1.3.

**Tabla 5.2.1.3.-** Deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (1% mol) y diversos nucleófilos. ♠

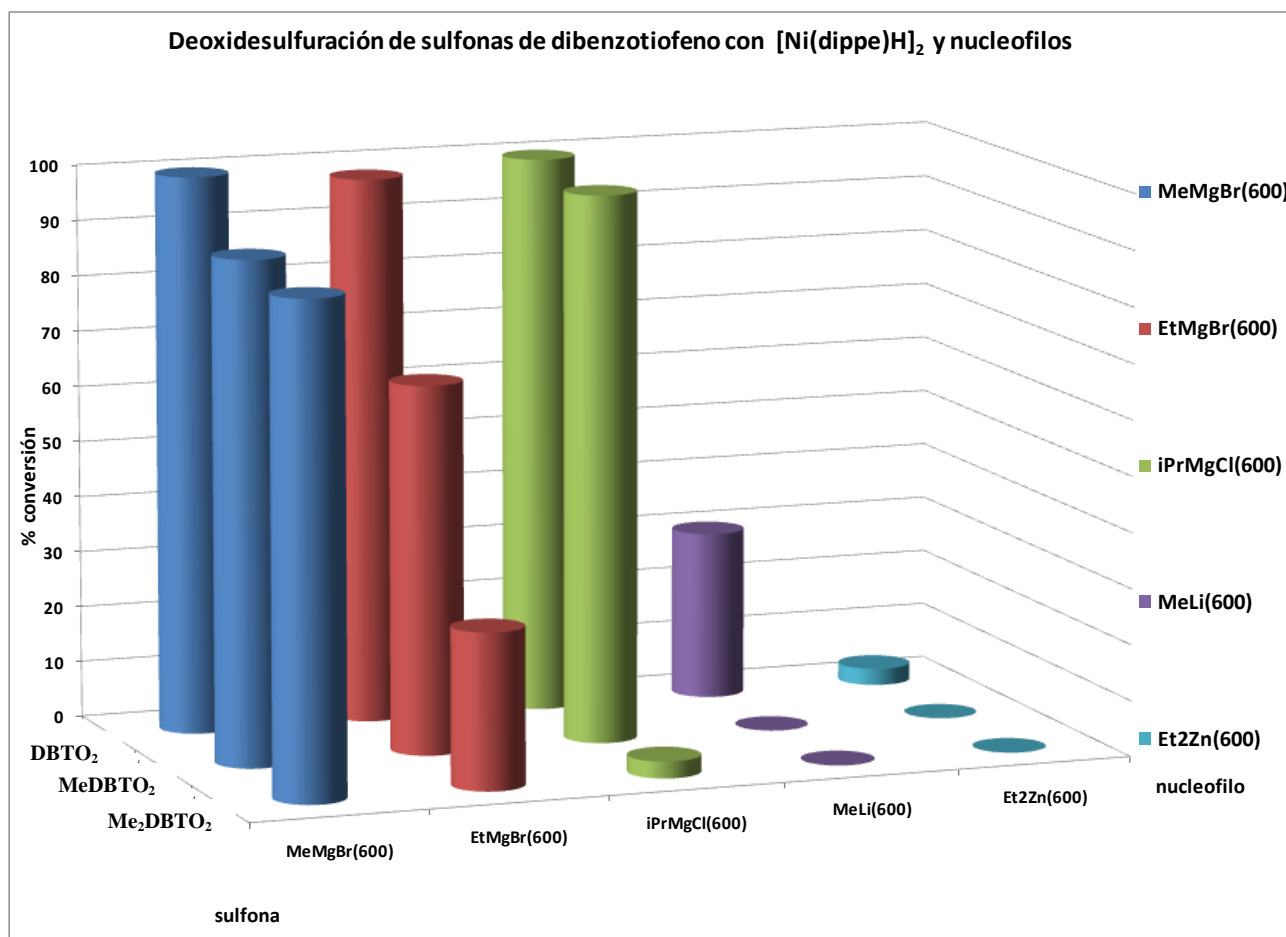
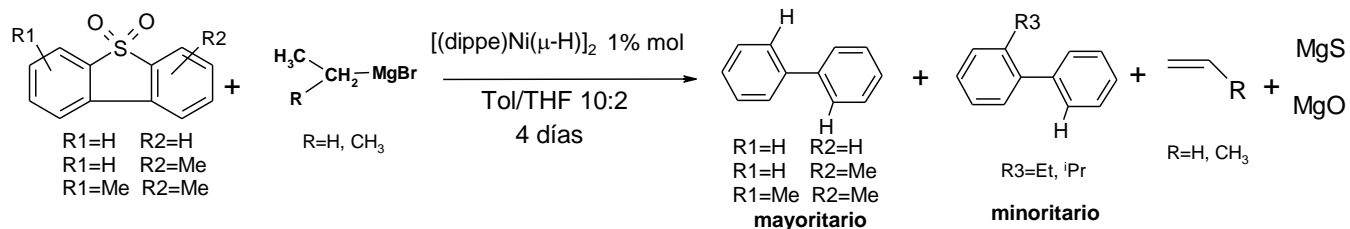


entrada	Reactivo nucleofílico (equiv)	Productos	
1	MeLi (6)	 (23%)	 (77%)
2	MeMgBr (6)	 (3%)	 (97%)
3	EtMgBr (6)	 (42%)	 (58%)
4	<sup>i</sup> PrMgCl (6)	 (47%)	 (53%)
5	Et <sub>2</sub> Zn (6)	 (3%)	 (99%)

♠ Los productos fueron cuantificados por GC-MS

En la tabla 5.2.1.3, se puede observar que el nucleófilo tienen un efecto importante en la reacción de deoxidesulfuración de las sulfonas, asociado a la nucleofilia intrínseca del reactivo auxiliar utilizado. Por ejemplo, en el caso de MeLi el cual es un nucleófilo muy fuerte, la deoxidesulfuración disminuye comparada con los derivados de Grignard y en el caso de Et<sub>2</sub>Zn ocurre lo mismo aunque este último es un nucleófilo débil. De estas observaciones se encontró que la nucleofilia adecuada para la deoxidesulfuración fue la presentada por los reactivos de Grignard, de los cuales se utilizaron tres de estos reactivos alquílicos MeMgBr, EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl, observando que para los dos últimos casos el producto de monosustitución (etilbifenilo e isopropilbifenilo) se forma en una proporción casi 1:1 junto con el bifenilo no sustituido, este último producto de la β-eliminación de los sustituyentes con protones en posición-β de los reactivos de Grignard (esquema 5.2.1.2), los respectivos espectros de masas se encuentran en los anexos 9.23 y 9.24.

Con el objeto de complementar y ampliar el estudio se realizaron experimentos de deoxidesulfuración catalítica, utilizando los diversos reactivos nucleofílicos ya ensayados, en presencia del precursor catalítico [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (1% mol) bajo las condiciones optimizadas de reacción, para las sulfonas más impedidas estéricamente 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, los resultados más relevantes se encuentran mostrados en el gráfico 5.2.1.3. Del cual podemos observar que los reactivos de Grignard nuevamente son los que presentan mejores conversiones de deoxidesulfuración, probablemente debido a que este tipo de nucleófilos tienen la adecuada nucleofilia para llevar a cabo el proceso, una particularidad importante es que al incrementar el volumen del Grignard la actividad catalítica disminuye, siendo un factor importante de impedimento estérico. Por otro lado el MeLi y Et<sub>2</sub>Zn mostraron baja o inclusive nula actividad catalítica, por los efectos ya antes comentados, pero si se observó el consumo total del nucleófilo, siendo indicativo de reacciones parasitarias posiblemente de β-eliminación por las cuales se consume el reactivo.



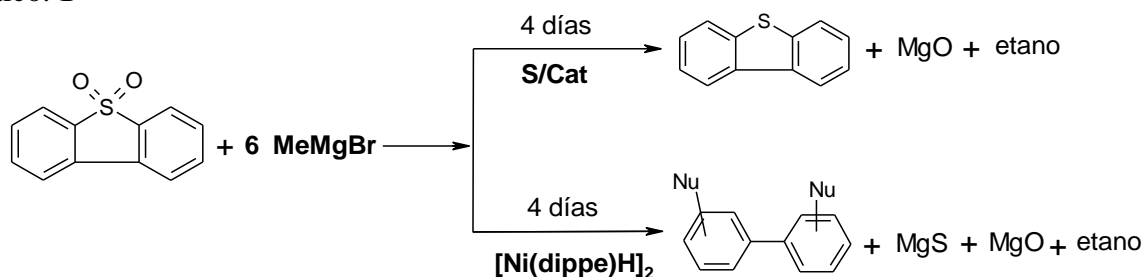
**Grafico 5.2.1.3.-** Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas con  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  y nucleófilos.

Otro hecho interesante es que en las conversiones de las sulfonas con mayor impedimento estérico, formaron mayoritariamente el producto de  $\beta$ -eliminación y no se observó el producto de acoplamiento C-C con los derivados de Grignard, siendo una evidencia de la importante contribución del factor estérico en la deoxidesulfuración de las sulfonas. Observándose un comportamiento similar para los compuestos análogos con otras difosfinas alquílicas como  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  y  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ .

### 5.2.1.4.- Efecto del precursor catalítico en la reactividad de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr.

Como se discutió anteriormente, es necesaria la presencia del un centro metálico para realizar la catálisis de la reacción de deoxidesulfuración. En su ausencia solo se lleva a cabo la reacción de deoxigenación, considerando las mismas condiciones de reacción, ambas reacciones se ilustran en el siguiente esquema 5.2.1.4.

**Esquema 5.2.1.4.-**Reactividad de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr en presencia y ausencia de precursor catalítico. ♣



entrada	Precursor catalítico	Productos
1	No	<chem>c1ccc2c(c1)sc3ccccc23</chem> (100%) <chem>O=S(=O)c1ccc2c(c1)sc3ccccc23</chem> (0%)
2	Si	<chem>Cc1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem> (3%) <chem>Cc1ccc(C)c(c1)-c2ccccc2</chem> (97%) <chem>O=S(=O)c1ccc2c(c1)sc3ccccc23</chem> (0%)

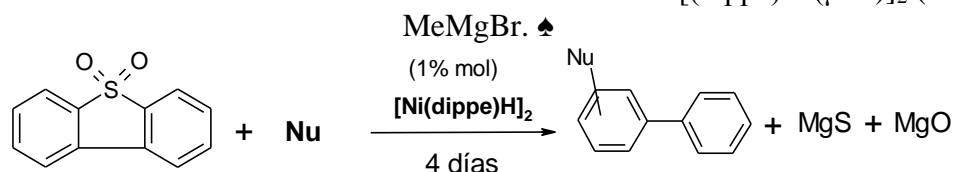
♣ Los productos fueron cuantificados por GC-MS

De la anterior tabla se puede observar que en las reacciones en la que hay presencia de un precursor catalítico, se lleva a cabo la eliminación de los átomos de azufre y de oxígeno, además de liberar el producto orgánico libre de ellos, como producto de reacciones de acoplamiento cruzado en altos rendimientos. Por otro lado la ausencia de precursor catalítico permite únicamente la eliminación del oxígeno que ocurre probablemente mediante una reacción vía sulfuranos. Estableciéndose así una clara diferencia entre reacciones catalizadas y no-catalizadas.

### 5.2.1.5. -Efecto del impedimento estérico del sustrato (sulfonas).

El impedimento estérico fue otra variable estudiada en las reacciones de deoxidesulfuración de los sustratos, se ensayaron los tres sustratos DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, con las condiciones ya establecidas previamente de una proporción sulfona/MeMgBr (1:6) equivalentes, utilizando el precursor catalítico [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> (1, 1% mol), la mezcla de disolventes que favorecen las altas conversiones tolueno/THF 10:2 v/v, bajo atmosfera de argón, durante 4 días de reflujo.

**Tabla 5.2.1.5.-** Deoxidesulfuración catalítica de sulfona con [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (1% mol) y MeMgBr. ♠



entrada	sulfona	Productos
1		(3%)  (97%)
2		(86%)  (4%)  (10%)
3		(88%)  (12%)

♠ Los productos fueron cuantificados por GC-MS

En la tabla 5.2.1.5, se puede observar que el impedimento estérico en las sulfonas no es un factor relevante en las reacciones catalíticas de deoxidesulfuración, ya que inclusive con el sustrato mas impedido estéricamente (4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>) se alcanzan buenas conversiones totales mayores al 88 %, hacia los productos libres de azufre y oxígeno. Los altos rendimientos en la reacción de deoxidesulfuración pueden ser atribuidos a un mecanismo de reacción similar, al propuesto

previamente para el caso de los dibenzotiofenos análogos por nuestro grupo de trabajo (*vide supra* en la sección 5.3).<sup>50</sup>

Esta ruta de reacción no ocurre mediante la reducción de la sulfona al dibenzotiofeno no-oxidado derivado, por lo tanto sucede por la apertura de la sulfona, por la escisión del enlace C-S polarizado de la sulfona debido a la presencia de los átomos de oxígeno.

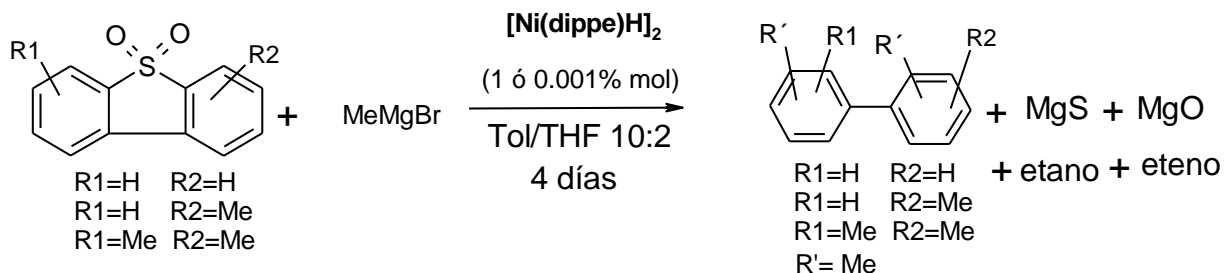
En el caso de las sulfonas con impedimento estérico debido a la presencia de los metilos en las posiciones 4 y 6, se propone que los grupos metilo al ser grupos que inducen densidad electrónica a los anillos aromáticos activan las posiciones *orto* y *para*, con lo que se ve favorecida la apertura del enlace C-S. La similitud en las conversiones encontradas en la deoxidesulfuración de las sulfonas impedidas estéricamente es una consecuencia de ambos efectos: polarización e inducción.



### 5.2.1.6. – Optimización del precursor catalítico en la deoxidesulfuración de sulfonas con MeMgBr.

Una vez establecida las condiciones óptimas de reacción para la deoxidesulfuración de las sulfonas, se realizó un estudio de escalamiento del precursor catalítico  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ , en 1% ó 0.001% mol, proporción 1:6 equivalentes de sulfona/MgMgBr, mezcla de disolventes tolueno/THF, el tiempo de reacción es de 4 días bajo reflujo en atmósfera de argón. En la tabla 5.2.1.6 se muestran los datos más relevantes de deoxidesulfuración para el complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  variando la cantidad del precursor y recipiente de reacción (matraz schlenk de vidrio / reactor de acero inoxidable). En la entrada 1 de la tabla se observa la típica reacción de deoxidesulfuración utilizando 1% del precursor catalítico, alcanzando el 100% de conversión a los productos libres de azufre y oxígeno, bifenilo 3% y dimetil-bifenilo 97%, para la reacción optimizada en matraz Schlenk.

**Tabla 5.2.1.6.-** Deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr utilizando  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ .♣



entrada	DBTO <sub>2</sub> equiv	MeMgBr equiv	Productos
1	100	600	 (3%) (97%)
2	1000	6000 Schlenk	 (1%) (73%) (1%) (9%) (8%) (7%)
3	1000	6000 Reactor	 (100%)

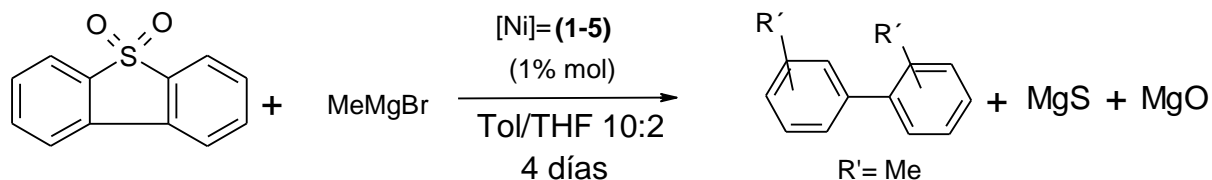
♣ Las reacciones en reactor se llevaron a cabo haciendo la carga de los reactivos junto con la mezcla de disolventes THF/tolueno 10:2 v/v, presurizando el reactor con 100 Psi de Argón, la temperatura del proceso fue de 120 °C, durante 4 días de reacción.

Al realizar un reescalamiento en la proporción del precursor catalítico utilizando 0.001% mol, se obtienen una conversión total del 75%, en una distribución de bifenilo 1%, dimetil-bifenilo 73%, Bifenil-tiol 1%, sulfona remanente 7% y DBT'S producto de alquilación (17%).

Cuando se cambia a un sistema herméticamente cerrado como un reactor Parr® de acero inoxidable con 100 psi de Argón, se logra incrementar la actividad catalítica hasta alcanzar el 100 % de conversión a dimetilbifenilo, haciendo a este resultado de interés desde el punto de vista aplicativo en la deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub>. De esta última reacción fueron venteados los gases de reacción en cloroformo deuterado a -72 °C para condensarlos y su posterior adquisición en RMN <sup>1</sup>H, en un tubo sellado con válvula J-Young, encontrando la formación de eteno y etano. Lo que sugiere el consumo total del reactivo de Grignard para la regeneración de la especie de 14 e- que se piensa es activa [Ni(dippe)] (*vide infra* 5.2.1.2).<sup>79</sup> Una de las posibles causas del incremento de la reactividad es debido a la presión externa de argón que mantienen en disolución los reactivos y productos, así como la mezcla de disolventes.

#### **5.2.1.7. – Deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr utilizando complejos de Níquel.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos al cambiar el precursor catalítico en las reacciones de deoxidesulfuración, los precursores catalíticos usados son los mostrados en la figura 5.2.1, los resultados relevantes se presentan en la tabla 5.2.1.7, en la cual se puede observar que los complejos de Ni(I) con difosfinas alquílicas como dippe, dcype y dtbpe, mostraron altas conversiones totales desde 84-100% entradas 1-3. Una propuesta al respecto de la actividad observada, es que se forma un intermediario altamente reactivo equivalente en reactividad de formulación [Ni(difosfina)] de 14 e- con las tres difosfinas similar a lo antes descrito en la sección 5.2.1.2. Observándose una ligera disminución en la catálisis como consecuencia del incremento en el impedimento estérico en los sustituyentes de las difosfinas.

**Tabla 5.2.1.7.-**Deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr utilizando 1 % mol del precursor catalítico.♣

Ent	Precursor (equiv)	DBTO <sub>2</sub> equiv	MeMgBr equiv	Productos orgánicos
1	1 (1)	100	600	(3%)  (97%)
2	2 (1)	100	600	(8%)  (76%)  (16%)
3	3 (1)	100	600	(1%)  (7%)  (77%)  (15%)
4	4 (1)	100	600	(3%)  (87%)  (10%)
5	5 (1)	100	600	(2%)  (98%)
6	1 (1)	1000	6000 Reactor	(100%)
7	2 (1)	1000	6000 Reactor	(100%)
8	3 (1)	1000	6000 Reactor	(100%)

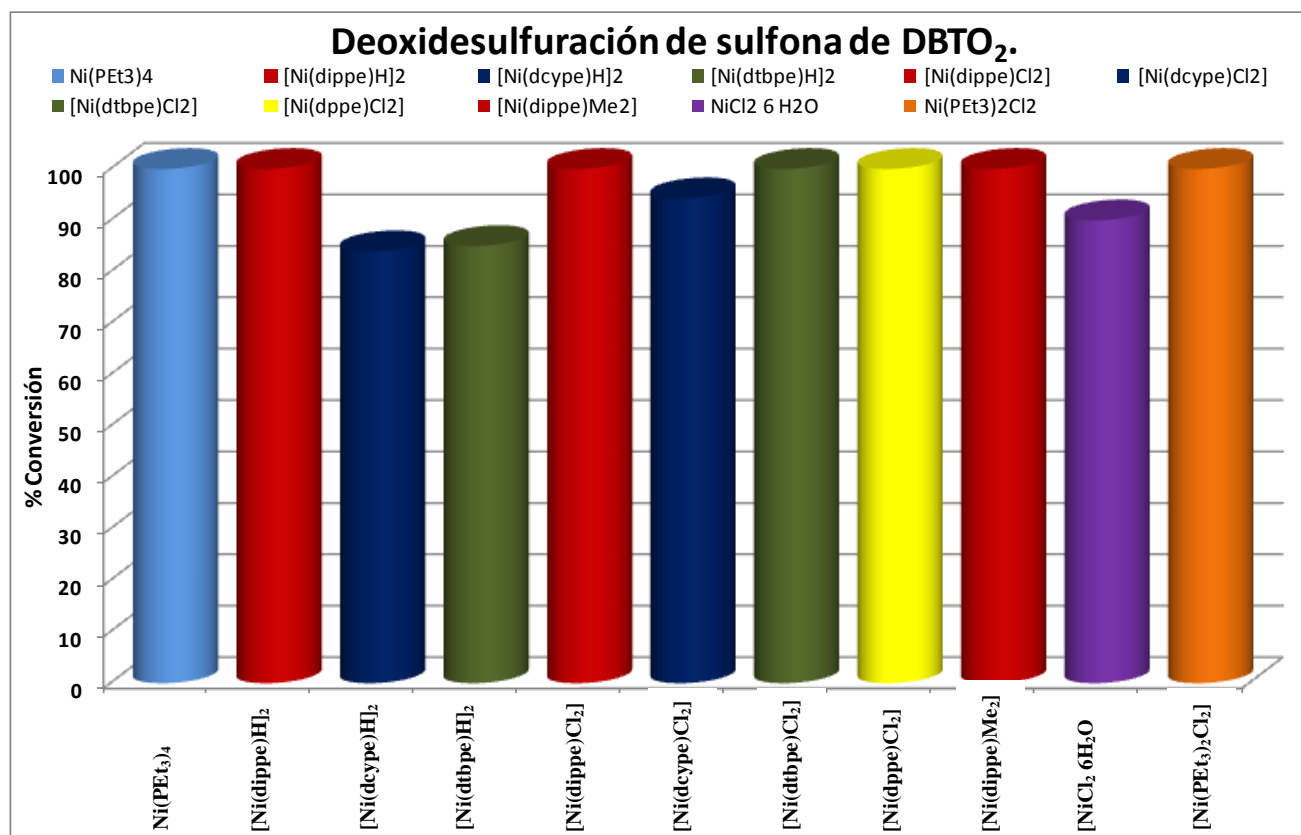
♣ Las reacciones en reactor se llevaron a cabo haciendo la carga de los reactantes junto con la mezcla de disolventes THF/tolueno 10:2 v/v, y presurizando el reactor con 100 Psi de Argón, la temperatura del proceso fue de 120 °C, durante 4 días de reacción.

Al comparar las entradas 1 y 5, precursores [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> y [Ni(dippe)Me]<sub>2</sub> respectivamente, los cuales generan en principio el mismo fragmento reactivo de 14e- [Ni(dippe)], altamente reactivo y catalíticamente activo, se observa el mismo resultado en catálisis con conversión total del 100% a los productos libres de azufre y oxígeno.

Resulta de interés el hecho de que todos los complejos en especial el [NiCl<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O] presenta actividad catalítica, esta puede ser explicada por un proceso similar al propuesto por Pörschke (*vide infra* esquema 5.2.1.2), donde el reactivo de Grignard ataca al níquel generando una especie

dimetilada, este complejo acopla reductivamente los metilos formando etano a la temperatura del proceso, generando moléculas activas de Ni(0), que se piensa son la especie catalíticamente activa en el proceso estudiado, otro proceso paralelo que lleve a cabo una reacción de  $\beta$ -eliminación para formar eteno y regenerar una especie hidruro.

La actividad catalítica mostrada por los complejos de níquel bajo similares condiciones de reacción, con la sulfona DBTO<sub>2</sub>, las conversiones observadas se encuentran entre el 84-100% de transformación a los productos libres de azufre y de oxígeno, representándose en el gráfico 5.2.1.7.



**Gráfico 5.2.1.7.-** Deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr y precursores de Níquel.

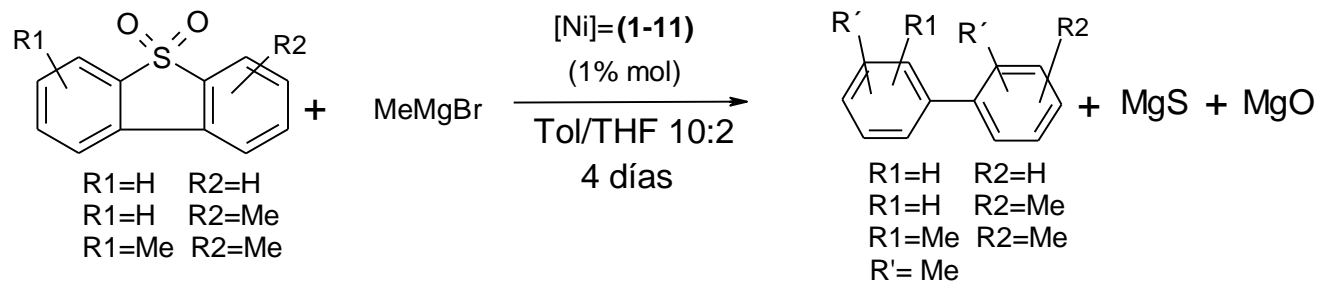
Del gráfico anterior es posible observar que para los complejos de Ni(II) con difosfinas se puede establecer el siguiente orden de reactividad  $[Ni(dippe)Me_2] = [Ni(dippe)Cl_2] = [Ni(dtbpe)Cl_2] \approx [Ni(dppe)Cl_2] > [Ni(dcybe)Cl_2]$ , en donde se establece que no hay diferencia entre utilizar difosfinas alquílicas ó arílicas, para la deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub>, probablemente debido a que la

aceptación- $\pi$  en la difosfina dppe, no tiene la suficiente contribución para causar algún cambio en la actividad catalítica mostrada en la deoxidesulfuración.

Para los compuestos de Ni(I) con difosfinas alquílicas se observó una ligera disminución en la reactividad al incrementar el volumen de los ligantes en la difosfinas, como consecuencia del incremento del impedimento estérico, estableciendo la siguiente reactividad  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2 > [\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{H}]_2 \approx [\text{Ni}(\text{dcype})\text{H}]_2$ . Los complejos de níquel (0) y (II) con la monofosfina  $\text{PEt}_3$  ambos mostraron una alta actividad catalítica del 100% de conversión hacia la reacción de deoxidesulfuración, siendo destacable que el  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  mostrara una del 90% de conversión, por lo que pudiera seguir una ruta similar a la propuesta por Pörschke (*vide infra* esquema 5.2.1.2).

### 5.2.1.8.- Deoxidesulfuración de sulfonas de dibenzotiofenos con $\text{MeMgBr}$ utilizando complejos de níquel.

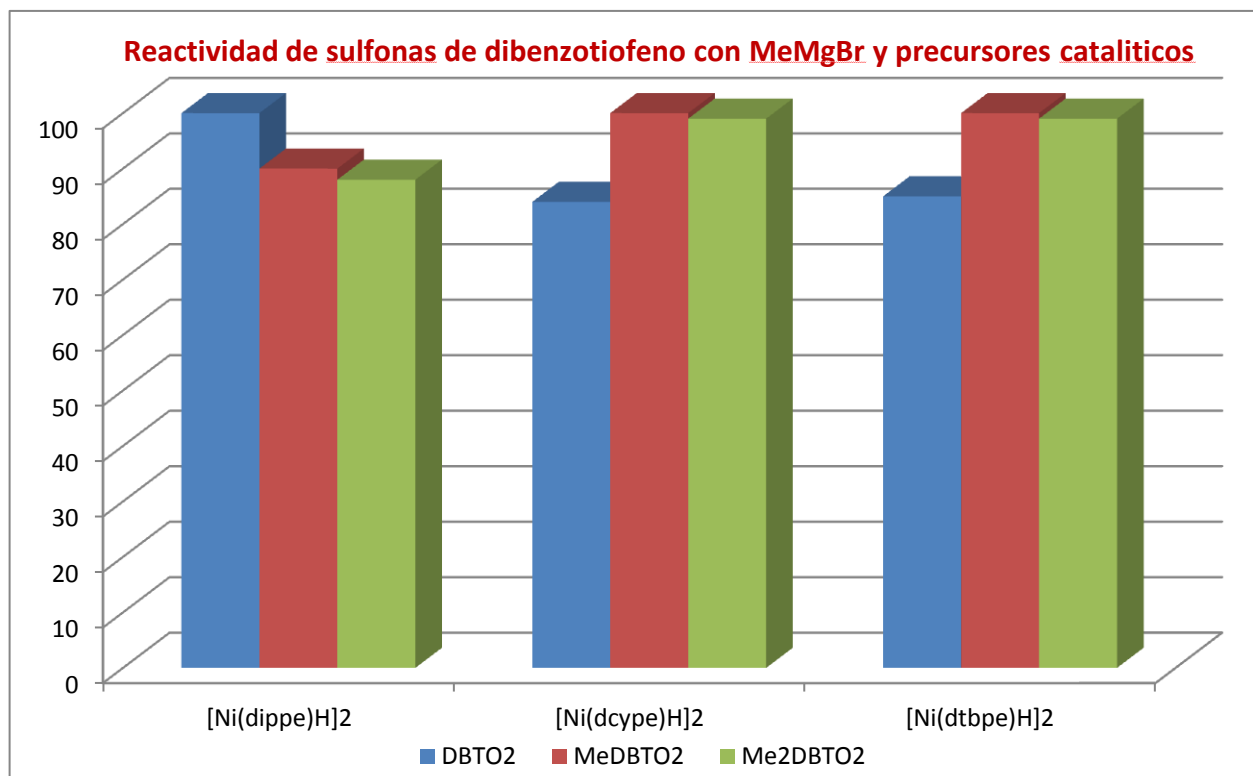
Para llevar a cabo las reacciones de deoxidesulfuración catalíticas de las sulfonas más impedidas estéricamente como; 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, se realizaron experimentos con los precursores catalíticos de níquel en diversos estados de oxidación (0), (I) y (II). La mayoría contienen ligantes donadores por el átomo de fósforo en presencia de  $\text{MeMgBr}$ , a fin de evaluar el efecto estérico del ligante auxiliar unido al centro metálico, así como del estado de oxidación del precursor utilizado. A continuación se muestra la reacción general (esquema 5.2.1.8), de los cuales mostraremos los más relevantes para poder comparar con trabajos previos realizados en el grupo de investigación.<sup>50,51</sup>



**Esquema 5.2.1.8.-** Reacción general de deoxidesulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofeno.

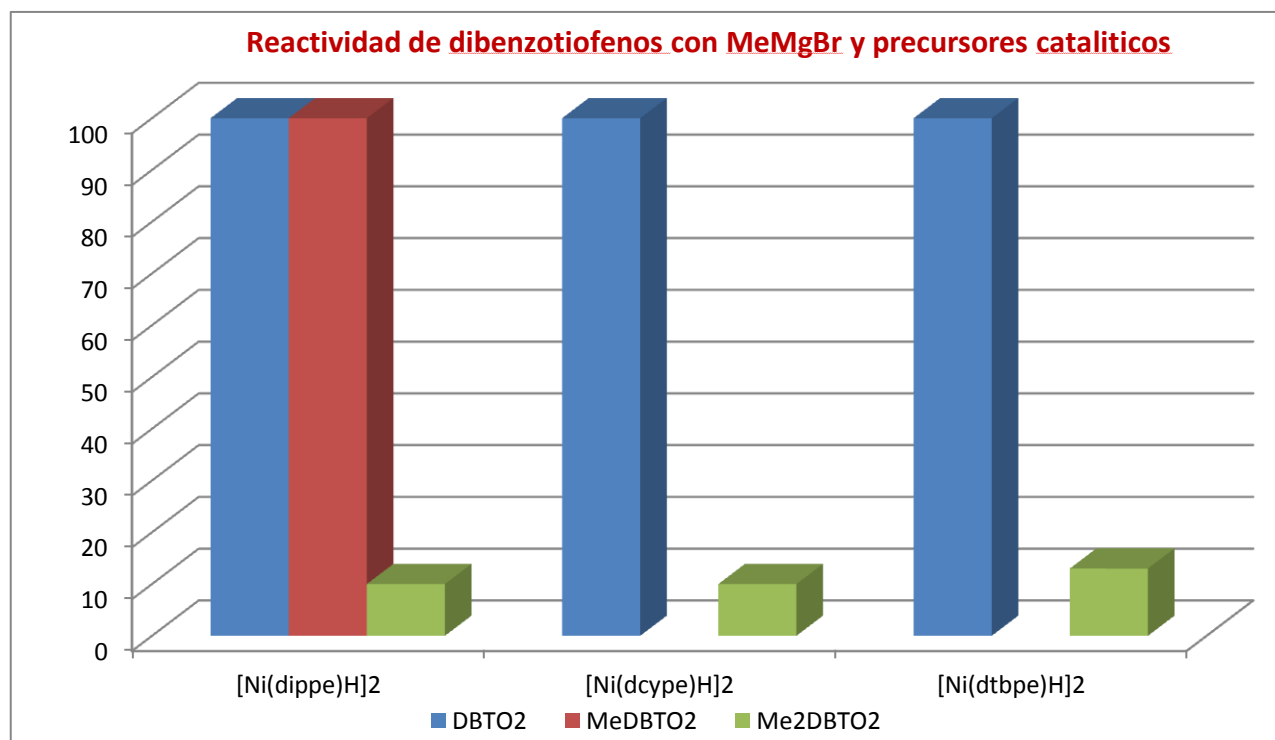
En general se obtienen buenas conversiones a los derivados libres de azufre y oxígeno en todos los casos bifenilos sustituidos, tales como; 2,2'-dimetilbifenilo, 2,2',3-trimetilbifenilo y 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo como productos mayoritarios, en altos rendimientos analizados mediante GC-MS, los cuales se discutirán ampliamente en esta sección, estos productos orgánicos fueron corroborados después de una purificación previa mediante RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , ver los espectros correspondientes en la sección de anexos 9.12-9.20. También se presentan los espectros de masas correspondientes de los compuestos orgánicos como metil-bifenil-tiol, bifenilo, anexos (9.21, 9.22).

El uso de los hidruros diméricos  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ ,  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  y  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ , como precursores catalíticos permiten obtener altas conversiones (85-100%), destacando el hecho de que los ligantes auxiliares son donadores- $\sigma$ , siendo las difosfinas dcype y dtbpe las que mostraron mejor actividad catalítica con los sustratos más impedidos estéricamente como 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, los resultados correspondientes se presentan el grafico 5.2.1.8.1.



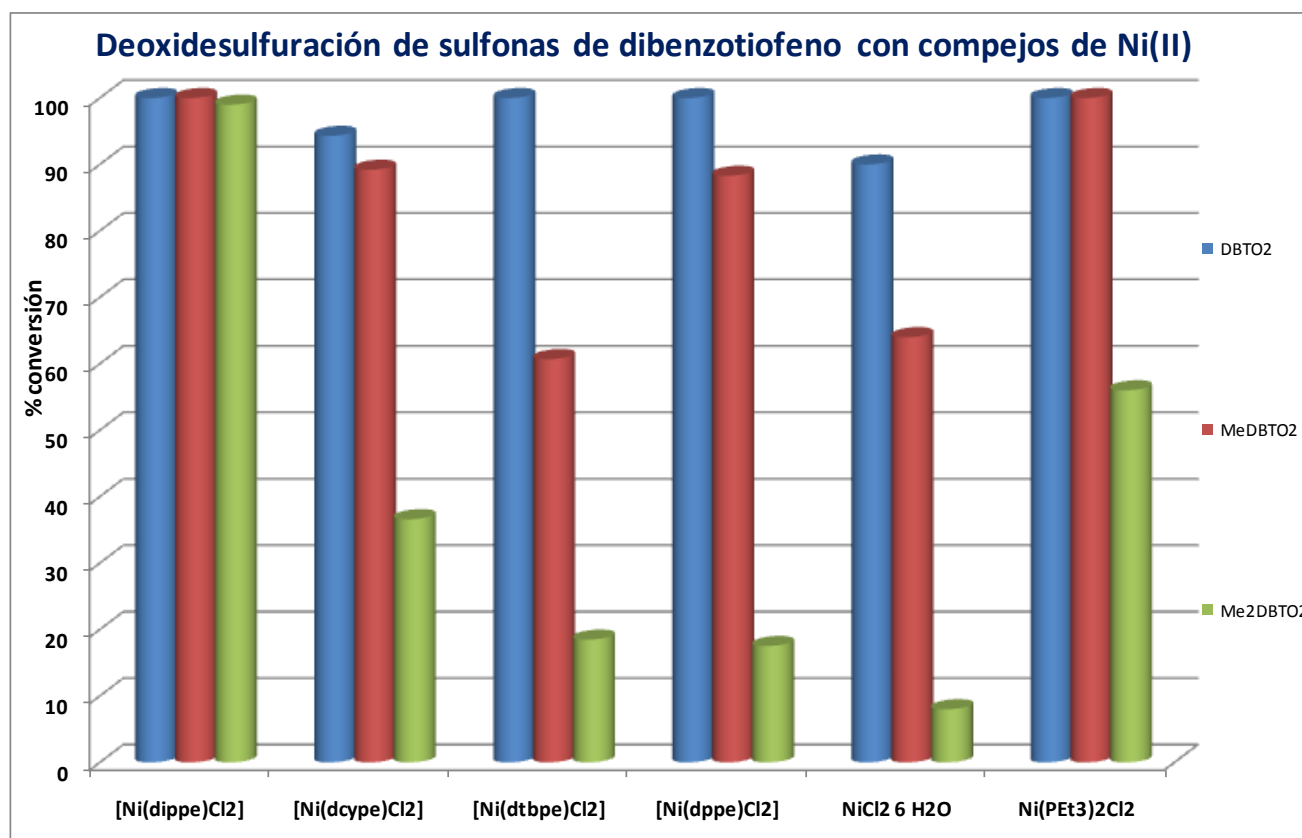
**Gráfico 5.2.1.8.1-** Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas con los diferentes dihidruros como precursores catalíticos.

En el gráfico anterior se puede observar que las sulfonas más impedidas estéricamente son las que presentan mejores rendimientos hacia la deoxidesulfuración, lo cual contrasta abruptamente con lo reportado para los metil-dibenzotiofenos libres (*vide infra*).<sup>50</sup> La mayor reactividad de estas sulfonas puede explicarse si la ruta mecanística de esta reacción no sigue una ruta de deoxigenación inicial generando los dibenzotiofenos correspondientes y en su lugar sigue la apertura del enlaces C-S de la sulfona original, mismo que se encuentra polarizado y es más susceptible de ataques por un centro metálico rico en electrones. De ocurrir la reducción al dibenzotiofeno correspondiente, entonces se tendría el resultado que nuestro grupo de trabajo ha informado para el caso de dichos dibenzotiofenos, en donde se observaron menores conversiones para los DBT's más impedidos estéricamente, para la formación de tetrametilbifenilo, ver gráfico 5.2.1.8.2. Las conversiones del derivado no oxidado (4,6-Me<sub>2</sub>DBT) informadas fueron substancialmente más bajas,<sup>50,51</sup> debido posiblemente a la menor facilidad de apertura del anillo en DBT's comparada con DBTO<sub>2</sub> y sus metil-derivados.



**Gráfico 5.2.1.8.2.-** Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos y MeMgBr con los diferentes hidruros dimericos.<sup>51</sup>

Complementando el estudio se utilizaron otros precursores catalíticos de níquel en estado de oxidación (+2), los resultados se presentan en el grafico 5.2.1.8.3, encontrándose buenas conversiones de deoxidesulfuración para las difosfinas alquílicas que son donadoras- $\sigma$ , observándose de nuevo una disminución en la actividad catalítica al aumentar el impedimento estérico de la sulfona y así como del ligante auxiliar bajo las mismas condiciones de reacción.

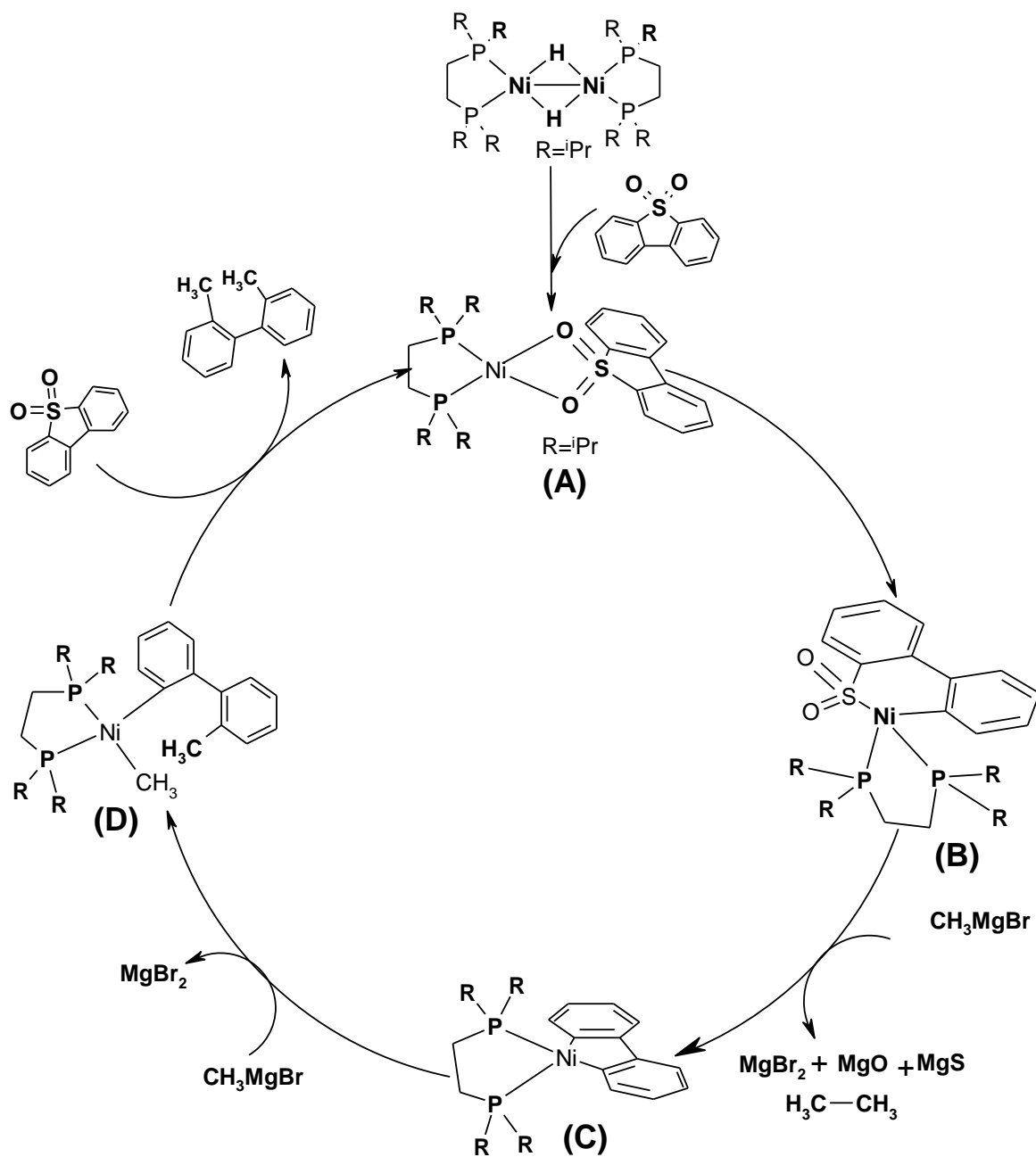


**Grafico 5.2.1.8.3.-** Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas con los diferentes precursores catalíticos de níquel (II).



### 5.3.- Propuesta mecanística para la deoxidesulfuración de sulfonas de dibenzotiofeno con compuestos de níquel.

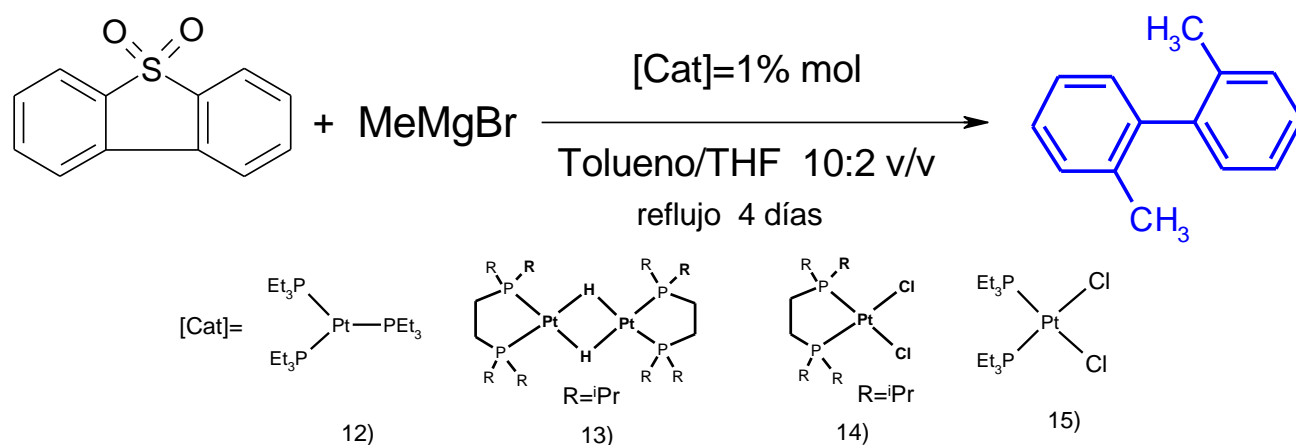
En los reportes previos realizados dentro del grupo de trabajo en los que se exploró la reactividad de dibenzotiofenos con estos mismos precursores catalíticos, se encontró que el intermediario clave para llevar a cabo la desulfuración de estos dibenzotiofenos es la formación de un intermediario tiametalacíclico<sup>50</sup> y la co-formación de las sales de MgS y MgX<sub>2</sub> (X=Br,Cl) como fuerza directriz de la reacción. Considerando lo anterior y en base a los resultados antes mostrados se propone que exista una ruta similar, pero que considere los altos rendimientos en las reacciones de deoxidesulfuración, la cual se ejemplificará con la sulfona de dibenzotiofeno, esquema 5.3.1. Donde el paso inicial es la coordinación de la sulfona al fragmento [Ni(dippe)] para formar el complejo (**A**), a continuación sucede una escisión del enlace C-S de la sulfona produciendo el intermediario sulfinatoníquelaciclo [(dippe)Ni( $\eta^1, \eta^1$ -((C,S)DBTO<sub>2</sub>))] (**B**) similar a lo reportado en nuestro grupo de trabajo anteriormente.<sup>50</sup> La extrusión de oxígeno y azufre por parte del reactivo nucleófilico MgMgBr, con la correspondiente formación de MgS, MgO y MgBr<sub>2</sub>, fue ratificada por difracción de RX de polvos, y en el caso de MgS se realizaron pruebas cualitativas indirectas de su formación, acidificando con HCl al 10 % para la formación de H<sub>2</sub>S, el cual fue burbujeado en Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> formando cuantitativamente un precipitado negro de PbS; la formación del intermediario [(dippe)Ni( $\eta^1, \eta^1$ -2,2'-((C,C)bifenilo))] (**C**) ocurre después de la eliminación del fragmento de "SO<sub>2</sub>", el siguiente paso es una reacción de metátesis entre el intermediario (**C**) y un equivalente de MeMgBr que produce el intermediario (**D**), el cual es propuesto en base al compuesto orgánico liberado, producto de un acoplamiento cruzado 2,2'-bifenilo y la coordinación de una nueva molécula de sulfona reinicia el ciclo, dicho ciclo se muestra en el esquema 5.3.1. El intermediario **D** es muy inestable para ser aislado inclusive a -80 °C, lo cual ha sido reportado en nuestro grupo de trabajo,<sup>49,50,51</sup> pero ha sido detectado mediante monitoreo de RMN de fósforo.



Esquema 5.3.1.- Propuesta mecanística en la reacción de deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub>.

### 5.4.-DEOXIDESULFURACION Y REACTIVIDAD DE SULFONAS CON COMPLEJOS DE PLATINO.

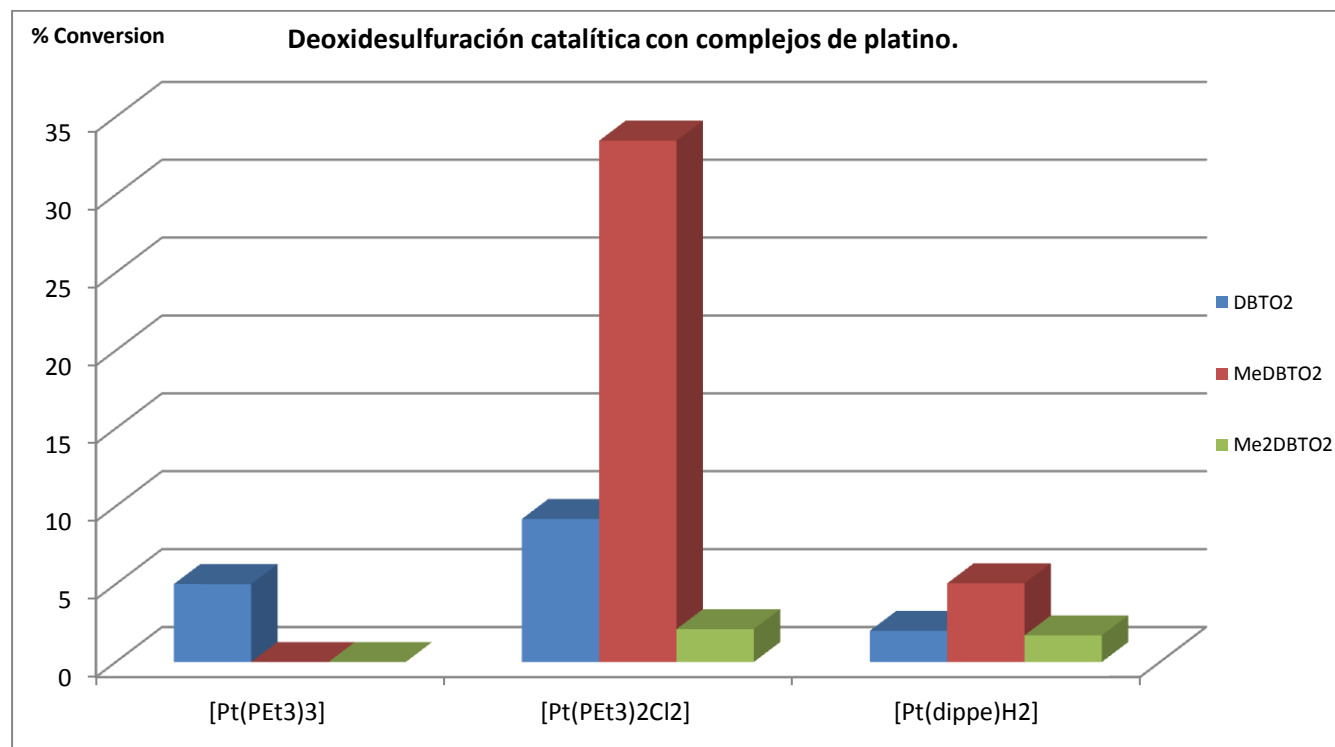
Se estudio la reacción de deoxidesulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofenos, utilizando complejos de platino como modelos, basándose en la experiencia de nuestro grupo de trabajo en la activación y desulfuración de DBT con complejos de platino, tal como se ha descrito ampliamente en la sección de antecedentes.<sup>43-46, 50</sup> En general la actividad encontrada usando los complejos de platino resultaron ser muy bajas, en comparación con las observadas para los análogos de níquel, una explicación razonable es la formación de intermediarios mucho más estables que impiden el avance de la reacción a nivel catalítico, la reacción general se ilustra en el esquema 5.4.1.



Esquema 5.4.1.- Reacción general de deoxidesulfuración con complejos de platino

La formación de intermediarios más estables como los complejos de platino derivados, permitió la elucidación estructural de diversos intermediarios importantes (*vide supra*). Los resultados más relevantes en catálisis se encuentran ilustrados en el gráfico 5.4.1, encontrando muy bajas conversiones para la deoxidesulfuración catalítica de sulfonas, con conversiones a los productos libres de azufre en la mayoría de los casos fueron menores del 30%.

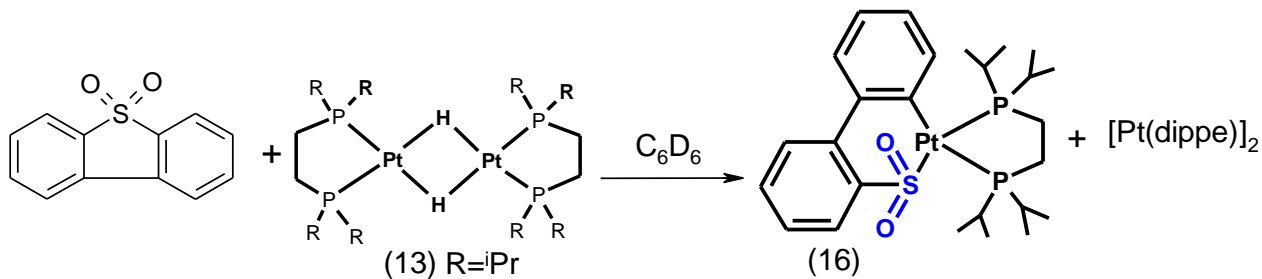
Es importante destacar que los complejos con monofosfina  $\text{PEt}_3$ , presentaron menores conversiones esto puede ser debido a la formación de intermediarios estables con enlace Pt-C más fuertes, producto de activación C-H ó C-S, en la literatura hay reportes<sup>80,81</sup> de la fuerza de enlace que confirman estas aseveraciones, en general para los enlaces Ni-C son más débiles que los enlaces Pt-C como se describirá adelante.



**Gráfico 5.4.1.-** Deoxidesulfuración catalítica de sulfonas con complejos de platino.

Un estudio teórico-experimental que valida la teoría de formación de enlaces M-C más fuertes para platino comparado con níquel, fue realizado con metales del grupo 10 (Ni y Pt), en donde reportaron el cálculo de las energías, entalpías y entropías de formación de los complejos de apertura C-S de los tiofenos, con formulación mínima  $[\text{M}(\text{dmpe})(\text{T})]$ ,<sup>80</sup> a partir de  $[\text{M}(\text{dmpe})]$  y tiofeno a 298°C y 1 atm, encontrándose la siguiente tendencia en energías de formación para los complejos tiametalacíclicos Pt-C > Ni-C > Pd-C. Otros datos acerca de la estabilidad de estos enlaces es la tendencia donde la energía de enlace Ni-C son más débiles que los enlaces Pt-C, con valores de las energías de 44.7 Kcal/mol y 61.6 Kcal/mol respectivamente.<sup>81</sup>

La reactividad mostrada por el complejo de platino  $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$  hacia las sulfonas, fue la escisión del enlace C-S de la sulfona de dibenzotiofenos, dicha reactividad se ejemplificara para la sulfona de  $\text{DBTO}_2$  en el esquema 5.4.2, los compuestos formados fueron identificados mediante resonancia magnética nuclear de fosforo y protón, los datos espectroscópicos más relevantes se encuentran resumidos en la tabla 5.4.1.

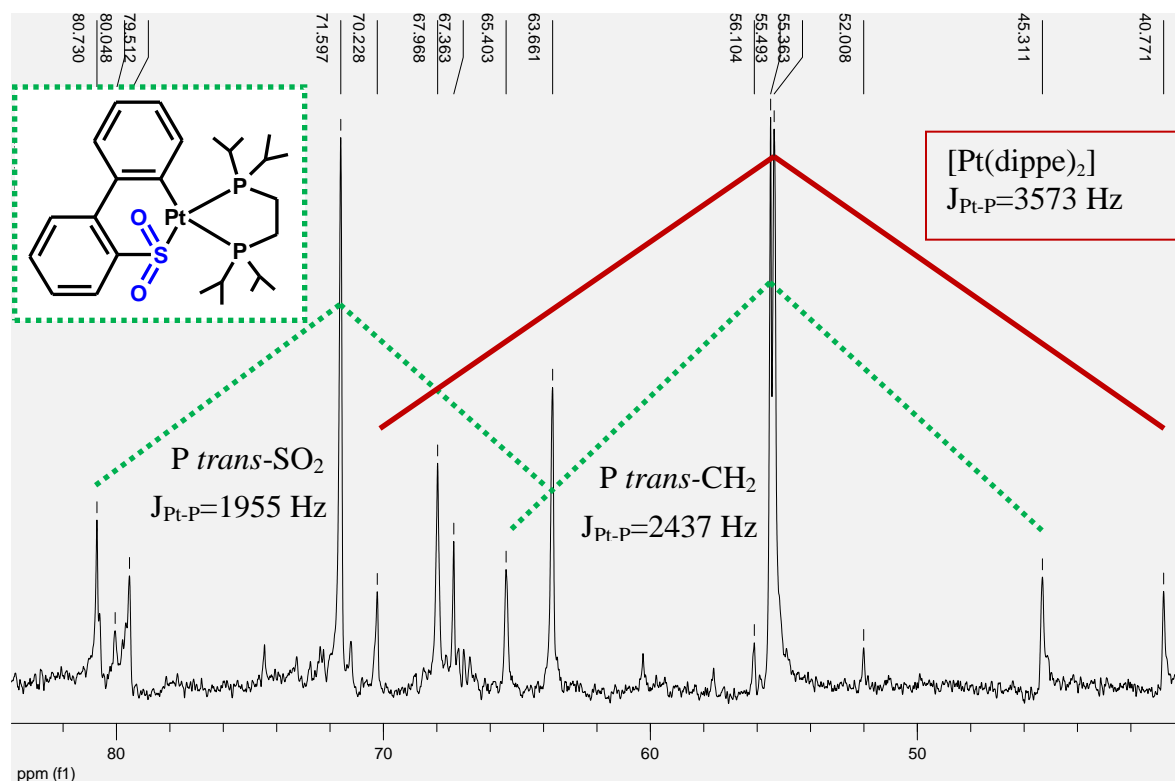


**Figura 5.4.2.-** Escisión del enlace C-S de la sulfona de dibenzotiofeno.

**Tabla 5.4.1.-** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$  de los complejos  $[\eta^2\text{-(C, S)Pt}(\text{dippe})\text{sulfona}]$ .

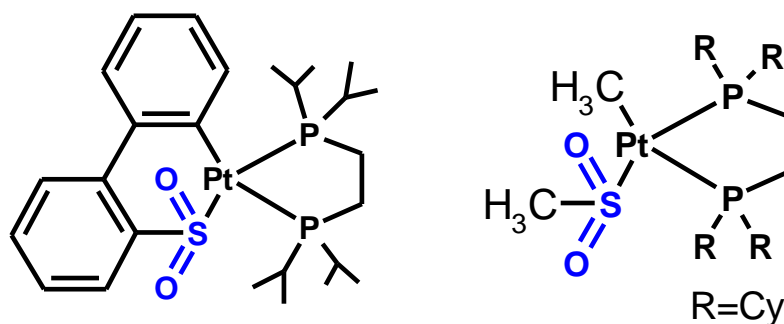
Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	<b>55.295 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=2473\text{Hz}</math>)</b> <b>71.487 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=1942\text{Hz}</math>)</b>
	<b>54.546 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=2426\text{ Hz}</math>)</b> <b>69.739 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=1932\text{ Hz}</math>)</b>
	<b>51.134 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=2219\text{ Hz}</math>)</b> <b>69.279 (s, señales satelites <math>J_{\text{Pt-P}}=2097\text{ Hz}</math>)</b>

A continuación se discutirán los datos más relevantes de caracterización, en la determinación en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (**16**), el cual presentó una señal singlete en 71.59 ppm la cual es asignada al fósforo que se encuentra respecto al grupo *trans*-SO<sub>2</sub>, con las señales satélites con una constante de acoplamiento  $J_{\text{Pt-P}}=1955$  Hz evidencian acoplamiento Pt-P. La otra señal singlete se observa en 55.49 ppm la cual es asignada al *trans*-CH<sub>2</sub> producto de la ruptura del enlace C-S de la sulfona, las señales satélite producto de acoplamiento con el átomo de platino presentan una  $J_{\text{Pt-P}}=2437$  Hz, Además de otra señal observada en el espectro de fosforo es la debida al  $[\text{Pt}(\text{dippe})_2]$  como singlete en 55.383 ppm y con señales satélites con un acoplamiento a platino de  $J_{\text{Pt-P}}=3573$  Hz, ver espectro 5.4.1.1.



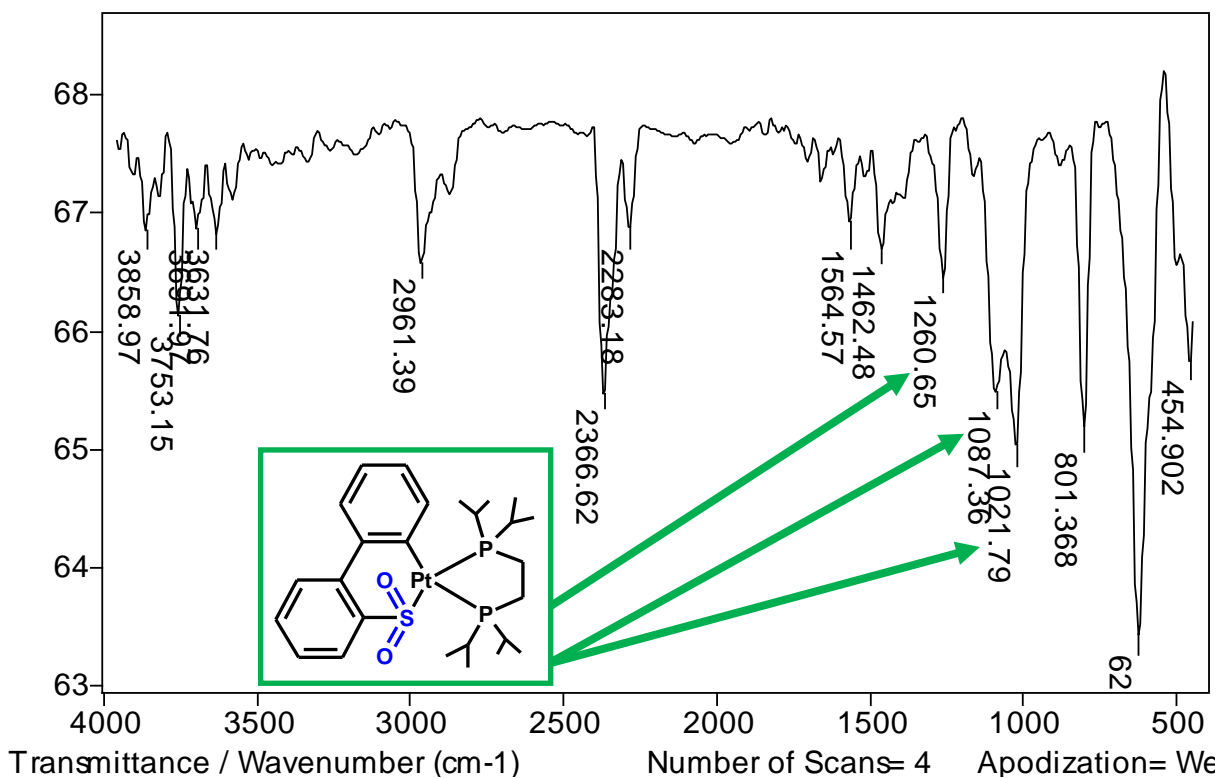
**Espectro 5.4.1.1.-** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (**16**).

Después de una búsqueda exhaustiva en la literatura, se puede afirmar que hasta la fecha no se ha informado la apertura del enlace C-S de las sulfonas de dibenzotiofeno. El grupo de Jones informó la estructura del complejo  $[(dcype)Pt(Me)(SO_2Me)]$ ,<sup>68</sup> el cual presenta en  $^{31}P\{^1H\}$   $\delta$  53.36 (s, sat  $J_{Pt-P}=2499$  Hz) P *trans*-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 71.73 (s, sat  $J_{Pt-P}=1919$  Hz) P *trans*-CH<sub>3</sub>, los cuales son valores muy cercanos a los encontrados en el presente estudio y son una referencia importante, una comparación entre ambas estructuras es mostrada en la figura 5.4.1.2.



**Figura 5.4.1.2.**-Complejos  $[(dippe)Pt(\eta^2-(C,S)(C_{12}H_8SO_2))]$  (**16**) y  $[(dcype)Pt(Me)(SO_2Me)]$ ,<sup>68</sup>

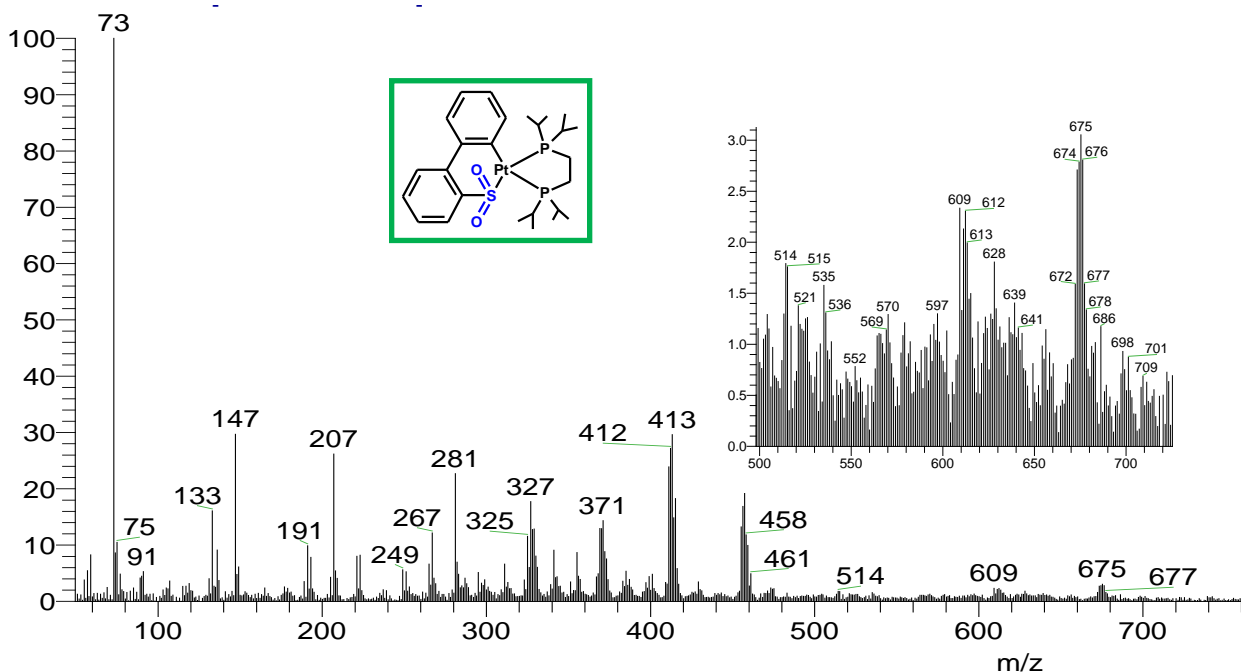
La espectroscopia infrarrojo fue de utilidad en la caracterización del compuesto  $[(dippe)Pt(\eta^2-(C,S)(C_{12}H_8SO_2))]$  (**16**), para asignar las señales características de diagnóstico para el fragmento SO<sub>2</sub>. En el espectro 5.4.1.2 se observan las señales debidas a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo SO<sub>2</sub>, las cuales tienen una gran intensidad y aparecen en 1269, 1079, 1022 cm<sup>-1</sup> respectivamente, las cuales son asignadas a las vibraciones antes mencionadas, las cuales son típicas de compuestos tipo S-sulfinato,<sup>82,83,84</sup> estos modos de vibración son desplazados a menores números de onda respecto a las dos señales características del SO<sub>2</sub> en la sulfona de dibenzotiofeno libre (DBTO<sub>2</sub>), que aparecen en 1287 y 1162 cm<sup>-1</sup>.



**Espectro 5.4.1.2.-** Infrarrojo del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)(C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2))]$  (**16**),.

En la espectrometría de masas por la técnica de  $[\text{FAB}^+]$ , se logró verificar la relación  $m/z$  para el ion molecular  $[\text{M}-\text{H}^+]= 674$  UMA, el cual corresponde con el valor esperado, se puede observar fragmentación debida a la difosfina (dippe)  $[\text{M}^+-(\text{dippe})]=411$ , fragmentación que corresponde a la pérdida del DBTO<sub>2</sub>  $[\text{M}^+-\text{DBTO}_2]=457$ , la pérdida del fragmento-SO<sub>2</sub>  $[\text{M}^+-\text{SO}_2]=609$ , la pérdida del fragmento-bifenilico  $[\text{M}^+-\text{BF}]=521$ , la pérdida de los isopropilos de la difosfina, así como también la isotopía debida a compuesto con un átomo de platino son observados, los patrones de fragmentación mencionados anteriormente se ilustran en el espectro 5.4.1.3.

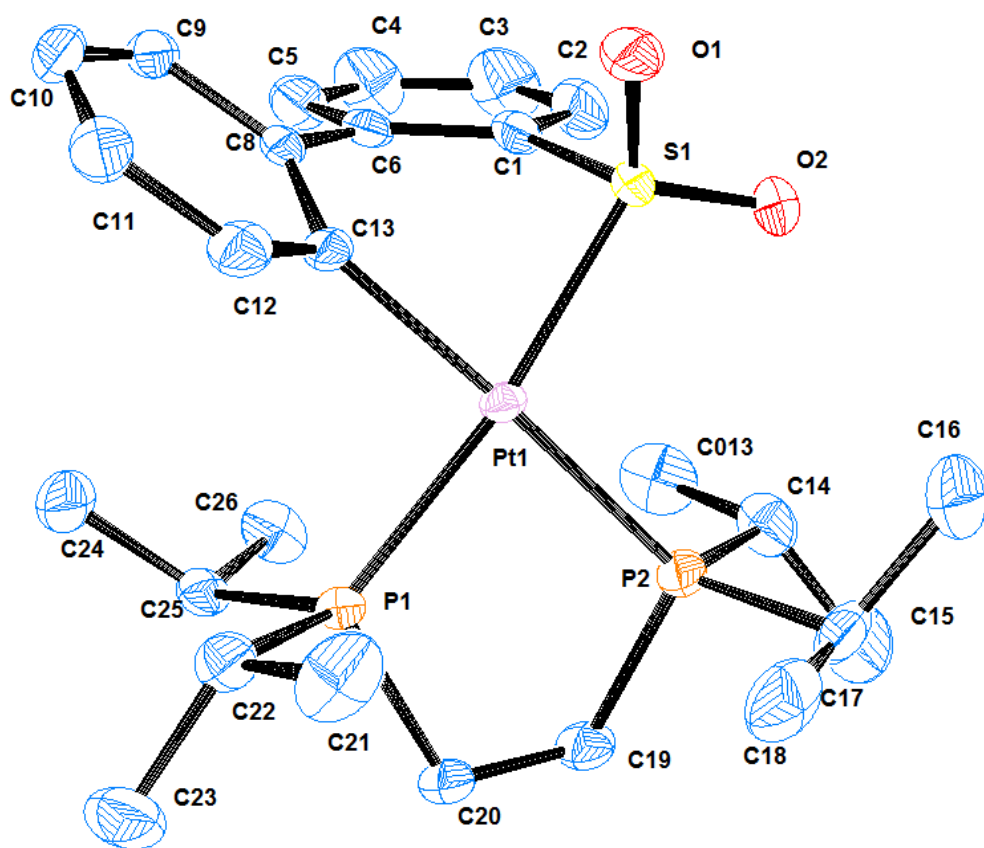




**Espectro 5.4.1.3.-** MS-FAB<sup>+</sup> del complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>))] (16).

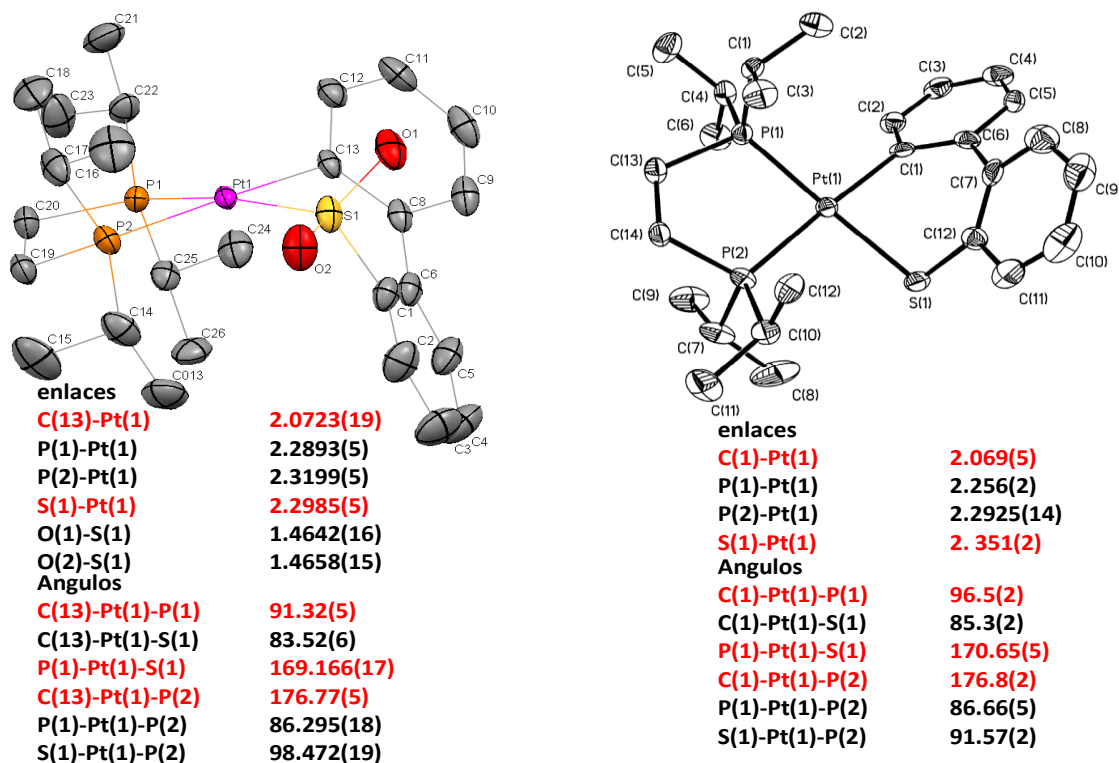
La formación del compuesto sulfinatometalacíclico se confirmó mediante difracción de RX de cristal único, los cristales fueron obtenidos a partir de la evaporación lenta en benceno deuterado de una disolución saturada, donde se puede observar que la estructura propuesta en disolución se conserva en estado sólido. La cual exhibe una estructura cuadrada plana distorsionada alrededor del fragmento [(dippe)Pt{ $\eta^2$ -(C,S)}] típica para compuesto de Pt(II), el plano principal formado entre los átomos (P1,P2,Pt1,C13,S1), y el plano de los átomos de carbono (C13,C8,C6) del fragmento bifenilico, se encuentra distorsionado respecto a este plano del centro metálico 56.78°, en la figura 5.4.1.1 se presenta el diagrama ORTEP del complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)DBTO<sub>2</sub>)] (16).

Las especies sulfinato son ampliamente conocidas para la inserción de SO<sub>2</sub> sobre enlaces M-C alquílicos,<sup>68</sup> anillos insaturados,<sup>82, 83</sup> derivados fenílicos terminales,<sup>84</sup> pero las reacciones de inserción del metal en enlaces C-S de sulfonas de dibenzotiofeno no son conocidas. Al realizar una búsqueda exhaustiva a la fecha en la base de datos de *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*, no se encontraron reportes similares de escisión C-S de sulfonas de tiofenos ó dibenzotiofenos, siendo de gran relevancia porque es el primer reporte de ruptura del anillo tiofenico de la sulfona de DBT.



**Figura 5.4.1.1.-** Dibujo ORTEP del compuesto  $[(dippe)Pt(\eta^2-(C,S)C_{12}H_8SO_2)]$  (**16**). Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%, la molécula de benzona de cristalización fue omitida para mayor claridad. **Distancias de enlace seleccionadas** (Å): C(13)-Pt(1) 2.0723(19), S(1)-Pt(1) 2.2985(5), P(1)-Pt(1) 2.2893(5), P(2)-Pt(1) 2.3199(5), C(1)-S(1) 1.813(2), O(1)-S(1) 1.4642(16), O(2)-S(1) 1.4658(15). **Ángulos de enlace seleccionados:** P(1)-Pt(1)-S(1) 169.166(17), C(13)-Pt(1)-P(2) 176.77(5), P(1)-Pt(1)-P(2) 86.295(18), S(1)-Pt(1)-P(2) 98.472(19), C(13)-Pt(1)-S(1) 83.52(6), C(13)-Pt(1)-P(1) 91.32(5), C(1)-S(1)-Pt(1) 96.77(7), O(1)-S(1)-Pt(1) 115.99(7), O(2)-S(1)-Pt(1) 116.31(6), O(1)-S(1)-O(2) 113.71(9).

El complejo análogo derivado de DBT fue informado por Jones,<sup>43</sup> en dicho reporte se observaron las distancias y enlaces presentados en la figura 5.4.1.2.



**Figura 5.4.1.2.-** Datos estructurales relevantes de  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (16) y  $[\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})(\text{dippe})\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$ .<sup>43</sup>

Al comparar entre estructuras cristalinas para ambos complejos de Pt(II) cuadrado planos y presentan ángulos para la difosfina (dippe), presentan un ángulo P(1)-Pt(1)-P(2) de  $86.295(18)^\circ$  en  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (16) y un ángulo de  $86.66(5)^\circ$  para  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}((\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))]$ , el cual es típico de los compuestos con difosfina (dippe) coordinada.

Algunas de las distancias de enlaces importantes son Pt-C *trans*-carbono mutuamente enlazados no son modificadas sustancialmente en el complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ (16) es C(13)-Pt(1) 2.0723(19) y en el complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$  C(13)-Pt(1) es 2.069(5). Por otro lado el enlace Pt-S *trans*-P del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ (16) es 2.2985(5) comparado con el

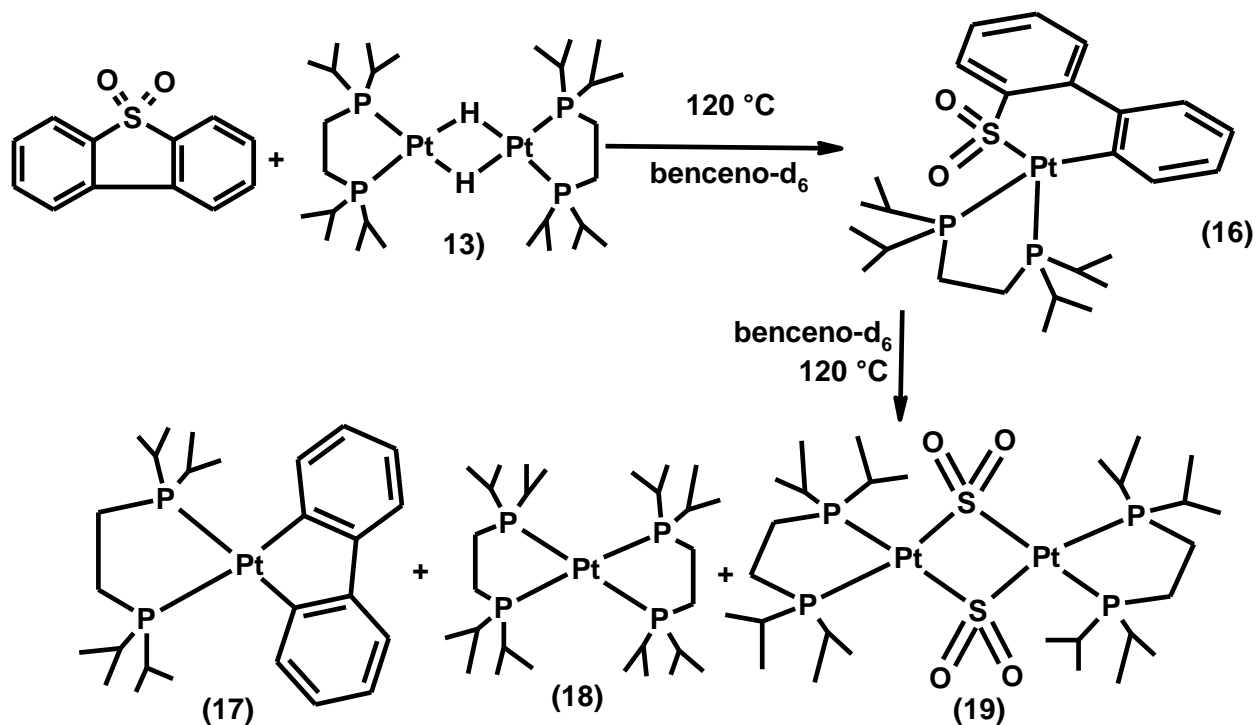
---

complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S)] C(13)-Pt(1) 2.351(2), lo cual es evidencia del debilitamiento del enlace Pt-P para el complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S)] comparado con el [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)](16) y por consecuencia es un parámetro de un mayor efecto *trans* por parte del fragmento SO<sub>2</sub> comparado con el S

Siendo este compuesto [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)] (**16**) una importante evidencia de la formación de un complejo Metal-S-sulfinato,<sup>85</sup> producto de ruptura del enlace C-S de DBTO<sub>2</sub>. Que hasta la fecha no existen reportes previos de ello, la propuesta de que esta especie se encuentra implicada en el mecanismo de reacción de deoxidesulfuración de sulfonas con complejos de níquel, siendo el modelaje con platino una buena estrategia de estudio para el comportamiento observado con níquel.

### 5.5.- Reacción de termólisis del complejo $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ (16).

La reacción de termólisis del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (16), a diferentes temperaturas de reacción de 120 y 160 °C, durante 7 días originó la formación de varios complejos caracterizados mediante RMN multinuclear tales como;  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\eta^2\text{-(C,C)C}_{12}\text{H}_8)]$  (17),  $[\text{Pt}(\text{dippe})]_2$  (18) y  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$  (19), este último es un complejo producto de la extrusión del fragmento de  $\text{SO}_2$ , esta reactividad se ilustra en el esquema 5.5.1.

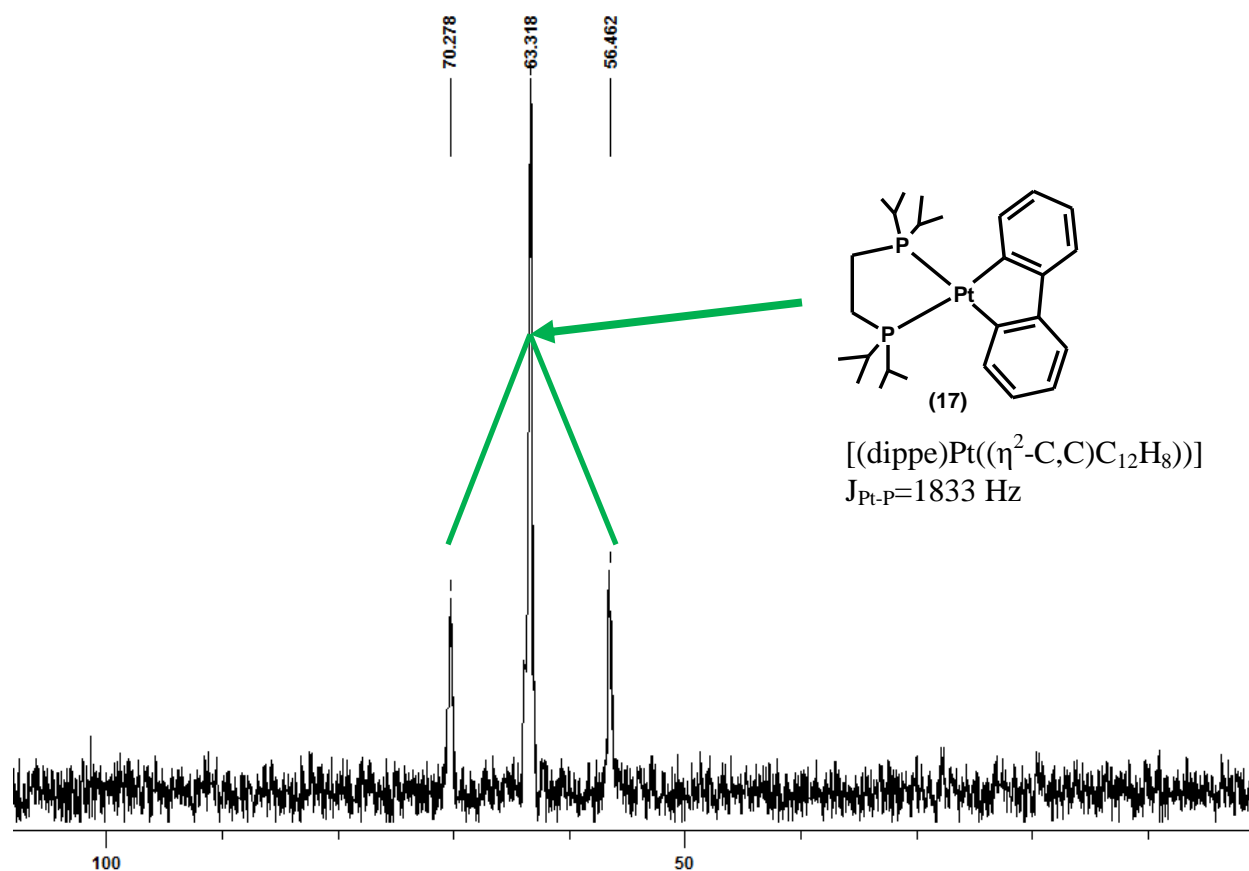


**Esquema 5.5.1.-** Reacción de termólisis del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (16).

De esta reacción se logró la cristalización de los complejos 17 y 19, del seno de la reacción, a continuación se presentan y discuten algunos datos relevantes de estos complejos.

### 5.5.1.-Formación del complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17)

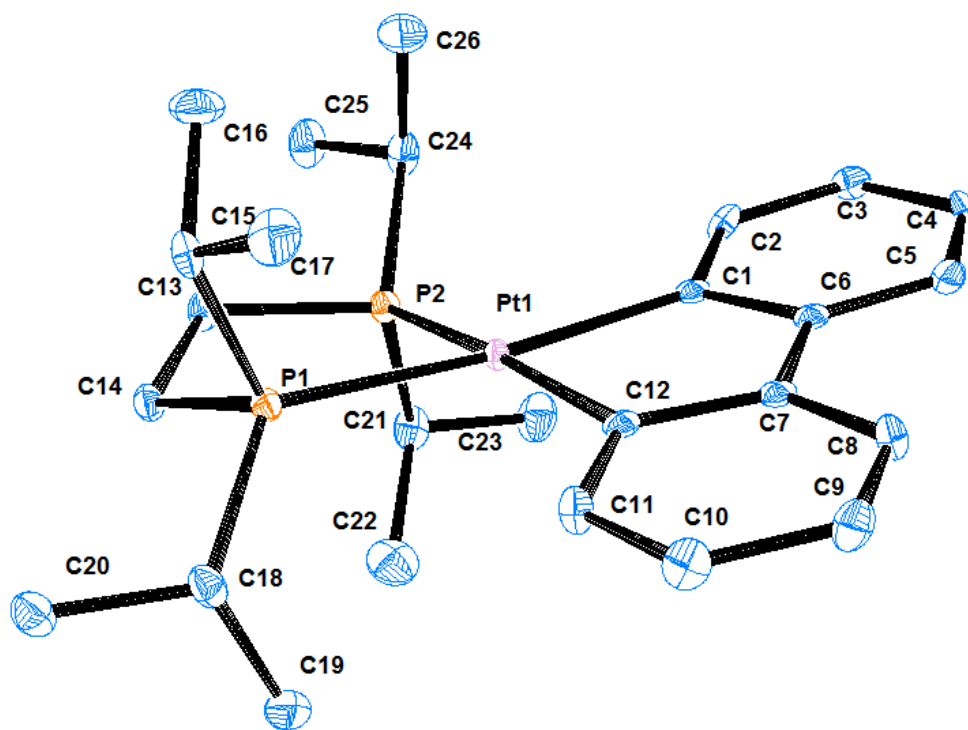
La formación *in situ* del complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17), se identificó mediante resonancia magnética nuclear de fosforó, el cual presentó una única señal en  $\delta$  63.266 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=1833$  Hz) característica de un compuesto con fósforos equivalentes. Estos datos son similares a los reportados previamente por el grupo de Jones,<sup>86</sup> en donde informaron la síntesis del complejo [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] a partir del [(dippe)Pt( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> y bifenileno. La señal del complejo se muestra en el espectro 5.5.1.1.



**Espectro 5.5.1.1.-** RMN <sup>13</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) del complejo [ $\eta^2$ -(C, C) (dippe)Pt(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17) aislado.

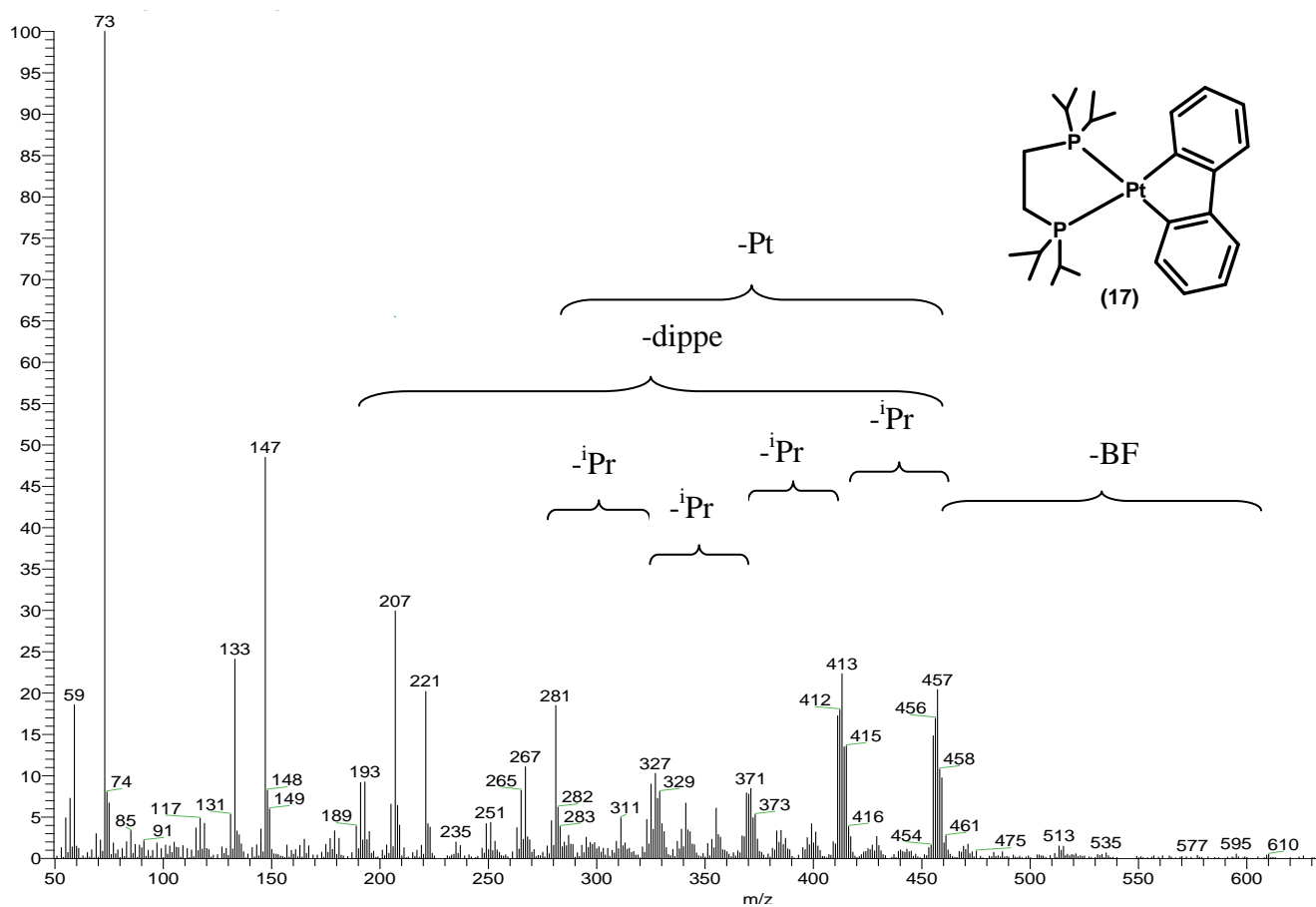
Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de RX, mediante evaporación lenta del disolvente deuterado, observando la formación de cristales amarillos, la representación ORTEP se muestra en la figura 5.5.1.1.

La estructura propuesta en disolución se conserva en estado sólido, presentando una geometría cuadrado plana distintiva de complejos de platino (II) siendo bastante simétrica la molécula, en especial para las distancias P(1)-Pt(1) 2.3192(7) y P(2)-Pt(1) 2.3244(8), por otro lado las uniones platino carbono C(1)-Pt(1) 2.069(3) y C(12)-Pt(1) 2.067(3) son prácticamente las mismas dentro del error experimental, el ángulo de la difosfina se encuentra en el intervalo característico para este ligante P(1)-Pt(1)-P(2) 84.68(3), la representación ORTEP se encuentra en la figura 5.5.1.1.



**Figura 5.5.1.1.-** Dibujo ORTEP del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,C)C}_{12}\text{H}_8)]$  (**17**). Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%, la molécula de benzencido de cristalización fue omitida para mayor claridad. **Distancias de enlace seleccionadas** (Å): P(1)-Pt(1) 2.3192(7), P(2)-Pt(1) 2.3244(8), C(1)-Pt(1) 2.069(3), C(12)-Pt(1) 2.067(3), C(1)-C(6) 1.416(4), C(6)-C(7) 1.480(4), C(7)-C(12) 1.408(4). **Ángulos de enlace seleccionados** (°): P(1)-Pt(1)-P(2) 84.68(3), C(1)-Pt(1)-P(2) 98.96(8), C(12)-Pt(1)-P(1) 97.47(8), C(12)-Pt(1)-C(1) 79.65(11), C(1)-Pt(1)-P(1) 171.99(8), C(12)-Pt(1)-P(2) 173.90(8).

En la espectroscopia de masas FAB<sup>+</sup>, no se observa la señal debida a él ion molecular m/z=610 UMA, pero se observó la pérdida del fragmento bifenílico [M<sup>+</sup>-(bifenilo+2H)]=457 UMA, la pérdida de la difosfina [M<sup>+</sup>-(dippe Pt)]=195 UMA, las pérdidas consecutivas de los cuatro isopropilos de la difosfina en 457, 413, 371, 328 UMA respectivamente, en algunas fragmentaciones se logra apreciar la isotopía típica para complejos que contienen un átomo de platino, ver el espectro 5.5.1.2.



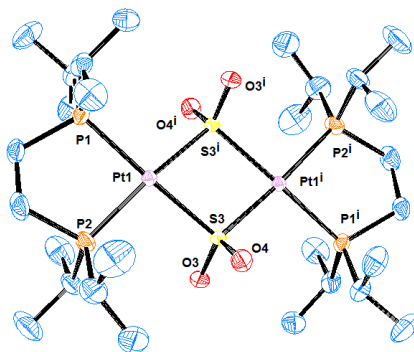
**Espectro 5.5.1.2.-** MS-FAB<sup>+</sup> del complejo [η<sup>2</sup>-(C, C)(dippe)Pt(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (17) aislado



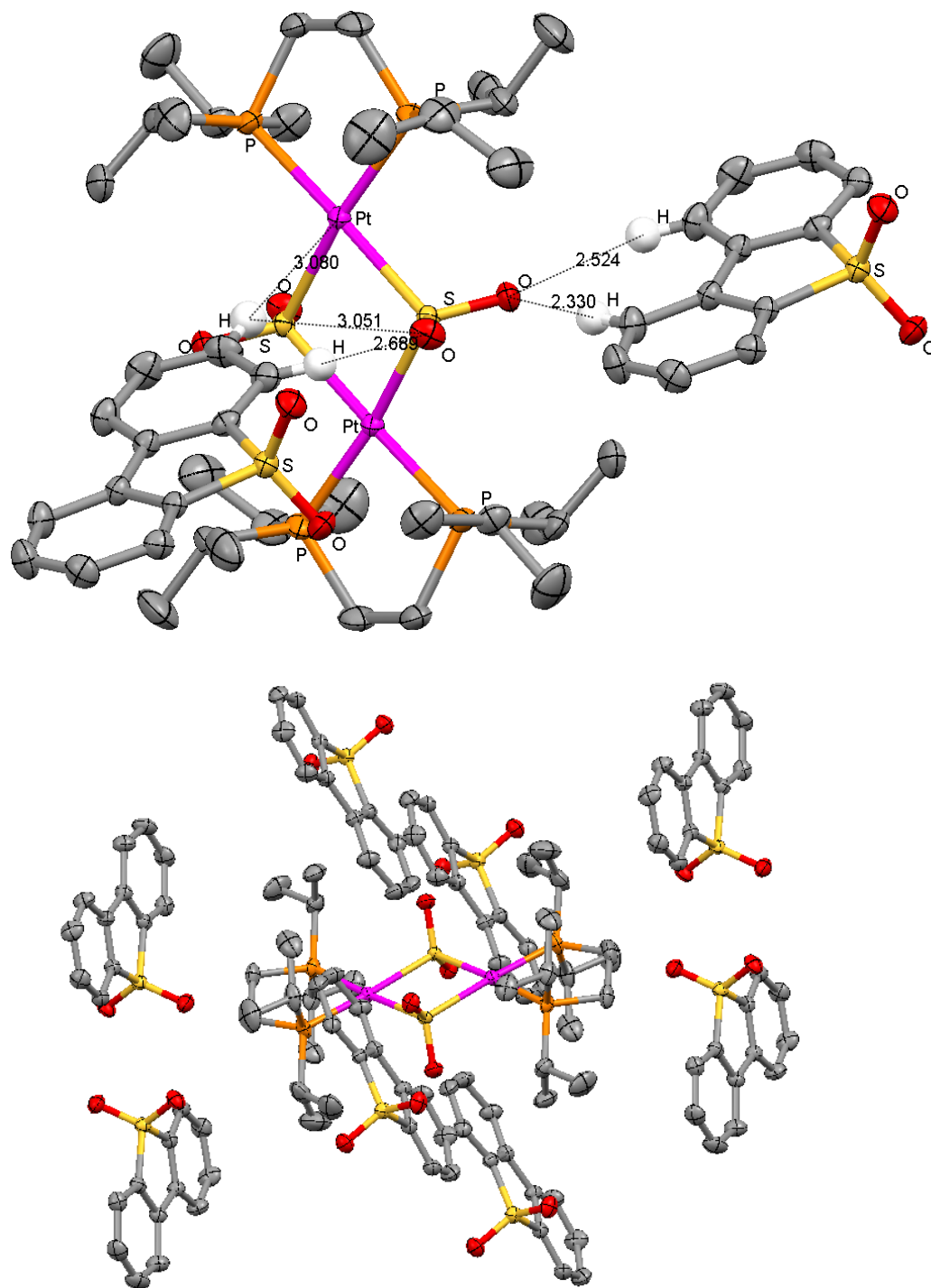
### 5.5.2.-Formación del complejo $[\text{Pt}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$ (19)

De la misma reacción de termólisis antes citada se identificó *in situ* el complejo  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$  (19) ver figura 5.5.1, como producto de extrusión del  $\text{SO}_2$  del complejo (16). Este compuesto cristaliza en el seno de la reacción después de detener el calentamiento y enfriando a  $-30^\circ\text{C}$ , donde se observaron cristales incoloros del tamaño adecuado para su estudio en difracción de RX de monocristal. El compuesto presenta dos moléculas de  $\text{SO}_2$  puente, además el ángulo de la difosfina es de P(2)-Pt(1)-P(1)  $86.25(2)$  que es un valor promedio para compuestos con este tipo de ligante, el ángulo S(3)-Pt(1)-S(3#)  $78.957(18)$  comparado con el ángulo C(12)-Pt(1)-C(1)  $79.65(11)$  del complejo (17), siendo ángulos representativos para complejos de platino (II) con esta difosfina, algo a resaltar es la distancia Pt(1)-Pt(1#)  $3.6049(1)$  que es  $0.145 \text{ \AA}$  mayor que la suma de radios de Van der Walls, descartando alguna posibilidad de enlace Pt-Pt, por otro lado los átomos de  $\overline{\text{Pt-S-Pt-S}}$  que forman el anillo de cuatro miembros, junto con los átomos de fósforo de las difosfinas se encuentran sobre el mismo plano, la formando una estructura plana y altamente simétrica alrededor de los átomos Pt-( $\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>-Pt.

La representación ORTEP del complejo  $\{[(\text{dippe})\text{Pt}(\mu\text{-S})(\text{SO}_2)]_2 \cdot 8 \text{ DBTO}_2\}$  (19) en la figura 5.5.2, en donde se observó la existencia de interacciones intermoleculares que le dan mayor estabilidad al complejo, en especial de ocho moléculas de sulfona de DBT con el complejo, particularmente cuatro sulfonas tienen interacción  $\text{H}_{\text{sulfona}}\text{---O}$  de cada  $\text{SO}_2$  puentes. Además de los protones del puente etano de la difosfina con los oxígenos de las sulfonas de DBT en una interacción  $\text{H}_{\text{etano}}\text{---O}_{\text{sulfona}}$ , junto con otras interacciones débiles  $\text{Pt}_{\text{dimero}}\text{---H}_{\text{sulfona}}$ .



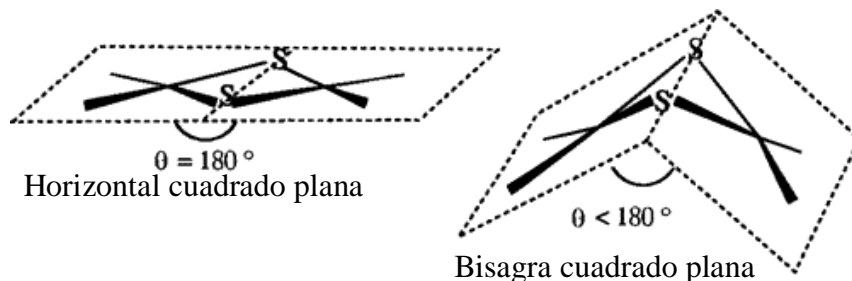
**Figura 5.5.2.-** Dibujos ORTEP para el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\mu^1\text{-S})(\text{SO}_2)]_2$  (19).



**Figura 5.5.2.-** Dibujos ORTEP para el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\mu^2\text{-(S)(SO}_2\text{))}]_2$  (19). Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%, la molécula de benceno de cristalización fue omitida para mayor claridad. **Distancias de enlace seleccionadas** (Å): P(1)-Pt(1) 2.3040(6), P(2)-Pt(1) 2.3040(6), Pt(1)-S(3) 2.3327(5), Pt(1)-S(3)#2 2.3377(5), O(4)-S(3) 1.4802(16), O(3)-S(3) 1.4863(14). Pt(1)-Pt(1#) 3.6049(1). **Ángulos de enlace seleccionados:** P(2)-Pt(1)-P(1) 86.25(2), P(2)-Pt(1)-S(3) 96.22(2), S(3)-Pt(1)-S(3#) 78.957(18), O(4)-S(3)-O(3) 112.38(9), P(1)-Pt(1)-S(3) 177.175(19), P(2)-Pt(1)-S(3)#2 171.30(2). **Interacciones de largo alcance** (Å). O(3)-H(5) 2.524, O(3)-H(8) 2.330, S(3)-H(8) 3.083, O(4)-H(3) 3.051, O(4)-H(2) 2.689, S(3)-H(8) 3.398, Pt(1)-H(3) 3.080.

La formación de compuestos con  $\text{SO}_2$  puente es conocido, pero sin tener enlace metal-metal no es tan común por lo menos en especies diméricas. Una búsqueda en la CCDB acerca de estructuras similares, mostró una serie de complejos donde se observó este tipo de conectividad: el complejo  $\{[cis-(\pi-C_5H_5)_2Fe_2(CO)_3SO_2]\}$  Fe-Fe 2.597(1), Fe-S 2.187(1) Å, Fe-S-Fe 72.93(04), O-S-O 112.78(17)°.<sup>87</sup> Para el cumulo trinuclear  $\{[Pt_3(\mu-SO_2)_3(CO)(PPh_3)_3]\}$  Pt-Pt 2.712(1), Pt-S 2.271(5), Pt-P 2.292(5) Å y Pt-S-Pt 72.6 (1), O-S-O 114.1 (1), Pt-Pt-Pt 59.79(1)°<sup>88</sup> Para el complejo  $\{[Mo(CO)_2Py(PPh_3)(\mu-SO_2)]_2\}$  el cual presenta coordinaciones  $\kappa^2-(S,O)SO_2$  y  $\mu-(O)SO_2$  identificado mediante espectroscopía de infrarrojo, donde observó que no existe enlace Mo-Mo, además de los dos tipos de coordinaciones.<sup>89</sup> Otro ejemplo es el complejo  $\{[(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4SO_2] \cdot H_2O\}$  Fe-S 2.268(2), S-O 1.480(4) y 1.496 (4) Å, Fe-S-Fe 119.64(7), O-S-O 111.2 (2)° donde no hay enlace Fe-Fe<sup>90</sup>.

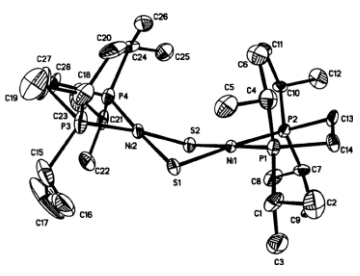
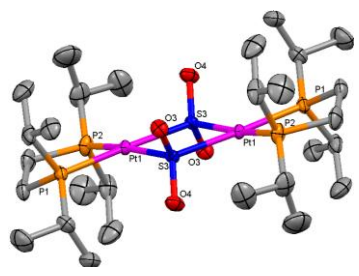
La formación del ciclo  $\overline{M-S-M-S}$  en diméros metálicos de níquel y platino es mayoritariamente la conformación de bisagra y el aumento en el impedimento estérico favorece en la conformación horizontal, en una búsqueda exhaustiva hasta la fecha no se encontraron estructuras similares, los antecedentes más próximos a lo encontrado en este trabajo corresponde a complejos con conformaciones como la de bisagra para  $\{[Ni(dippe)(\mu-S)]_2\}$ ,<sup>80</sup> y plana para  $\{[PtI(PPh_3)(SCH_2CH_2CMe=CH_2)]_2\}$ ,<sup>91</sup> las cuales se han estudiado y analizado mediante estudios teóricos.<sup>92</sup> Una representación grafica de los tipos de conformaciones se muestra en la figura 5.5.2.1, en la tabla 5.5.2.



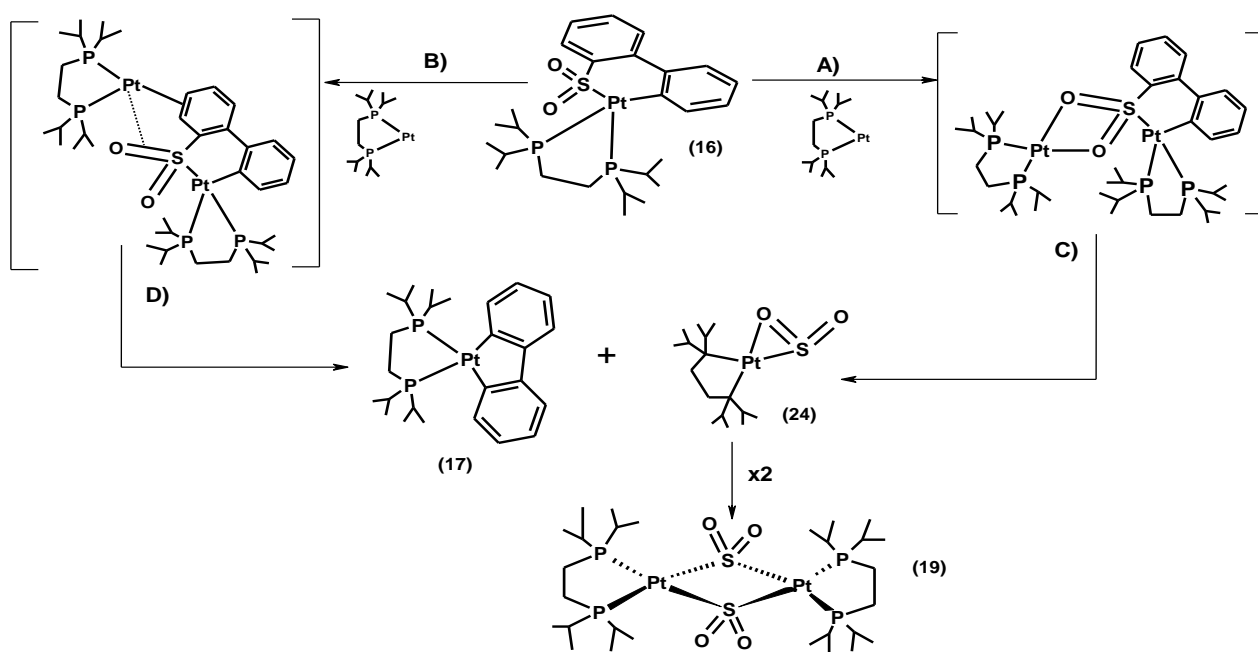
**Figura 5.5.2.1.-** Características estructurales de los complejos  $Pt_2S_2$ .

La disposición de bisagra es la más frecuente para anillos con centros metálicos cuadrado plano y con disposición  $Pt_2S_2$  ó  $Ni_2S_2$ , donde la componente más importante para su conformación es la hibridación del azufre y del volumen de sustituyentes que esté presente, a mayor impedimento estérico sobre azufre se tendera a formar el complejo horizontal,<sup>91,92</sup> siendo de resaltar lo poco común de este tipo de complejos horizontales.

**Tabla 5.5.2.-** Comparativo estructural entre estructuras cristalinas con conformación  $M_2S_2$ .

Estructura / parametro	 [(dippe)Ni(μ-S)] <sub>2</sub>	$[Pt_2(SCH_2CH_2CMe=CH_2)(PPh_3)]_2$	 [(dippe)Pt{(μ-S)(SO <sub>2</sub> )}] <sub>2</sub> (17)
M-M	2.941(2)	3.539(1)	3.605
M-P(1)	2.145(3)	2.267(3)	2.3083(6)
M-P(2)	2.149(3)	2.621(1) Pt-I	2.3040(6)
M-S(1)	2.187(3)	2.367(3)	2.3327(5)
M-S(2)	2.206(3)	2.367(3)	2.3377(5)
P(1)-M-P(2)		92 P-Pt-I	86.25
S(1)-M-P(1)		86 P-Pt-S	98.42
S(1)-M-S(2)		92.8	78.96
S(2)-M-P(2)		89.2 S-Pt-I	96.21
M-S-M		87.2 Pt-S-Pt	101.04
M-S-X		102.9(3) Pt-S-C	110.9 Pt-S-O

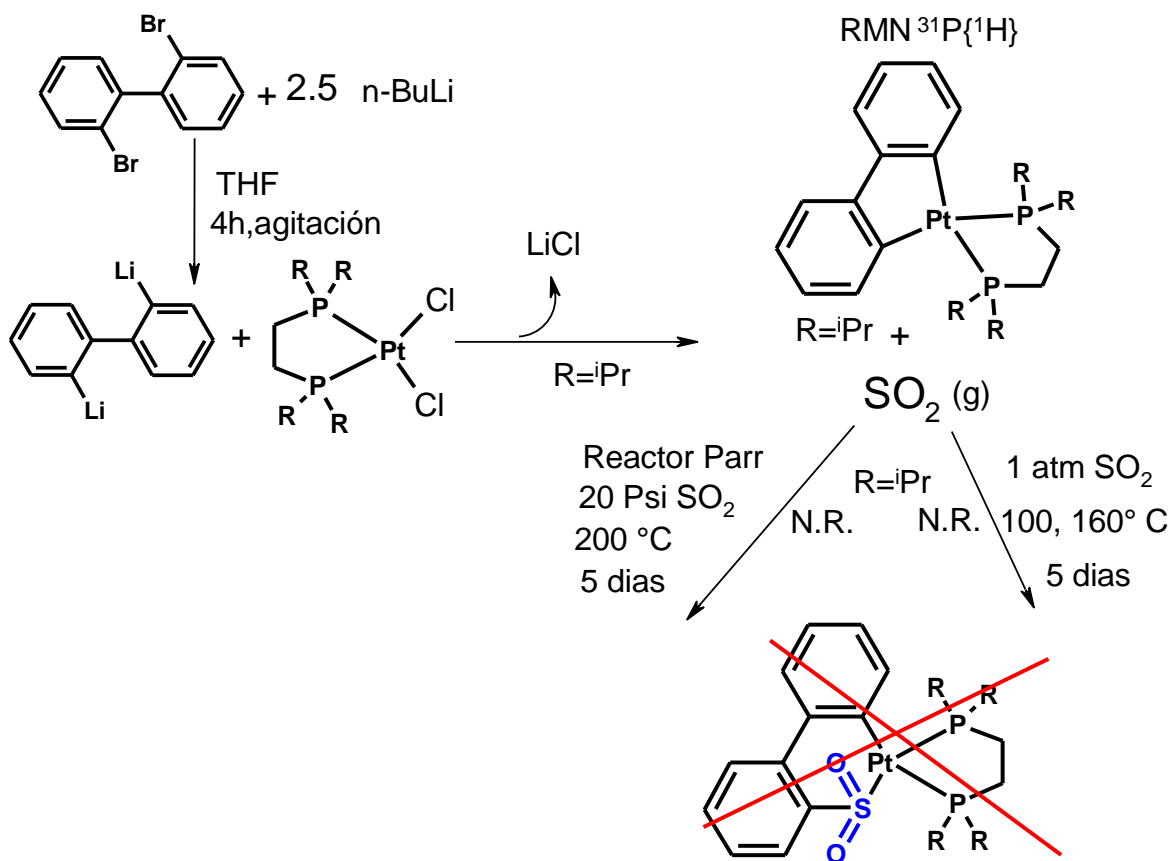
Una propuesta mecanística respecto a los resultados de termólisis del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  (**16**), puede ser visualizada mediante dos rutas, ver esquema 5.5.2.2. La primera ruta A) implica la coordinación de un fragmento de  $[\text{Pt}(\text{dippe})]$  sobre los oxígenos del complejo sulfinato, similar a lo reportado en casos con la formación de complejos de níquel del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ ,<sup>59</sup> la evolución del estado de transición C) hacia la formación del metalacido (17) y del complejos coordinación con  $\text{SO}_2$   $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-S,O)SO}_2]$  (24), dos moléculas de este último compuesto generan el complejo dimérico  $[(\text{dippe})\text{Pt}((\mu\text{-S})(\text{SO}_2))]_2$  (19). En la segunda propuesta, ruta B) un fragmento de  $[\text{Pt}(\text{dippe})]$  se coordina al  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  particularmente a un doble enlace del anillo aromático del sulfinatometalacido, similar a lo informado en la coordinación  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$  sobre anillos aromáticos de acridina.<sup>93</sup> De la misma forma a un doble enlace S=O del complejo sulfinatometalacido, evolucionando a los intermediarios (17) y (19), ambas rutas están ilustradas en el esquema 5.5.2.2.



**Esquema 5.5.2.2.-**Termólisis del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^1\text{-(C,S)C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ (16), formación de platinacido  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,C)C}_{12}\text{H}_8)]$  (17) y del dimero  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\mu\text{-SO}_2)]_2$  (19).

### 5.5.3.- Intento de síntesis alterna del sulfinatometalacíclico [(dippe)Pt( $\eta^1$ -((C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)] (16).

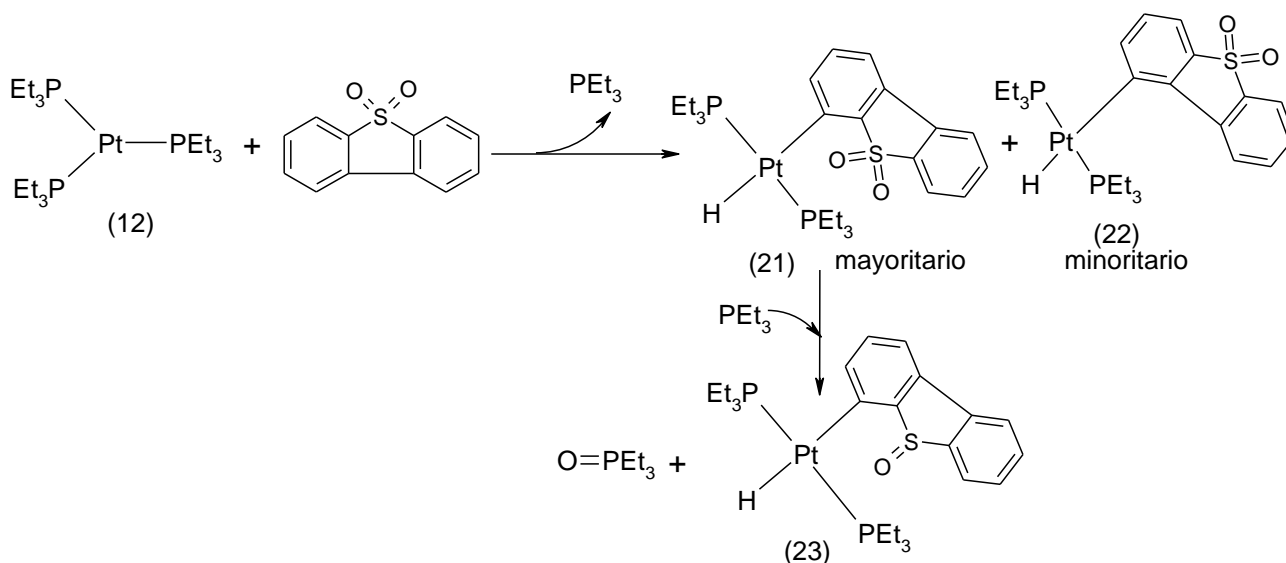
Con el objetivo de estudiar una ruta de síntesis de este tipo de complejos, en base a los reportes encontrados en la literatura acerca de la inserción de SO<sub>2</sub> a enlace M-C de compuestos alquílicos y arílicos, se decidió investigar la reactividad que el dióxido de azufre presenta sobre el enlace Pt-C del metalaciclo [(dippe)Pt( $\eta^1$ -((C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)](15), preparado y caracterizado previamente mediante una ruta alterna, espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H anexos (9.25 y 9.26), encontrando que dicho complejo es inerte inclusive a altas temperaturas como (100 y 160 °C), en tubo de RMN sellado con válvula J-Young, corroborando que la fuerza del enlace Pt-C es lo suficientemente alta para no favorecer la inserción del SO<sub>2</sub>, contrario a lo reportado para compuestos con enlaces Pt-C<sub>arílicos</sub> terminales, lo anterior se resume en el esquema 5.5.3.



**Esquema 5.5.3.-**Síntesis alterna del sulfinatometalacíclico [(dippe)Pt( $\eta^1$ -((C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)].

### 5.5.4.-Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (12) con $\text{DBTO}_2$ .

Se estudió la reactividad mostrada por los compuestos  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $[(\text{Pt}(\text{PEt})_2\text{Cl}_2)]$  (15) con la sulfona de dibenzotiofeno, en particular el complejo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) bajo condiciones estequiométricas para visualizar las razones de la baja actividad mostrada hacia la deoxidesulfuración de sulfonas, realizando el monitoreo de la reacción a  $100^\circ\text{C}$  durante 17 días, mostraron la formación inicial de complejos de activación C-H como los mostrados en el esquema 5.5.4, de los cuales el mayoritario corresponde al  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C4-DBTO}_2)]$  (21) y el minoritario  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C1-DBTO}_2)]$  (22), el monitoreo de la reacción mediante RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ . Mostró la desaparición paulatina del complejo (21), que por acción nucleofílica de la monofosfina  $(\text{PEt}_3)_3$  sobre el azufre electrofílico de la sulfonas de dibenzotiofeno  $\eta^1$ -coordinada al platino, en particular el complejo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  aparece en  $\delta$  39.94 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=3954\text{Hz}$ ) y el complejo  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C1-DBTO}_2)]$  (21) en  $\delta$  13.337 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2962\text{Hz}$ ), ver figura 5.5.4.1.



**Esquema 5.5.4.-** Reactividad de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  con  $\text{DBTO}_2$ .

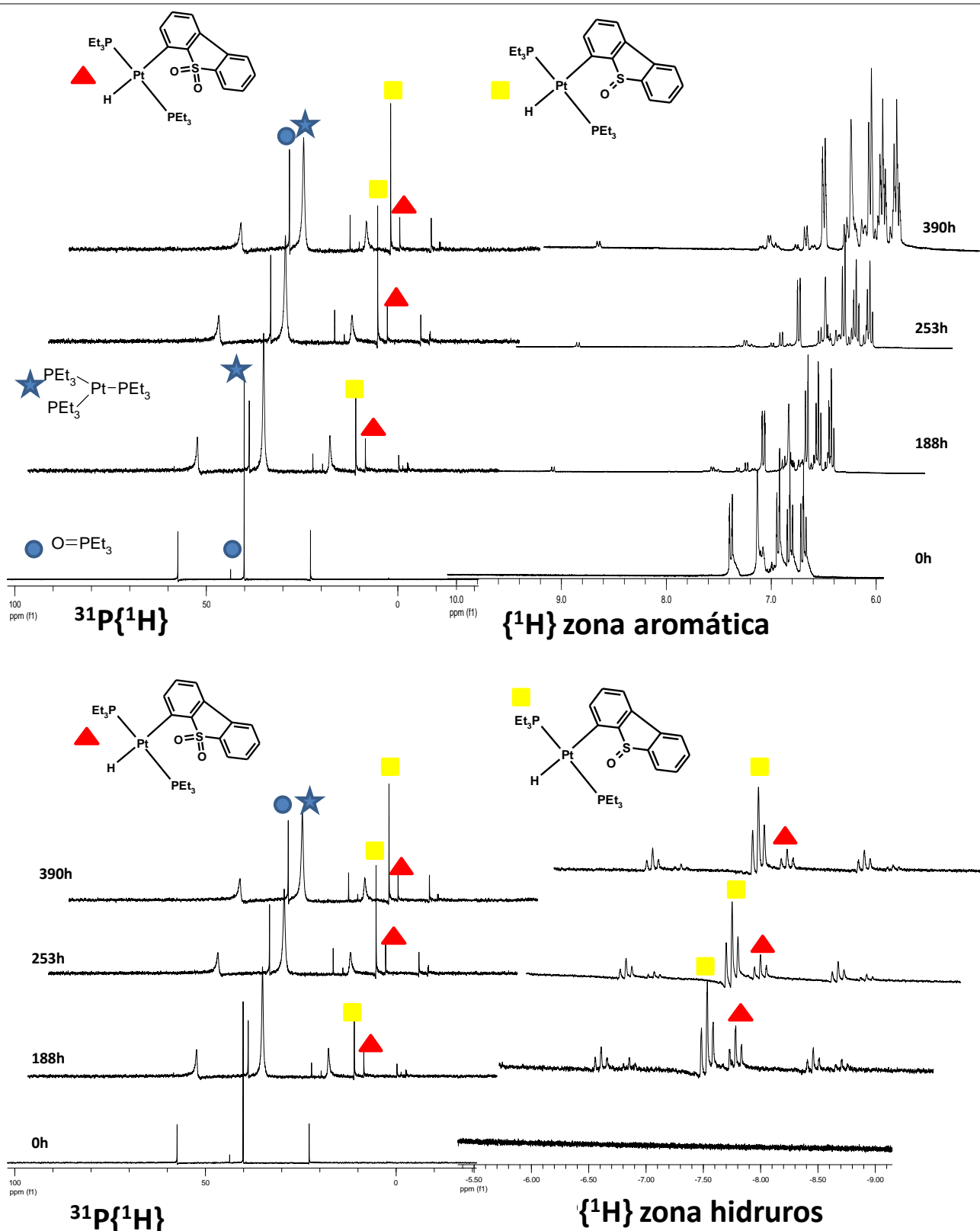
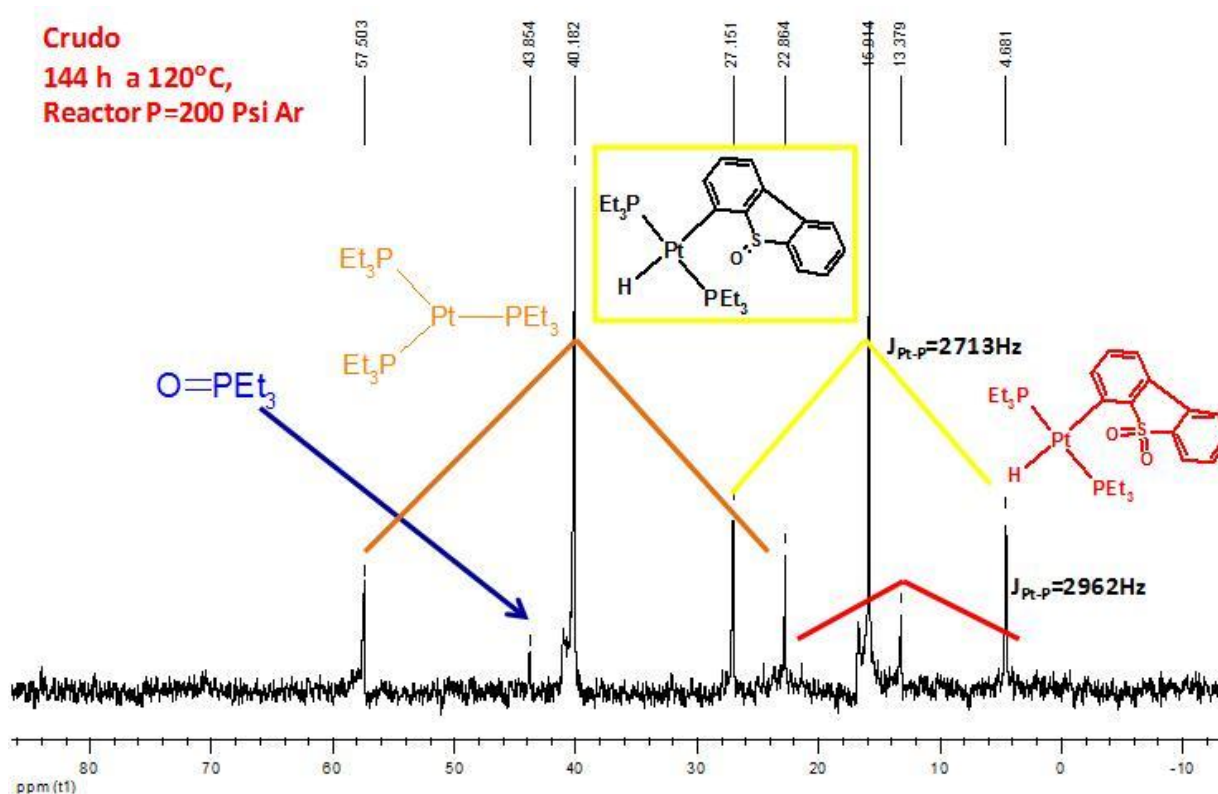


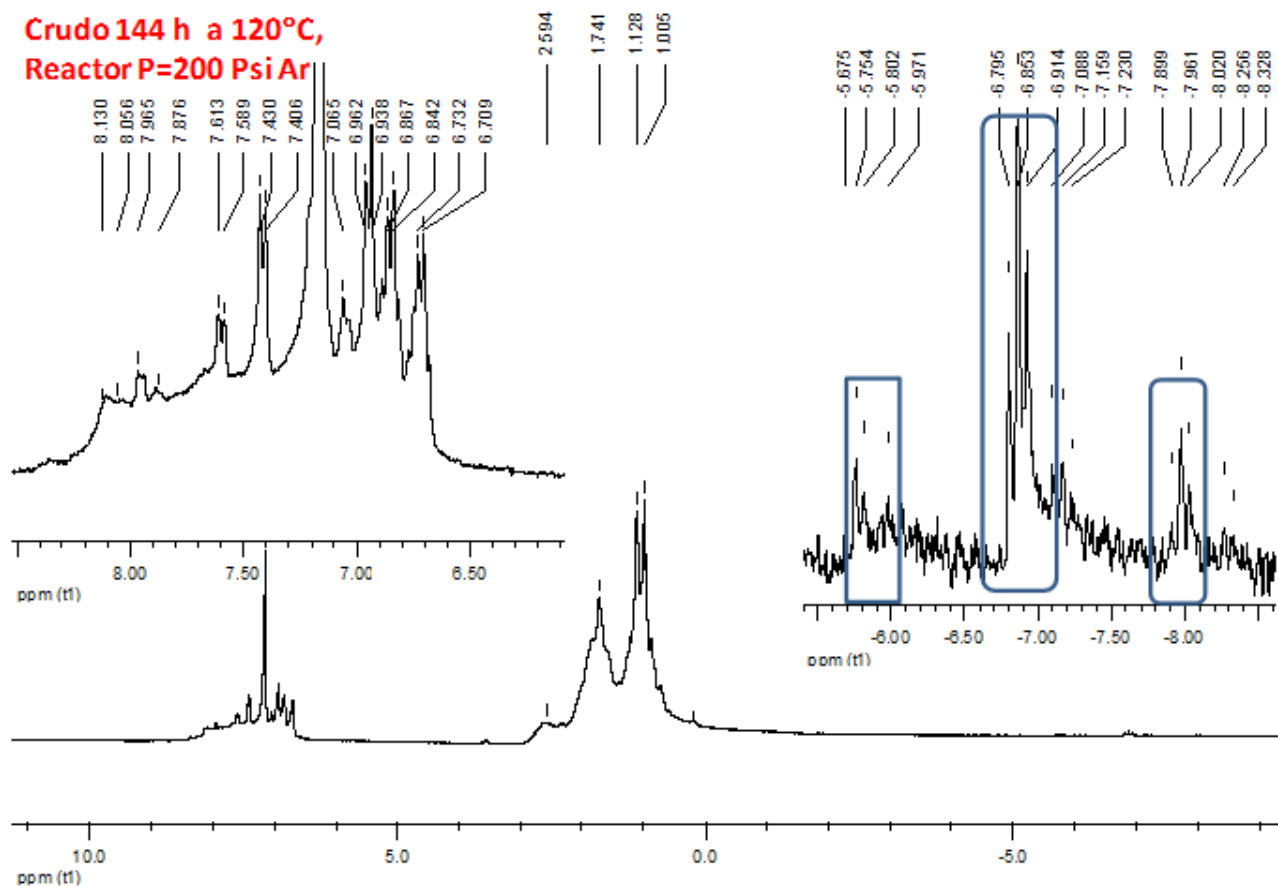
Figura 5.5.4.1.- Monitoreo por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $\text{DBTO}_2$ , durante 390h a  $100^\circ\text{C}$ .



La reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $\text{DBTO}_2$  a  $120^\circ$  después de 144 h, en un reactor de acero inoxidable mostró una distribución de productos similar a la monitoreada anteriormente, la mezcla de reacción se le evapora el disolvente ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) y se seca durante 4 h, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  del crudo de reacción se muestra en la figura 5.5.4.2 y 5.5.4.3, en la cual se observa la formación de los compuestos descritos a continuación en los siguientes desplazamientos químicos para;  $[(\text{O}=\text{PEt}_3)]$  43.854 (s),  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  39.94 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=3954\text{Hz}$ ),  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C4-DBTO})]$  (23) 15.914 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2713\text{Hz}$ ),  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C1-DBTO}_2)]$  (21) 13.337 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2962\text{Hz}$ ), son los mismos complejos observados en la reacciones realizadas en tubo de RMN, para estos se realizó una separación por columna, logrando aislar el compuesto mayoritario  $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C,H})(\text{C4-DBTO})]$  (23)  $\delta$  15.914 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2713\text{Hz}$ ), para el cual se determinaron los espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , del complejo aislado, ver anexos (9.31-9.33), en los cuales se puede observar los acoplamiento característicos de Pt-H, Pt-C y Pt-P.



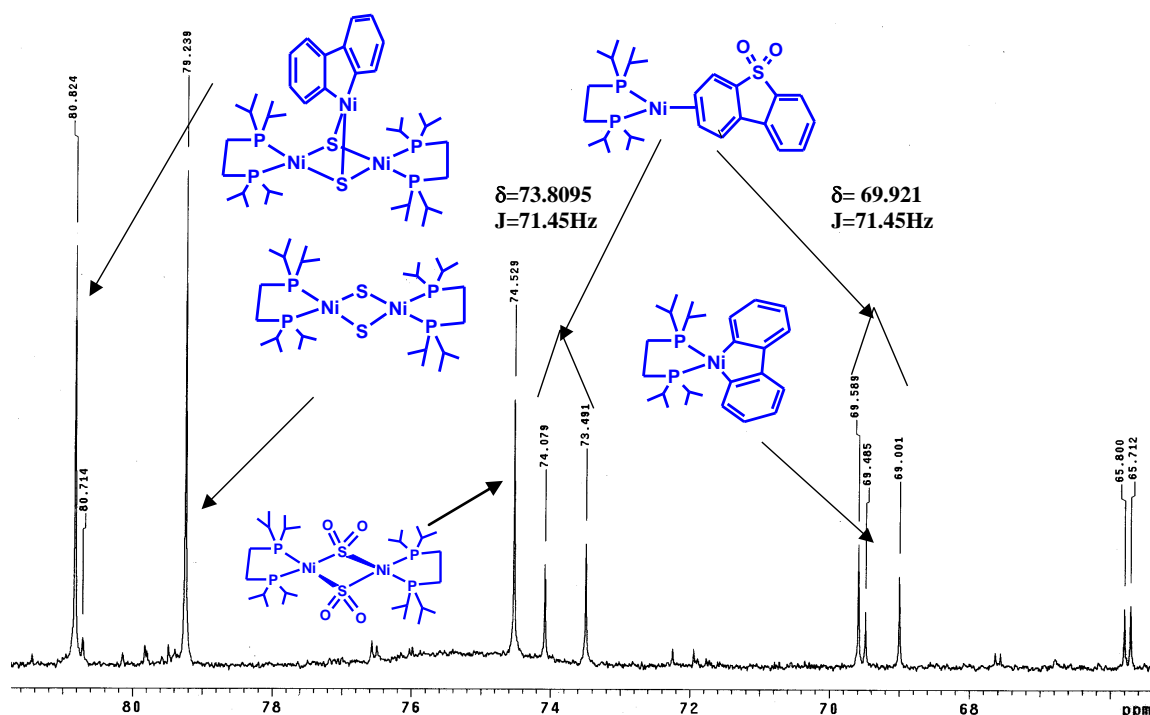
**Figura 5.5.4.2.-** RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mezcla de reacción  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $\text{DBTO}_2$ , durante 390h a  $100^\circ\text{C}$  y 100 psi Argón  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



**Figura 5.5.4.3.-** RMN de  $^1\text{H}$  mezcla de reacción  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $\text{DBTO}_2$ , durante 390h a  $100^\circ\text{C}$  y 100 psi Argón en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

De los resultados antes discutidos sobre la activación C-H de los protones de la sulfona de dibenzotiofeno, se puede adicionalmente justificar porque no funcionan como precursores catalíticos los complejos  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (12) y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  (15) en las reacciones de deoxidesulfuración, siendo preferente la estabilización de intermediarios Pt-C que no permiten el avance de la reacción, como los complejos  $[\textit{trans}\text{-}(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C4-DBTO})]$  (23) 15.914 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2713\text{Hz}$ ),  $[\textit{trans}\text{-}(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C})(\text{C1-DBTO}_2)]$  (21) 13.337 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2962\text{Hz}$ ).

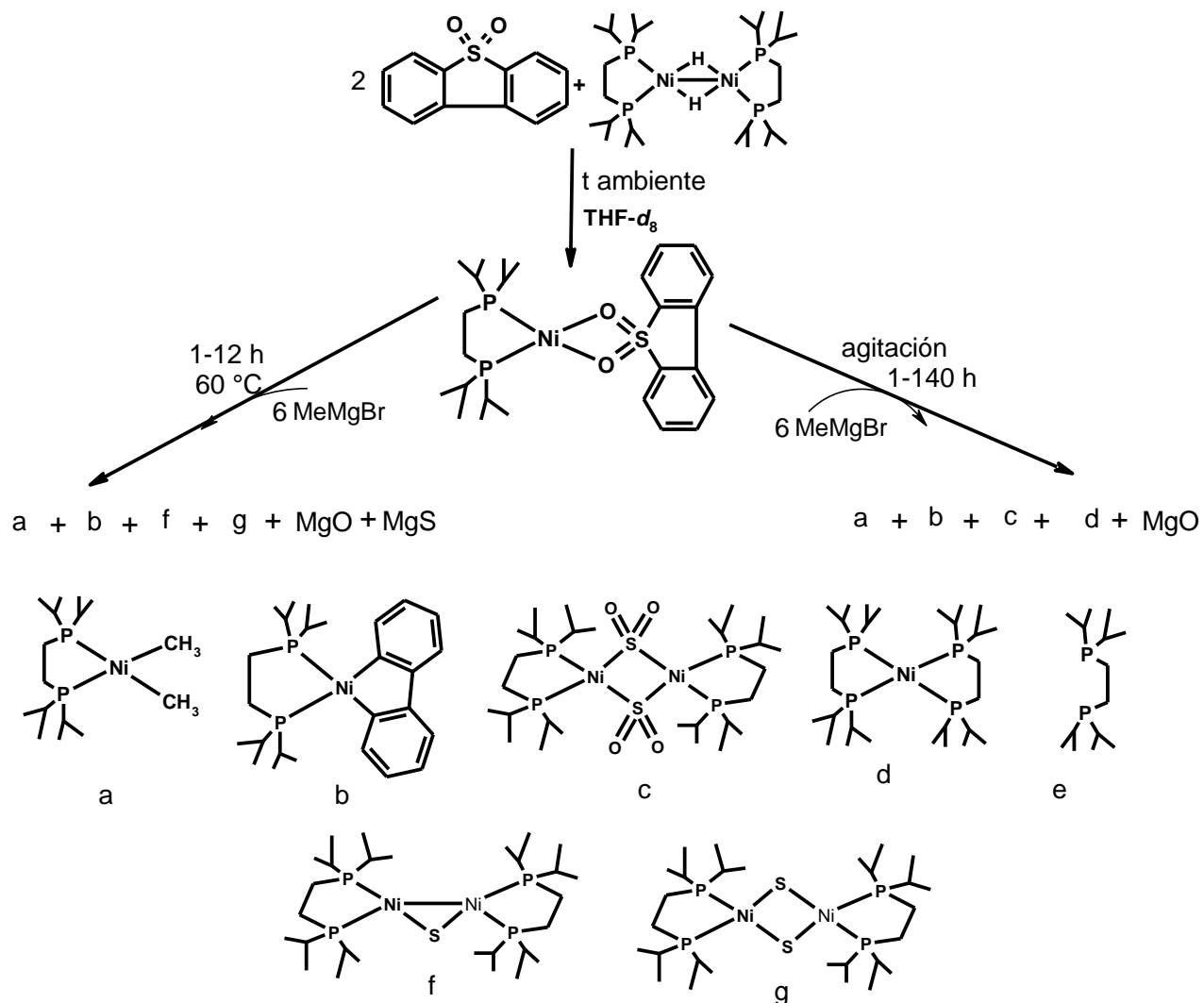
En forma complementaria se estudio la termólisis del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O,O})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  en ausencia de Grignard, se observó la formación de los complejos;  $[\{\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\mu\text{-S})\}\{\eta^1\text{-S,S}\}\text{Ni}(\text{dippe})((\eta^2\text{-C,C})\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-S})]_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})((\eta\text{-C,C})\text{C}_{12}\text{H}_8)]$   $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$ , así como los óxidos de la difosfina dippeO y dippeO<sub>2</sub>.<sup>59</sup> tal como se mostro en la sección de antecedentes ver figura 2.7 y correspondiente RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en el espectro 5.5.4.4 encontrando además de las especies ya reportadas previamente la identificación del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$ .



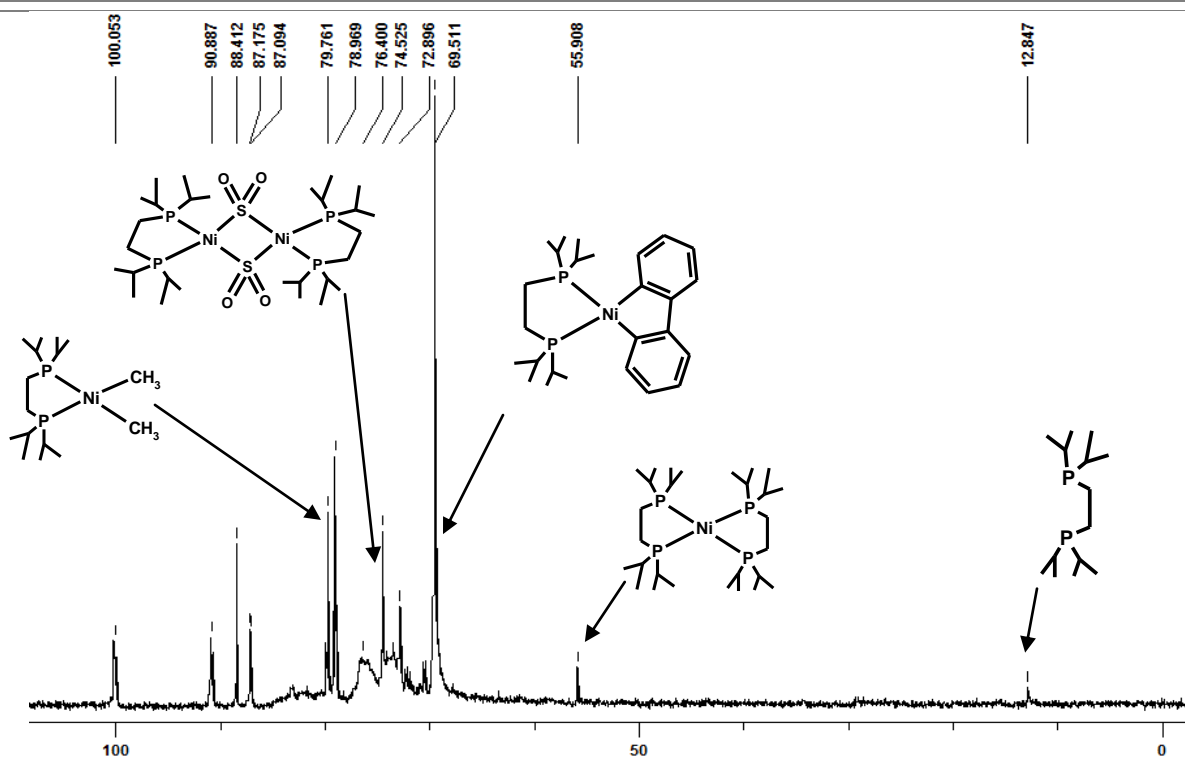
**Espectro 5.5.4.4.**-RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-O,O})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  después de 71 h de calentamiento a 60 °C.<sup>59</sup>

Adicionalmente se exploró la reactividad del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O,O})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2)]$  utilizando el reactivo de Grignard MeMgBr en condiciones pseudoestequiométricas, se observó en una hora la formación de los complejos;  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Me}_2]$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C})(\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})]_2$ , (dippe), (ver esquema 5.5.5), dichas especies fueron asignadas en base a la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (ver espectro 5.5.4.5).

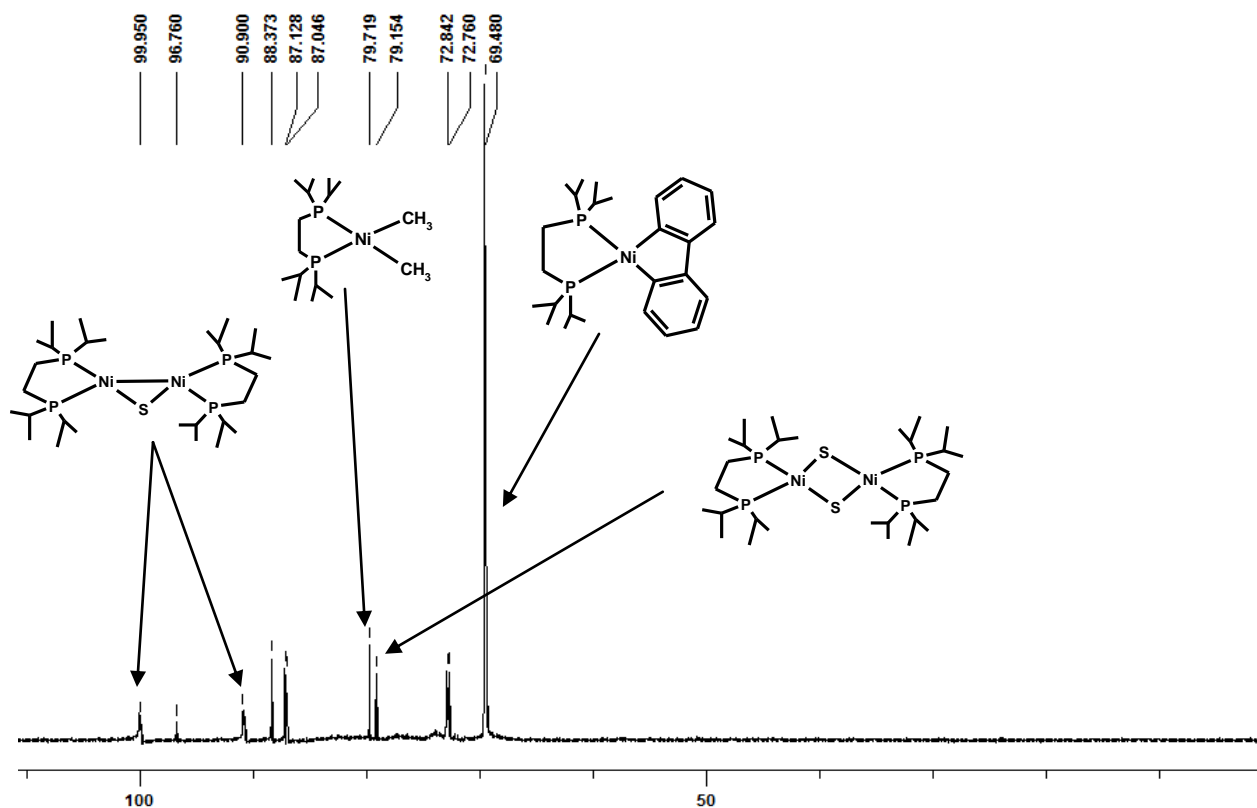
Por otro lado, la reacción avanza muy lentamente en 140 h de agitación a temperatura ambiente, mostrando la reacción del intermediario  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$  con el reactivo de Grignard  $\text{MeMgBr}$ , para formar el  $\text{MgO}$  y la aparición de nuevas señales debidas a los complejos  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\mu\text{-S})]$  y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-S})]_2$ . Sin embargo, la reacción se puede acelerar al aplicar calentamiento moderado a  $60^\circ\text{C}$  en un periodo de 1-12 horas, observando mediante RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la desaparición del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-SO}_2)]_2$  para la generar los productos de la eliminación de oxígeno  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\mu\text{-S})]$  y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-S})]_2$ , estos últimos son la probablemente la fuente del azufre para obtener el  $\text{MgS}$  y la formación del  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Me}_2]$ , la formación de la especie de  $\text{Ni}(0)$  mediante procesos de  $\beta$ -eliminación, para continuar con el ciclo catalítico propuesto en la sección 5.3. Dicha reactividad es mostrada en el esquema 5.5.5, la disminución de las señales en  $\delta$  -0.27 (m), -0.78 (m) es evidencia del consumo del  $\text{MeMgBr}$  detectado mediante RMN  $^1\text{H}$ , de estos experimento se concluye que la formación de  $\text{MgO}$  probablemente vía sulfuranos, llevándose a cabo en condiciones suaves sin calentamiento, pero la eliminación del azufre para formar el  $\text{MgS}$  es necesario un calentamiento moderado, ver espectro 5.5.4.6.



**Esquema 5.5.5.-** Reactividad de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  con  $\text{DBTO}_2$  en presencia de  $\text{MeMgBr}$  en condiciones de pseudo-estequiométricas.



**Espectro 5.5.4.5.-**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) reacción de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  con  $\text{DBTO}_2$  en presencia de  $\text{MeMgBr}$ , 68 h agitación a temperatura ambiente.



**Espectro 5.5.4.6.-**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) reacción de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  con  $\text{DBTO}_2$  en presencia de  $\text{MeMgBr}$  140 h agitación a temperatura ambiente +1h  $60^\circ\text{C}$ .

Considerando los resultados del presente trabajo y los resultados publicados por nuestro grupo de trabajo, se puede hacer una propuesta mecanística que ilustraremos específicamente para la reacción de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr en presencia del precursor catalítico de níquel [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> (ver esquema 5.5.6), la alta actividad catalítica hacia la reacción de deoxidesulfuración puede ser explicada mediante dos vías de reacción. Una ruta principal (**I**), en la cual sucede una coordinación inicial por los oxígenos de la sulfona al fragmento [Ni(dippe)] producto de eliminación reductiva de H<sub>2</sub> (g), para formar el complejo [(dippe)Ni(κ<sup>1</sup>-((O,O)DBTO<sub>2</sub>))] (**A**), a continuación la escisión del enlace C-S de la sulfona para producir el intermediario sulfinatoníquelaciclo [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-((C,S)DBTO<sub>2</sub>))] (**B**), el cual por su alta reactividad no fue posible aislarlo con níquel, pero el análogo con platino [(dippe)Pt(η<sup>2</sup>-((C,S)DBTO<sub>2</sub>))] fue aislado con éxito, siendo de gran relevancia por no existir antecedentes de este tipo de compuestos (*vide supra* sección 5.4).

Ataques nucleofílicos de MeMgBr sobre el fragmento SO<sub>2</sub> del intermediario (**B**) mostraron la abstracción sucesiva de átomos de oxígeno y azufre, generando el intermediario [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>,η<sup>1</sup>-2,2'-((C,C)bifenilo))] (**C**) junto con MgO y MgS como subproductos de reacción, siendo la energía de formación de estos compuestos -3795 y -3274 KJ/mol respectivamente, la fuerza directriz de la reacción, además de la generación de MgBr<sub>2</sub> y de etano gaseoso. Los subsecuentes ataques nucleofílicos de MeMgBr sobre el intermediario [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>,η<sup>1</sup>-2,2'-((C,C)bifenilo))] (**C**) llevan a cabo la formación del intermediario [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>-C-2-bifenilo)(Me)] (**D**) mediante una reacción de metátesis, el cual es propuesto en base al compuesto orgánico liberado, producto de un acoplamiento cruzado C-C formando 2,2'-dimetilbifenilo y la coordinación de una nueva molécula de sulfona reinicia el ciclo, el análisis de los residuos sólidos de las reacciones catalíticas con ácido HCl al 10% mostro la liberación de H<sub>2</sub>S gaseoso que al ser burbujeado en una disolución saturada de Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> produjo la precipitación cuantitativa de PbS un sólido negro, el cual también fue confirmado por difracción de R<sub>x</sub> de polvos.

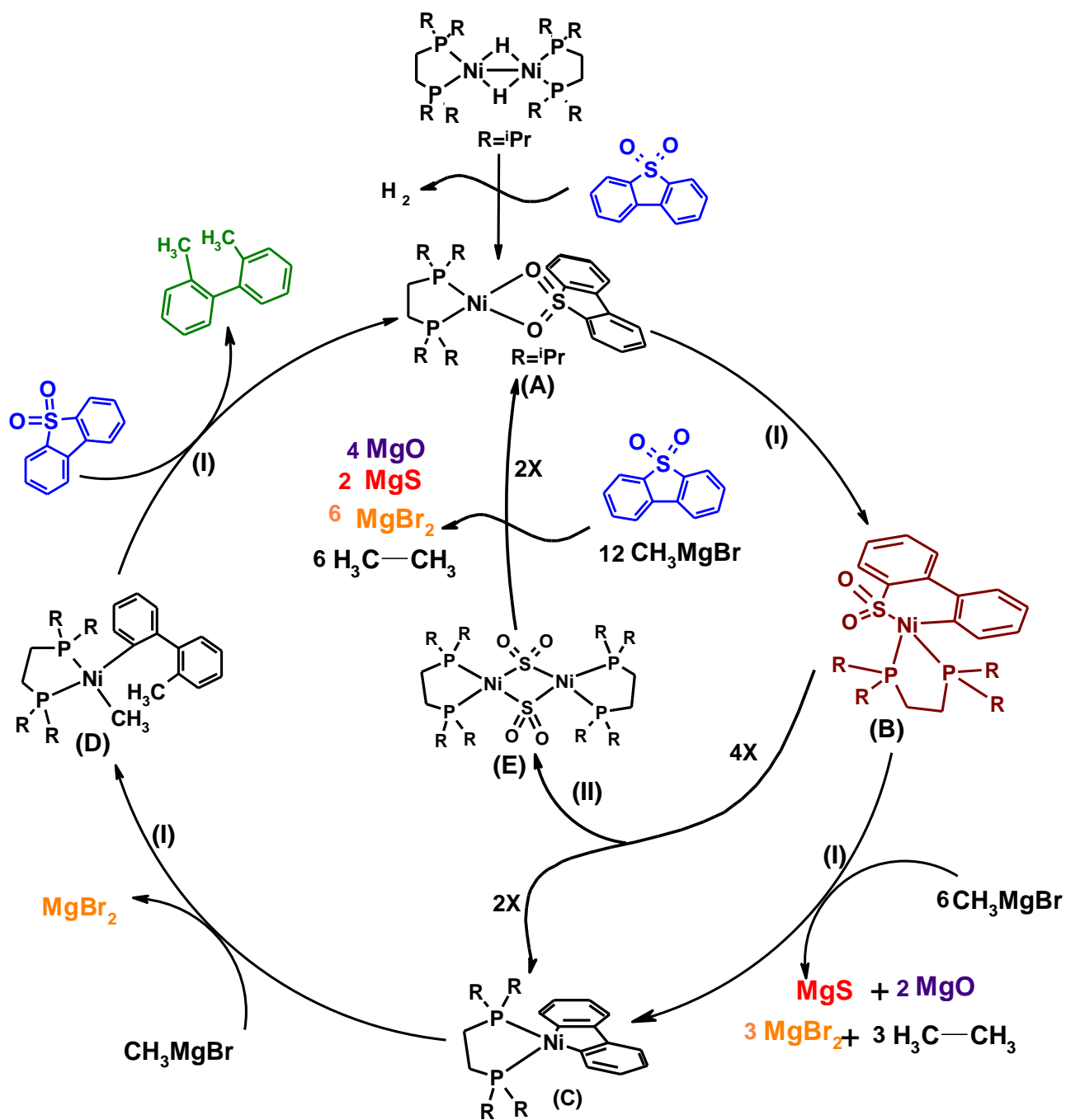
La segunda ruta alternativa (**II**) implica la extrusión del fragmento  $\text{SO}_2$  del intermediario sulfinatoníquelaciclo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}((\text{C,S})\text{DBTO}_2))] (\mathbf{B})$ , para la generación del intermediario  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1, \eta^1\text{-}2,2'\text{-}((\text{C,C})\text{bifenilo}))] (\mathbf{C})$  libre del fragmento  $\text{SO}_2$  y el intermediario dimerico  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})(\text{SO}_2)]_2 (\mathbf{E})$ , que para el caso de níquel fue detectado por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (*vide supra* sección 5.5), sin embargo para el caso de platino fue posible aislarlo y caracterizarlo con éxito mostrando que esta ruta de reacción es viable.

Por otra parte, la evidencia observada acerca del comportamiento de los complejos sulfinatometalaciclos en condiciones térmicas mostró que el fragmento  $\text{SO}_2$  se pierde por extrusión directa del complejo. Dichos estudios de reactividad *in situ* mostraron que el intermediario de níquel  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})(\text{SO}_2)]_2 (\mathbf{E})$ , sufre ataques nucleofílicos por parte del  $\text{MeMgBr}$  sobre los  $\text{SO}_2$  puentes favoreciendo la eliminación de los átomos de oxígenos formando  $\text{MgO}$  y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]_2$  (*vide supra* sección 5.5.4), subsecuentes ataques nucleofílicos sobre este último complejo beneficia la supresión de los átomos de azufre puente generando  $\text{MgS}$  y la regeneración del precursor catalítico  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$  que en presencia de otra molécula de  $\text{DBTO}_2$  inicia nuevamente el ciclo, la obtención de los subproductos de reacción  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{MgBr}$  y etano son la fuerza directriz de la reacción.

Es de destacar que los experimentos con el intermediario análogo de platino  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^1, \eta^1\text{-}2,2'\text{-}((\text{C,C})\text{bifenilo}))]$  en presencia de  $\text{SO}_2$ , mostró que no se lleva a cabo la reacción de inserción de  $\text{SO}_2$  sobre los enlaces  $\text{Pt-C}$ , indicativo de la irreversibilidad de la reacción de extrusión de  $\text{SO}_2$  de los complejos sulfinatometalaciclos (*vide supra* sección 5.5.3), además que en pruebas cualitativas de detección de  $\text{SO}_2$  de los gases de reacciones catalíticas con  $\text{BaOH}$  y  $\text{BaCl}$  fueron negativas, indicando que el  $\text{SO}_2$  no se libera como gas.

Es importante enfatizar que la propuesta mecanística en este estudio, se encuentra sustentada en la evidencia espectroscópica de todos los intermediarios de níquel, además del aislamiento y caracterización mediante difracción de  $\text{Rx}$  de monocristal de los intermediarios **B**, **C** y **E**, para los complejos análogos con platino.

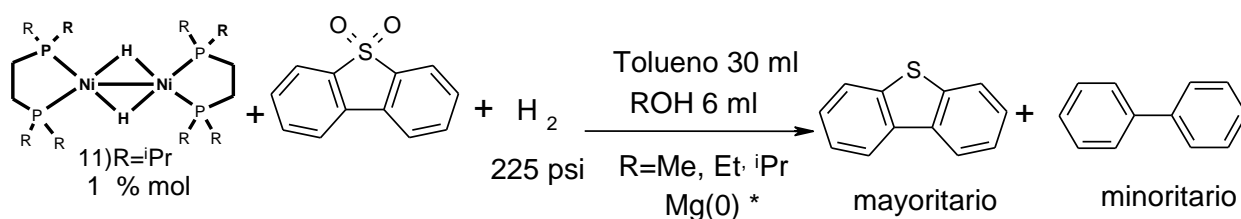




Esquema 5.5.6.- Propuesta mecanística en la reacción de deoxidodesulfuración de DBTO<sub>2</sub>.

### 5.6.- Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con $\text{DBTO}_2$ con el sistema $\text{Mg}(0)/\text{ROH}$ .

Se estudio la reactividad del sistema con alcoholes potencialmente útiles en la transferencia de hidruros/protones, investigando el efecto que podrían tener los alcoholes en la reactividad, como una extensión a lo observado en la sección 5.1.1, donde se estudió la deoxigenación de las sulfonas de los dibenzotiofenos con el sistema  $\text{Mg}(0)/\text{MeOH}$ , obteniendo los derivados dibenzotiofenicos libres de oxígeno al 100% de conversión, con la perspectiva de que se pueda eliminar el oxígeno y el azufre, se hizo reaccionar  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  con  $\text{DBTO}_2$  con el sistema  $\text{Mg}(0)^*/\text{ROH}/\text{H}_2$ , en una proporción 6:1 Mg/sulfona, donde el magnesio metálico fue previamente activado eliminando de la superficie el oxido de magnesio, manipulado bajo atmosfera de argón para su posterior uso, la reacción general que describe el proceso se muestra en el esquema 5.6.1. y en la tabla 5.6.1 se muestran las conversiones obtenidas para los alcoholes utilizados.



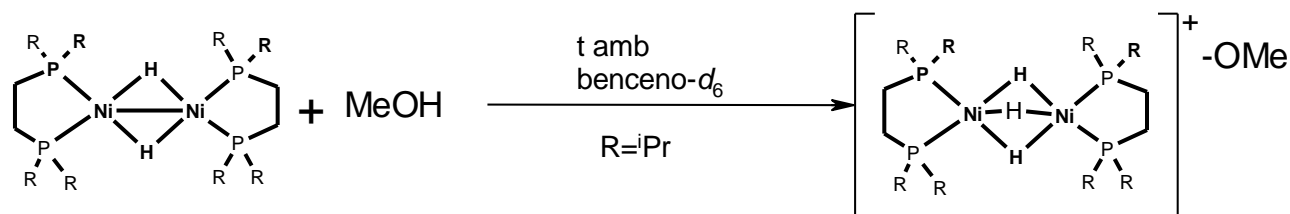
**Esquema 5.6.1.**-reactividad general de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  y  $\text{DBTO}_2$  en presencia del sistema  $\text{Mg}(0)^*/\text{ROH}$ .

Tabla 5.6.1.- conversiones totales de las reacciones con alcoholes

Alcohol (ROH)	%bifenilo	%DBT	%DBTO <sub>2</sub>
MeOH	<1	99	0
EtOH	<1	99	0
<sup>i</sup> PrOH	<1	99	0

La nula actividad catalítica mostrada por el sistema estudiado  $Mg(0)^*/ROH$ , como probable fuente de grupos R nucleofílicos ó de potenciales fuentes hidruros, que pudieran transferirse al centro metálico y su posterior adición al fragmento orgánico, razón por la cual se propone que debe de estar ocurriendo una reacción parasita, la cual pueda estar compitiendo por el fragmento metálico y no permita la adición oxidativa sobre el enlace C-S de la sulfona, una propuesta al respecto es ilustrada en el esquema 5.6.2.

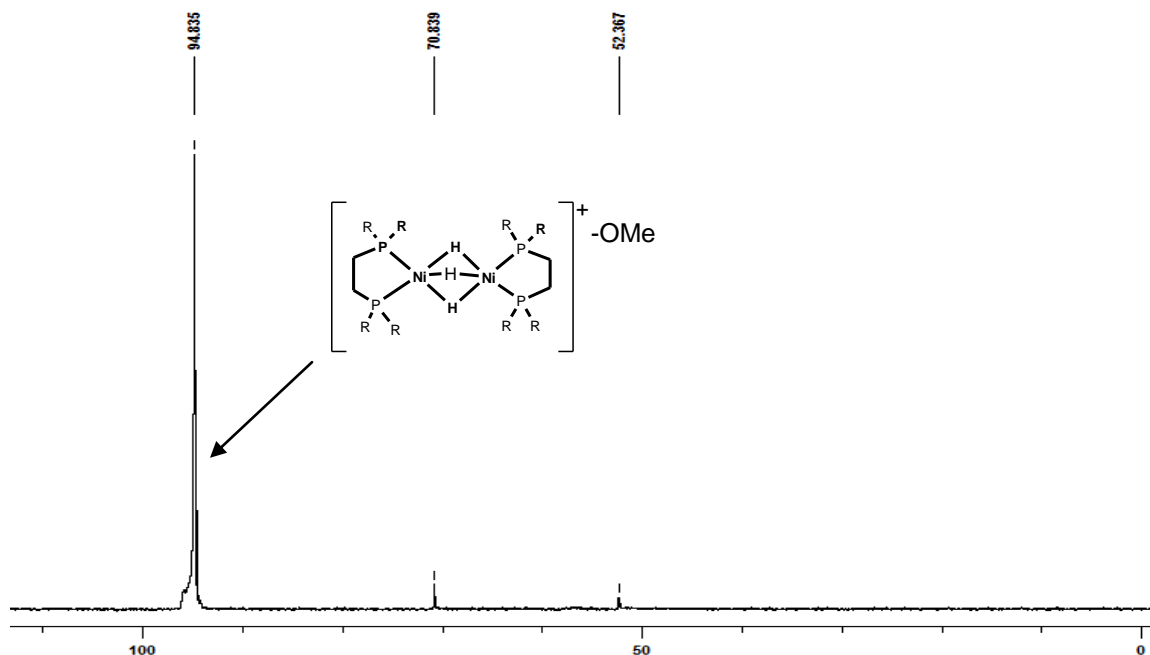
Donde se genere un trihidruro dimérico con un contra-anión de  $(^-OMe)$ , este complejo fue identificado en pruebas preliminares en condiciones controladas, utilizando para la síntesis de este en un tubo con válvula J-Young, los espectros de RMN fósforo y protón se encuentran en los espectros 5.6.1 y 5.6.2 respectivamente.



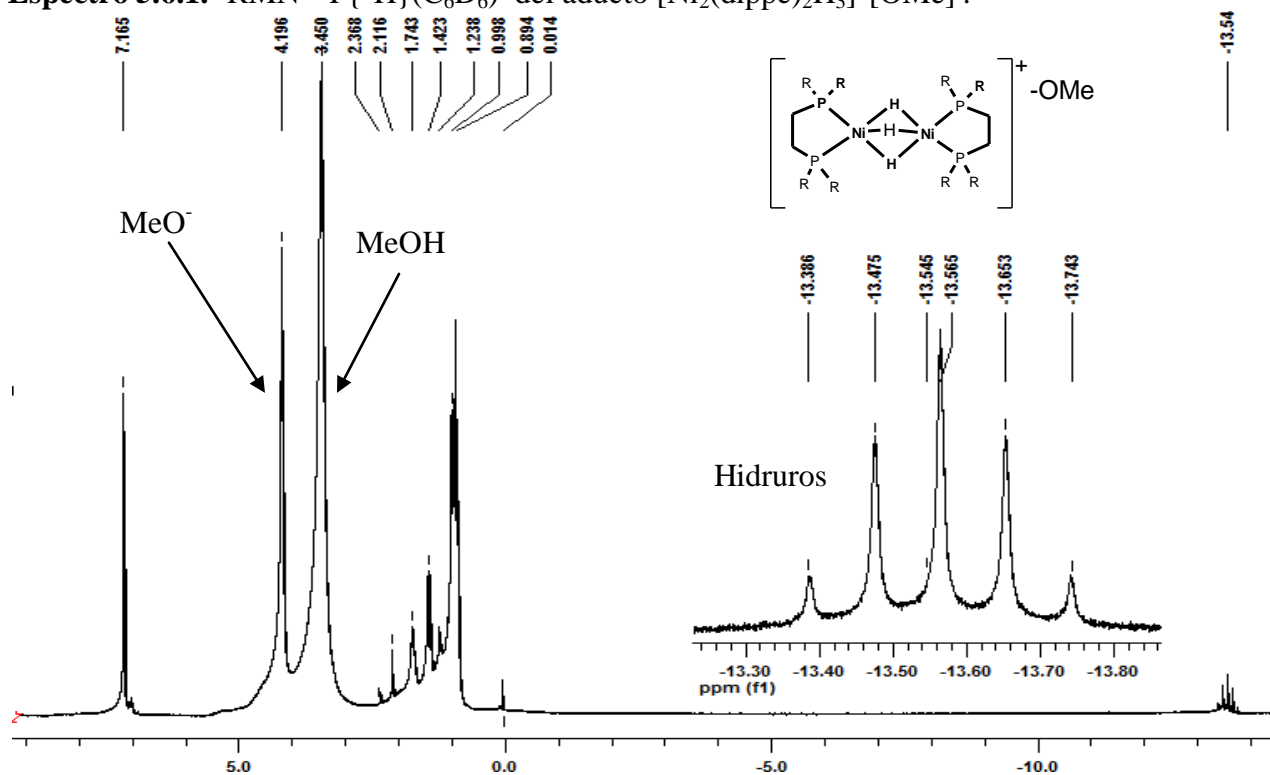
Esquema 5.6.2.-Reaccion parasita entre el diméro  $[Ni(dippe)H]_2$  y MeOH.

En resonancia de fosforo se observó un señal singlete en  $\delta$  94.834, que al ser comparada con otro trihidruro dimérico  $[Pt_2(dippe)_2(H)_3]^+[BET_4]^-$  aquí presentado en la parte experimental, la formación de este complejo también es sustentada en los reportes previos de nuestro grupo de trabajo con compuestos de níquel  $[Ni_2(dippe)_2(H)_3]^+[BET_4]^-$  en un  $\delta$  98.92 (s,br),<sup>102</sup> que se presentan con desplazamientos químicos similares para este tipo de trihidruros. Por otro lado la evidencia de señales hidruro en  $\delta$  -13.556 (quintuplete), confirman la propuesta de formación del complejo, otra evidencia de formación de este complejo es la presencia del ion  $[MeO]^-$  en  $\delta$  4.196 (s, br), el cual es un valor de desplazamiento químico típico para compuestos con grupos metoxi-unidos a metal, tal como ha informado Süß-Fink y colaboradores,<sup>94</sup> donde muestran tanto la estructura cristalina y el espectro de RMN  $^1H$  del complejo  $[Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-CO_2CH_3)_2(\mu_2-OCH_3)Cl_2]^-$  donde es posible

observar la señal debida al grupo metoxi en un intervalo entre 3.5-3.9 ppm, los autores proponen mecanismos de isomerización para explicar el exceso de señales observables en disolución, ver figura 5.6.3



**Espectro 5.6.1.-** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$  del aducto  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3]^+[\text{OMe}]^-$ .



**Espectro 5.6.2.-** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$  del aducto  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3]^+[\text{OMe}]^-$ .

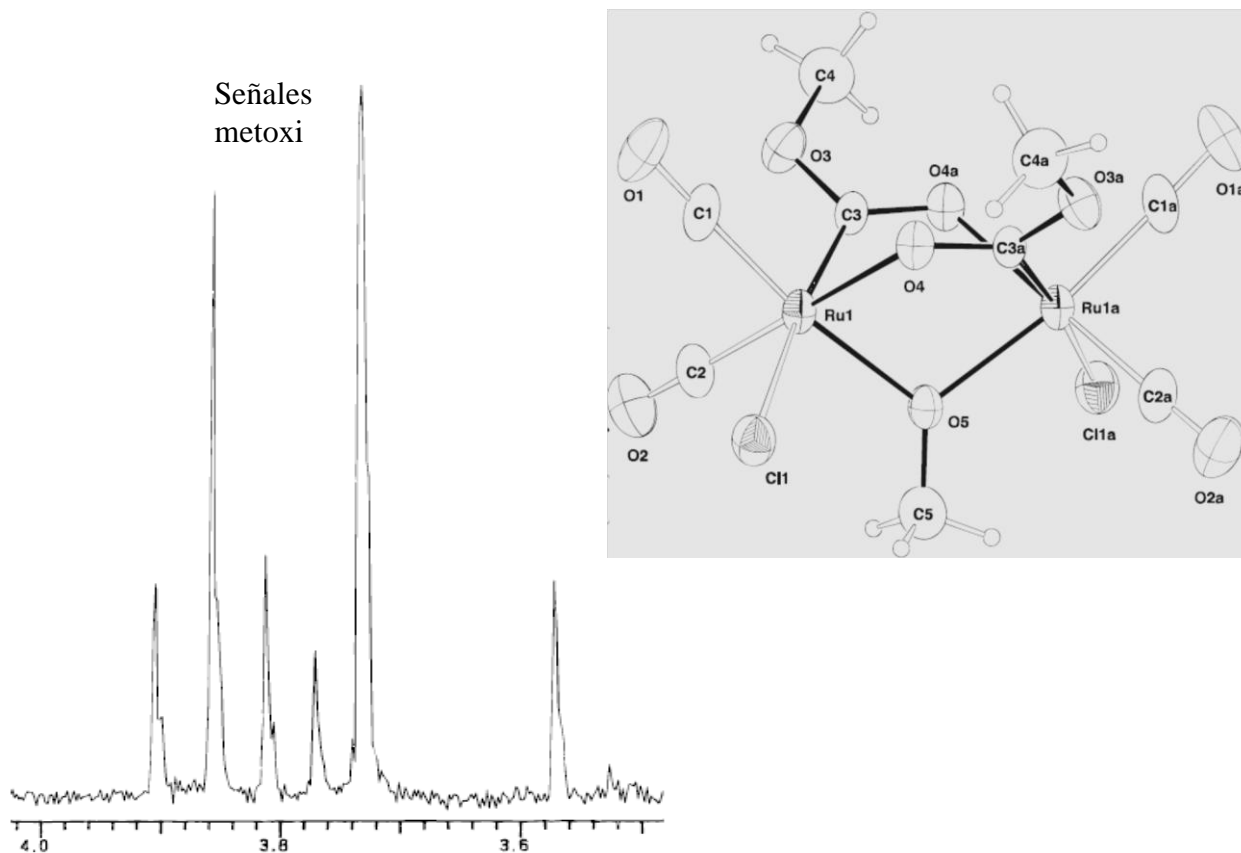


Figura 5.6.3.- RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2\text{CH}_3)_2(\mu_2\text{-OCH}_3)\text{Cl}_2]$

A diferencia de lo conocido en nuestro grupo de trabajo con la reducción de iminas fluoradas a las aminas correspondientes, donde se utilizó MeOH como agente de transferencia de hidruros, con la consecuente producción de formaldehído, regenerando al MeOH con hidrógeno,<sup>95</sup> dicha reacción no ocurre ó no procede en las condiciones empleadas. Por otro lado la formación *in situ* del compuesto trihidruro  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3]^+[\text{OMe}]^-$ , el cual puede ser causa de la inhibición por la estabilización presentada por dicho complejo.

# **6.- CONCLUSIONES.**

- En el presente trabajo de tesis, se han desarrollado sistemas catalíticos eficientes para la deoxidesulfuración catalítica de las sulfonas de dibenzotiofeno y sus derivados impedidos estéricamente (DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>), usando compuestos de níquel en diferentes estados de oxidación 0, I y II, formando los derivados bifenílicos sustituidos libres del fragmento SO<sub>2</sub>, junto con la generación de subproductos con alta energía de red como MgO y MgS, además de etano los cuales son la fuerza motriz de la reacción.
- El uso de reactivos de Grignard voluminosos con protones en posición-β, permitió observar la formación de dos tipos de productos orgánicos, uno producto de monosustitución de reacciones de acoplamiento cruzado C-C, el otro no-sustituido producto de reacciones de β-eliminación, la formación de productos de β-eliminación se favorece al incrementar el volumen estérico del sustrato.
- Se encontró que los reactivos de Grignard presentan la nucleofilia apropiada para la reacción de deoxidesulfuración con complejos de níquel, reflejado en las altas conversiones hacia los derivados libres de azufre y oxígeno, en comparación con los nucleófilos MeLi y Et<sub>2</sub>Zn que no presentaron actividad catalítica.
- Se encontró que la actividad catalítica disminuye con compuestos análogos de platino, como resultado de la formación de enlaces Pt-C más estables comparados con los Ni-C homólogos.
- El modelaje de los intermediarios importantes del ciclo catalítico con níquel, utilizando compuestos análogos de platino permitió el aislamiento, del producto de escisión del enlace C-S de DBTO<sub>2</sub> [(dippe)Pt{η<sup>2</sup>-(C,S) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)}] (16), siendo este un intermediario clave y también el primer ejemplo de apertura de sulfona de dibenzotiofeno.
- La termólisis del complejo [(dippe)Pt{η<sup>2</sup>-(C,S) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)}] (16), mostró la formación de [(dippe)Pt{η<sup>2</sup>-(C,C) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}] (17) y [Pt(dippe)(μ-(S))SO<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (19), los cuales son evidencia de la eliminación del fragmento SO<sub>2</sub>, probablemente vía la participación de dos centros metálicos en el proceso de extrusión.

- Se encontró que no es posible la inserción de  $\text{SO}_2$  sobre los enlaces C-C del complejo  $[(\text{dippe})\text{Pt}\{\eta^2\text{-(C,C) (C}_{12}\text{H}_8)\}]$  (17), siendo evidencia de la irreversibilidad de la eliminación del fragmento  $\text{SO}_2$ .
- En el caso de platino, la formación de compuestos con enlaces Pt-C como;  $[(\text{dippe})\text{Pt}\{\eta^2\text{-(C,C) (C}_{12}\text{H}_8)\}]$  (17) y  $[\textit{trans}\text{-(PEt}_3)_3\text{Pt}(\eta^1\text{-C,H})(\text{C4-DBTO}_2)]$  (21), valida la propuesta de estabilización de especies importantes en la catálisis y por consiguiente la baja actividad catalítica en la deoxidesulfuración.
- Se postula que la especie dinuclear  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-S})\text{SO}_2]_2$ , es un intermediario importante conducente a reacciones de deoxidesulfuración con  $\text{MeMgBr}$ , mediante la observación en los monitoreos por RMN de las especies  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-S})]_2$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\mu\text{-S})]$ , posiblemente vía intermediarios tipo sulfurano sobre el azufre coordinado para la generación de  $\text{MgO}$ .



# **7.- PARTE EXPERIMENTAL .**

---

**7. -Parte experimental.**

---

**7.1. -Materiales y métodos**

Todas la manipulaciones se realizaron utilizando técnicas Schlenk y caja de guantes (Mbraun® con niveles típicos de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O menores a 1 ppm), bajo atmosfera de argón (PRAXAIR 99.998%). Los disolventes comúnmente utilizados fueron hexano, tolueno (J. T Baker), fueron secos y recién destilados (de disoluciones purpura con benzofenona/sodio), THF y éter (J. T Baker) fueron obtenidos a partir de un sistema de purificación de disolventes MBraun MB-SPS. Los disolventes deuterados utilizados fueron THF, tolueno y benceno fueron adquiridos a Cambridge Isotope Laboratories y almacenados sobre malla molecular de 3Å en la caja de guantes, los sustratos precursores DBT (98%), 4-MeDBT (98%) y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (98%) fueron comprados en Aldrich. Las sulfonas DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> fueron sintetizadas según los reportes,<sup>96</sup> los cuales se secaron durante 6h al alto vacio y almacenados en la caja de guantes. Las difosfinas, dippe,<sup>97</sup> dtbpe y dcype se sintetizaron a lo reportado, las fosfinas PEt<sub>3</sub>, dppe fueron adquiridas a Aldrich. Los nucleófilos MeMgBr (3.0 M en éter etílico), EtMgBr (1.0 M en THF), <sup>i</sup>PrMgCl (2.0 M en THF), MeLi (1.6 M en éter etílico) fueron compuestos adquiridos a Aldrich, Et<sub>2</sub>Zn fue adquirido a Alfa Inorganics Inc. El SO<sub>2</sub> fue adquirido a Aldrich y utilizado sin tratamiento previo.

El compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (1) se preparó a partir de [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] (4) y LiHBEt<sub>3</sub> tal como se encuentra reportado en la literatura.<sup>98</sup> Los compuestos [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] (4), [Ni(dtbpe)Cl<sub>2</sub>] (5), [Ni(dcype)Cl<sub>2</sub>] (6) , [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] (7), fueron preparados a partir de NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y la fosfina correspondiente tal como se encuentra reportado en la literatura.<sup>91</sup> Los complejos de platino [Pt(dippe)Cl<sub>2</sub>] (14),<sup>99</sup> [Pt(dippe)H]<sub>2</sub> (13),<sup>100</sup> [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (15),<sup>101</sup> se sintetizaron tal como se encuentran reportados en la literatura.

Algunas reacciones se realizaron en un minireactor Parr® de acero inoxidable de 25 ml y 300ml, Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  fueron adquiridos en un equipo Varian® INNOVA Unity de 300 MHz, en THF- $d_8$ , tolueno- $d_8$  y benceno- $d_8$ . Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en  $^1\text{H}$  se encuentran referidos a la señal de resonancia del protón residual presente en el disolvente utilizado. Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se encuentran referidos con respecto al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en 0.0 ppm, el cual se utilizo como referencia externa, todos los experimentos de RMN fueron llevados a cabo en tubos con válvula de J-Young de (0.38 cm) marca WILMAD. Los análisis de difracción de cristal único de los complejos  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^1\text{-C,C})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]$  y (16, 17, 19), se realizaron respectivamente en un equipo Bruker SMART, CCD con detector de área, a una longitud de onda de ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0.71073$ ), utilizando un monocromador de grafito, a una temperatura de 193(2) °K; y en un equipo Oxford Diffraction Ltd., con detector de área Gemini ATLAS CCD, a una longitud de onda de ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0.71073$ ), con un monocromador de grafito a una temperatura de 193(2) °K, las muestras cristalinas de los compuestos fueron recubiertas de una capa de Paratone®.

Los análisis de difracción de rayos-X de polvos se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 con una radiación monocromática de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un equipo Varian Saturn 3 con un cromatografo de gases Varian Star 3400, cuya columna capilar DB-5MS tiene una longitud de 30 m con D. I. de 0.318 mm y un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . La determinación de IR se realizo en un equipo FT-IR Perkin Elmer 1600. Los análisis de Masas se realizaron en un equipo Jeol SX-102, con la técnica de IE con adaptación para muestras sensibles, colocando en un capilar la muestra y sellando el capilar con camfeno garantizando la integridad de la muestra con su inmediata adquisición en el equipo de masas.

**7.2. –Reacciones de deoxigenación de las sulfonas DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>.**

A continuación se describe una reacción típica de deoxigenación de las sulfonas de dibenzotiofeno, en un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disuelve la sulfona DBTO<sub>2</sub> (0.05 g, 2.31 E-4 mol) en 2 mL de THF, posteriormente se agrega una disolución de 10 ml de tolueno con el organomagnesiano, organolitado u organozinc según sea el caso; {(MeMgBr 0.46 ml, 3M), (EtMgBr, 1.38 mL, 1M), (<sup>i</sup>PrMgCl 0.69 mL, 2M), (MeLi, 0.86 mL, 1.6M), (Et<sub>2</sub>Zn 0.17 mL, ρ=1.205 g/mL)}. Una vez mezclados se agita durante 10 minutos, se coloca a reflujo en la línea doble vacío/argón durante 4 días, se detiene el experimento una vez concluido el periodo de reacción, se centrifuga a 5000 rpm para aislar los sólidos insolubles de los óxidos de magnesio. Litio o zinc, para determinación de R<sub>X</sub> de polvos. Posteriormente la reacción es hidrolizada para eliminar el exceso de nucleófilo, se realizan extracciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3X5 mL), las fracciones orgánicas son analizadas por GC-MS.

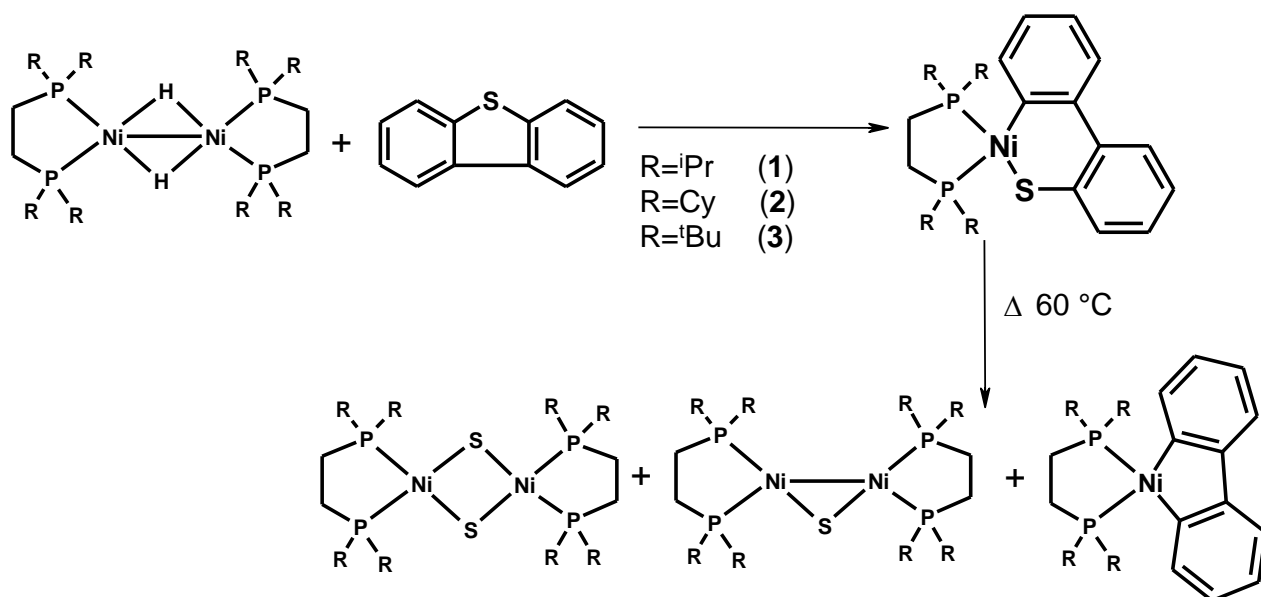
**7.3. –Reacciones de formación de tiametalaciclos.**

En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disuelve el DBT (0.0382 g, 2.07 E-4 mol) en 10 mL de hexano, posteriormente se agrega disuelto en 5 ml de hexano el [Ni(dcyph)H]<sub>2</sub> (0.05 g, 5.18 E-5 mol), gota a gota durante 1 hora, se deja agitando vigorosamente durante 2 días, se observa la aparición de un precipitado color amarillo-naranja, el cual fue filtrado sobre vidrio sinterizado y lavado de hexano 3X10 ml, el polvo amarillo resultante es secado durante 6 h, se toma una muestra y se disuelve en benceno se deja evaporando lentamente a temperatura ambiente, observándose la formación de cristales amarillos, mismos que son cubiertos con paratone® para su estudio por RX de monocristal.

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  67.41 (d,  $J_{\text{P-P}}=8.85$  Hz), 67.13 (d,  $J_{\text{P-P}}=8.49$  Hz), RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, THF- $d_8$ ) 8.25-8.21 (multiplete, 2H), 7.893-7.862(multiplete, 2H), 7.57-7.48 (m, br, 3H), 6.92-6.76 (m, 1H), 2.4-2.0 (m, br, 4H), 2.0-1.2 (m, br 52H).  $[\text{FAB}^+]=665$  UMA; calculado (665.5916). De manera similar se hacen las reacciones con  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{H}]_2$  usando temperaturas de 100-120 °C para formar el tiametalaciclo.

### 7.3.1.- Reactividad de dibenzotiofeno con complejos de níquel.

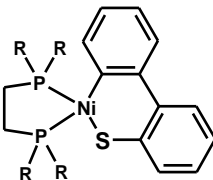
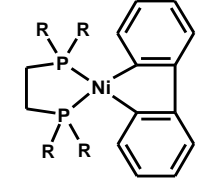
Con el fin ampliar el conocimiento de las reacciones de desulfuración catalítica de sulfonas de dibenzotiofeno con los centros metálicos de níquel, se exploró la reactividad que los diferentes dihidruros metálicos exhibían con el dibenzotiofeno, encontrando que estos mostraban la escisión del enlace C-S del DBT, para producir complejos tiametalacíclicos con formulación mínima  $[(\text{difosfina})\text{Ni}(\eta^1\text{-C,S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]$  donde difosfina=dippe, dcype y dtbpe, que ya antes habían sido obtenidos y caracterizados exhaustivamente para (dippe) por el grupo de Jones,<sup>43</sup> la reacción que describe el comportamiento encontrado esta resumido en el esquema 7.3.1.



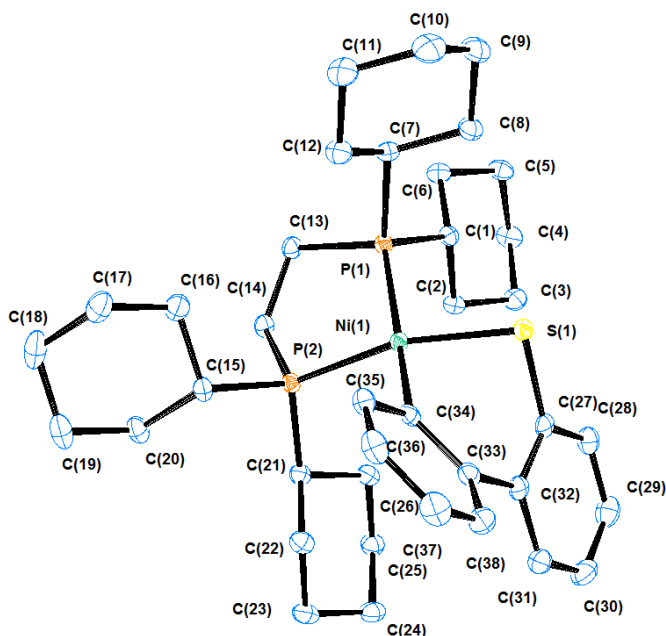
**Esquema 7.3.1.-** Escisión C-S de dibenzotiofeno con complejos de níquel.

La reacción de termólisis de los productos de activación C-S mostró la formación de complejos similares a los ya reportados previamente en la literatura.<sup>40</sup> con el objetivo de tener referente al explorara la reactividad de los hidruros dimericos y las sulfonas derivadas de dibenzotiofenos, de los cuales se puede observar generalmente la formación de complejos del tipo metalacíclico  $[(\text{difosfina})\text{Ni}(\eta^1\text{-C,C})\text{C}_{12}\text{H}_8]$ , junto con los complejos del destino final del azufre como  $[\text{Ni}(\text{difosfina})(\mu\text{-S})_2]$  y  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$ , de los cuales se tiene condensados los resultados más relevantes en la tabla 7.3.2.

**Tabla 7.3.2.-** Complejos observados en las termólisis de los tiametalacíclos.

complejo	<sup>i</sup> Pr	Cy	<sup>t</sup> -Bu
	75.55(d) 74.39(d) <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> =10.2 CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	67.41(d) 67.13(d) <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> =10.2 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	81.220(s, br) THF- <i>d</i> <sub>8</sub>
	70.09 (s) THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	71.145 (s) THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	-
$[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$	77.86 (pseudotrip) 73.64 (pseudotrip) THF- <i>d</i> <sub>8</sub> -30 °C	69.84 (pseudotrip) 68.11 (pseudotrip) THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	-
$[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]_2$	77.88 (s)	-	-

De la anterior tabla se puede ver que la reactividad es similar a lo reportado, tal reactividad se puede corroborar completamente en el caso de la difosfina con ciclohexilos. Para la formación del tiametalacíclo se encontró en resonancia de fósforo en THF-*d*<sub>8</sub> dobles en  $\delta$  67.41 con  $J_{\text{P-P}}=8.85$  Hz y 67.13  $J_{\text{P-P}}=8.49$  Hz (ver espectro anexo 9.34, 9.35), en el espectro de masas por la técnica de FAB<sup>+</sup> se encontró un ion molecular de  $[\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{SNiP}_2]=665$  UMA, comparado con el calculado de 665.5916 UMA. Una disolución del complejo en benceno se deja cristalizando a temperatura ambiente a evaporación lenta dentro de la caja de guantes, de la cual se obtuvieron cristales de tamaño adecuado para difracción de RX de monocristal, el cual se analizara a continuación y se muestra en la figura 7.3.1, los espectros respectivos se encuentra en los anexos 9.34 y 9.35.



**Figura 7.3.1.-** Dibujo ORTEP del compuesto  $[(dcype)Ni(\kappa^2-(C,S)C_{12}H_8S)]$ . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%, la molécula de benceno de cristalización fue omitida para mayor claridad. **Distancias de enlace seleccionadas** (Å): Ni(1)-C(34) 1.9231(16), Ni(1)-P(2) 2.1558(5), Ni(1)-S(1) 2.1881(5), Ni(1)-P(1) 2.1933(5). **Ángulos de enlace seleccionados:** C(34)-Ni(1)-P(2) 95.38(5), C(34)-Ni(1)-S(1) 89.25(5), P(2)-Ni(1)-P(1) 89.227(18), S(1)-Ni(1)-P(1) 91.869(19), P(2)-Ni(1)-S(1) 155.693(19), C(34)-Ni(1)-P(1) 166.23(5).

#### 7.4. –Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel.

En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$  (**1**) (0.002g, 3.1E-6 mol) en 2 ml de THF, se adicionó la sulfona DBTO<sub>2</sub> (0.0671g, 3.1E-4 mol), se adicionó 10 mL de tolueno y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se adicionó MeMgBr (0.62 mL, 3.0 M, 1.86E-3 mol), se agitó vigorosamente durante 15 minutos. A continuación el schlenk se conectó a la línea doble vacío/argón la cual se purgo y se conecta a un refrigerante previamente purgado, se hizo refluir durante 4 días. Terminado este tiempo la reacción es hidrolizada utilizando 10 ml de HCl (10 v/v), observándose el desprendimiento de H<sub>2</sub>S (*¡cuidado gas tóxico!*), se realizaron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las extracciones orgánicas se colectan y se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•anhidro la cuales son inyectadas en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para su cuantificación.

El mismo procedimiento se llevo a cabo con los diversos reactivos nucleofílicos:

(EtMgBr 1.86 mL, 1M, 1.86 mmol), (<sup>i</sup>PrMgCl 0.93 mL, 2M, 1.86 mmol), (MeLi 1.16ml, 1.6 M, 1.86 mmol), (Et<sub>2</sub>Zn ρ=1.205 g/mL, 0.230 g, 0.190 mL, 1.86 mmol).

La misma metodología es utilizada al cambiar de precursor catalítico de níquel utilizando las equivalente proporciones molares para los compuestos: [Ni(dcype)(μ-H)]<sub>2</sub> (**2**), [Ni(dtbppe)(μ-H)]<sub>2</sub> (**3**), [NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O] (**4**), [Ni(dippe)(Me)<sub>2</sub>] (**5**), [Ni(dippe)(Cl)<sub>2</sub>] (**6**), [Ni(dcype)(Cl)<sub>2</sub>] (**7**), [Ni(dtbppe)(Cl)<sub>2</sub>] (**8**), [Ni(dppe)(Cl)<sub>2</sub>] (**9**),

### 7.5. –Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de 4-MeDBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel.

A continuación se describe un experimento típico de deoxidesulfuración catalítica de 4-MeDBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel. En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.002g, 3.1E-6 mol) en 2 ml de THF, se adicióno la sulfona 4-MeDBTO<sub>2</sub> (0.071g, 3.1E-4 mol), se adicióno 10 mL de tolueno y esta mezcla se agito durante 5 minutos. Posteriormente se adicióno MeMgBr (0.62 ml, 3.0 M, 1.86 E-3 mol), se agitó vigorosamente durante 15 minutos. A continuación en un matraz schlenk se conecto a la línea doble vacío/argón la cual se purgo y se conecta a un refrigerante previamente purgado, se hizo refluir durante 4 días. Terminado este tiempo la reacción es hidrolizada con 10 ml de HCl (10 v/v), observándose el desprendimiento de H<sub>2</sub>S (*¡cuidado gas tóxico!*), se realizaron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las extractos orgánicos se juntan y se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•anhidro antes de ser cuantificadas por GC-MS.



**7.6. –Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel.**

A continuación se describe un experimento típico de deoxidesulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> con compuestos de Ni; En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.002g, 3.1E-6) en 2 ml de THF, se adicionó la sulfona 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> (0.0758 g, 3.1E-4), se adicionó 10 mL de tolueno y esta mezcla se agito durante 5 minutos. Posteriormente se adicionó MeMgBr (0.62 ml, 3.0 M, 1.86E-3 mol), se agitó vigorosamente durante 15 minutos. A continuación el schlenk se conectó a la línea doble vacío/argón la cual se purgó y se conecta a un refrigerante previamente purgado, se hizo refluir durante 4 días. Terminado este tiempo la reacción es hidrolizada con 10 ml de HCl (10 v/v), observándose el desprendimiento de H<sub>2</sub>S (*¡cuidado gas tóxico!*), se realizaron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las extracciones se juntan y se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•anhidro antes de ser cuantificadas por GC-MS.

**7.7. –Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel en reactor.**

A continuación se describe un experimento representativo de deoxidesulfuración catalítica de DBTO<sub>2</sub> con compuestos de níquel. En un reactor de acero inoxidable Parr® de 300 ml, el cual es cargado dentro de la caja de guantes, se colocan el precursor catalítico [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.002g, 3.1E-6 mol) en 6 ml de THF, se adicionó la sulfona DBTO<sub>2</sub> (0.671g, 3.1E-3 mol), además se adicionó 30 mL de tolueno y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se adiciono MeMgBr (6.2 mL, 3.0 M, 1.86E-2 mol), se agitó vigorosamente durante 15 minutos. A continuación el reactor se saca de la caja de guantes y se presuriza con 200 psi de argón, una vez cargado se calienta el reactor a 120°C, durante un periodo de 4 días, después de terminado el tiempo de reacción se trasvasa el contenido a un schlenk y la reacción es hidrolizada con 10 ml de HCl (10

v/v), observándose el desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  (*¡cuidado gas tóxico!*), el cual es burbujeado en una disolución saturada de acetato de plomo, el cual precipita un sólido negro de  $\text{PbS}$ , posteriormente se realizaron extracciones (3X5 mL) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las extracciones orgánicas se juntan y se secan con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ •anhidro, antes de ser cuantificadas por GC-MS.

### 7.8. –Experimentos de deoxidesulfuración catalítica de $\text{DBTO}_2$ con compuestos de platino.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de  $\text{DBTO}_2$  con compuestos de platino; En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  (**11**) (0.001g,  $1.38\text{E-}6$  mol) en 2 ml de THF, se adiciono la sulfona  $\text{DBTO}_2$  (0.03g,  $3.1\text{E-}4$  mol), se adiciono 10 mL de tolueno y esta mezcla se agito durante 5 minutos. Posteriormente se adiciono  $\text{MeMgBr}$  (0.28 mL, 3.0 M,  $8.28\text{E-}4$  mol), se agitó vigorosamente durante 15 minutos. A continuación el schlenk se conecto a la línea doble vacío/argón la cual se purgo y se conecta a un refrigerante previamente purgado, se hizo refluir durante 4 días. Terminado este tiempo la reacción es hidrolizada con 10 ml de  $\text{HCl}$  (10 v/v), observándose de poco a nulo desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  (*¡cuidado gas tóxico!*), se realizaron extracciones (3X5 mL) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las extracciones orgánicas se juntan y se secan con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ •anhidro previamente a su cuantificación por GC-MS.

De manera similar se realizo con los complejos de platino  $[(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}]$  (**10**),  $[(\text{dippe})\text{PtCl}_2]$  (**12**),  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**13**), conservando las mismas proporciones de metal/sustrato/nucleofilo de 1:100:600.

De forma similar que con níquel se exploró la reactividad de las sulfonas más impedidas estéricamente (4-Me $\text{DBTO}_2$ , 4,6-Me $_2\text{DBTO}_2$ ).

**7.9.- Formación de compuesto [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)](16).**

En un tubo con válvula J-Young dentro de la caja de guantes se coloca [Pt(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.035 g, 3.82 E-5 mol), junto con DBTO<sub>2</sub> (0.016 g, 7.64 E-5 mol), el cual se disuelve en 0.7 ml de benceno-*d*<sub>6</sub>, posteriormente se calienta a 120°C en un baño de aceite previamente termostatado, durante un periodo de 140h, terminado el tiempo se retira el tubo del calentamiento, inmediatamente se observa la precipitación de algunas cristales amarillo-brillante, los cuales tienen la calidad suficiente para su difracción por R<sub>x</sub> de monocristal, misma que se logra con él uso de aceite de Paratone® como recubrimiento.

Por otra parte la caracterización del complejo mediante resonancia magnética nuclear e infrarrojo; RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  71.597 (s, J<sub>Pt-P</sub>=1955 Hz), 55.493 (s, J<sub>Pt-P</sub>=2437 Hz), RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 7.46-7.36 (m, 1H), 8.12-7.34( pseudotriplete), 8.045-7.789 (pseudotriplete, J<sub>Pt-H</sub>=27.1Hz), 7.764-7.641(m br, 1H), 7.642-7.578 (m, br, 1H), 7.57-7.48 (m, br, 1H), 7.46-7.38(m, 2H), 7.063-6.971(m, 1H), 6.945- 6.829 (m ,br, 1H), 6.784-6.697 (m, 2H), IR [ $\nu$ , cm<sup>-1</sup>] 1260(s), 1087(s), 1021(s). [FAB<sup>+</sup>] [(dippe)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)+2H]= 675 UMA, masa teórica 673.73 UMA. Pf=141-142°C, descomposición 182°C. Análisis elemental AE experimental= C 49.1358, H 6.8061%, AE calculado C 46.35%, H 5.98 %.

**7.10.- Formación independiente del compuesto [Pt(dippe)( $\eta^2$ -(C,C)C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)] (17).**

En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se coloca 2,2'-dibromobifenilo (0.05 g, 1.6 E-4 mol), el cual se disuelve en 10 ml de THF seco, posteriormente se adiciona n-BuLi (0.15 ml, 3.68 E-4 mol, 2.5 M en hexano), la adición de este último se realizó en un baño de hielo-acetona, se hace reaccionar atemperando a la temperatura ambiente durante 3h, con agitación vigorosa, la preparación reciente se transfiere vía cánula a un Schlenk con [Pt(dippe)Cl<sub>2</sub>] (0.84 g, 1.6 e-4 mol) suspendido en THF, la reacción cambia de una suspensión color blanco a una disolución amarillo transparente sin precipitado aparente, se hace reaccionar a temperatura ambiente durante 3h,

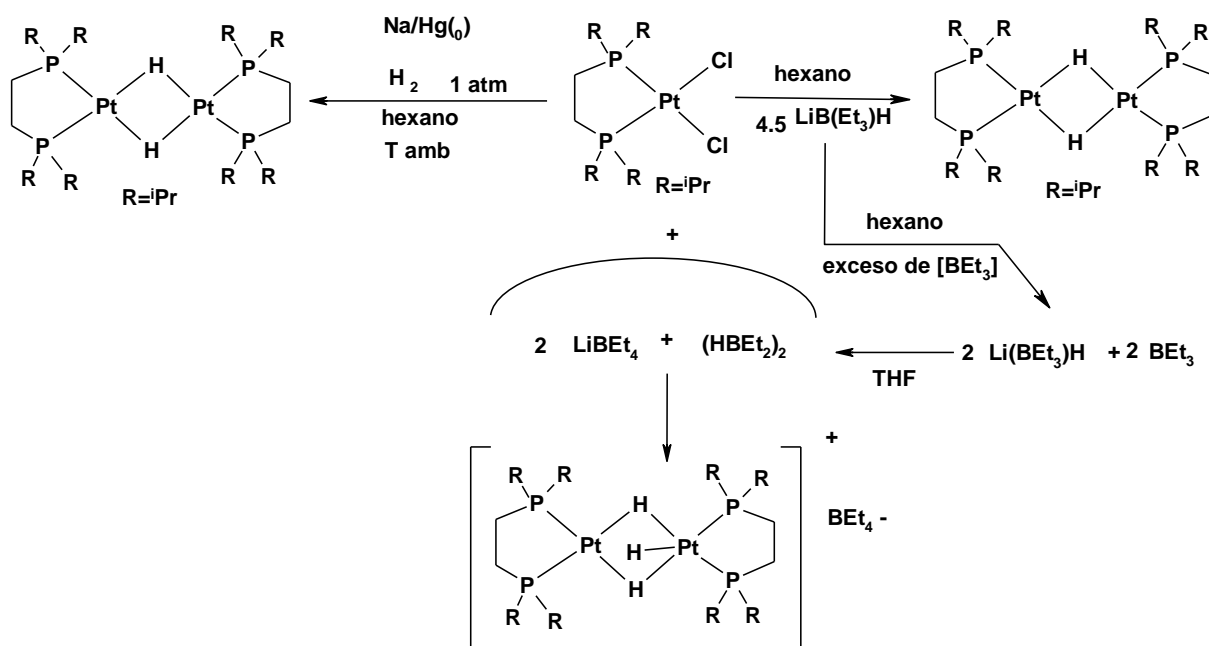
terminado el tiempo se evapora el disolvente y se seca al alto vacío durante 4h, la purificación se realiza haciendo lavados con agua destilada y desgasificada (3X5ml), la fracción acuosa es extraída con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , las fracciones orgánicas se evaporan y se secan durante 8h, el sólido resultante es amarillo-blanquizo, rendimiento (86.9 %), la caracterización se realizó por medio RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  63.319 (s,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=1676$  Hz),  $\{^1\text{H}\}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  63.319 (s,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=1676$  Hz). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.57-7.36 (pseudo doblete, 2H), 7.265-7.079 (m, 6H), 2.180-1.877 (m, 2H), 1.876- 1.622 (m, 2H), 1.214-1.134 (t,  $\text{J}_{\text{H-H}}=7.5$  Hz), 1.130-0.650 (dos multipletes, 12H).

### 7.11- Síntesis alterna de $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ , formación del aducto $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$ .

En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se coloca  $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$  (0.5 g ,  $9.46\text{E-}4$  mol) se suspende en 10 ml de THF, posteriormente se agrega  $[\text{Li}(\text{BEt}_3)\text{H}]$  SuperHy® (1.89 ml, 1M,  $1.89\text{E-}3$ ) durante un periodo de 30 minutos, se deja reaccionar con agitación vigorosa durante 3h, terminado el tiempo se pasa por una columna de alumina, se eluye con THF (3X5ml), la disolución final es de color amarilla, misma que es evaporada y secada en un periodo de 6 h, el producto seco es un polvo amarillo con un rendimiento (77.35 %), el cual fue caracterizado por las técnicas convencionales. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  90.437 (s,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=2828$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{P-P}}=71$  Hz); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.987-1.669(m br), 1.723-1.406 (m br), 1.403- 0.466 (m br), - 2.915 (quinteto de quintetos  $\text{J}_{\text{Pt-H}}=241.2$  Hz,  $\text{J}_{\text{H-H}}=38.1$  Hz); RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (96.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -19.966 (s).

La síntesis es dependiente de la calidad del lote de  $\text{Li}(\text{BEt}_3)\text{H}$  (superhidruro), así como de estado del lote de superhidruro, puesto que al tener una mayor proporción de  $(\text{BEt}_3)$ , se forman otros aductos de boro como  $\text{LiBEt}_4$  y  $\text{H}(\text{BEt}_2)_2$ , mismos que son formados con la desproporción lenta del reactivo de superhidruro *in situ* en el contenedor cerrado, los cuales forman mayoritariamente un

complejo trihidruro de platino con formulación  $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ , el cual fue plenamente caracterizados por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , espectro de masas  $\text{FAB}^+$  ver anexos (9.27, 9.28, 9.29, 9.30), que nuestro grupo de trabajo ha informado anteriormente para el caso con Niquel,<sup>102</sup> dicha síntesis alterna es mostrada en el esquema 7.11.



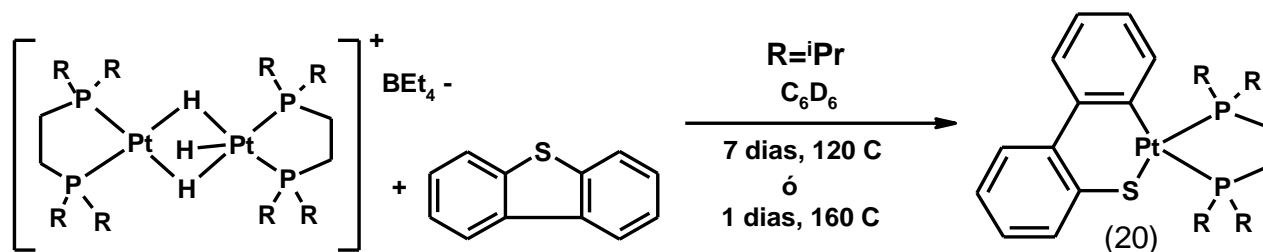
**Esquema 7.11.-** Síntesis alterna de precursor  $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ , con la formación de subproductos indeseables.<sup>102</sup>

### 7.12.- Reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$ con DBT, formación del complejo $[\text{dippe}]\text{Pt}(\eta^2\text{-}((\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))(20)$ .

En un tubo de RMN con válvula J-Young dentro de la caja de guantes se coloca  $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$  (0.029 g,  $2.77\text{E}-5$  mol) se suspende en 0.7 ml de benceno- $d_6$ , posteriormente se agrega el DBT(0.010 g,  $5.56 \text{E}-5$ ), se coloca en calentamiento en un baño de aceite controlado a  $120^\circ\text{C}$  durante 4 días, observando muy pequeños cambios, al cambiar a una temperatura superior de  $160^\circ\text{C}$  durante 12h caracterizada por las técnicas convencionales, RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  61.375 (s,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=3057$  Hz), 65.255 (s,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=1767$  Hz); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  8.006-7.898 (pseudodoblete, 1H), 7.894-7.801(pseudodoblete, 1H), 7.775-7.614 (m, 2H), 7.603-7.390 (m,

1H), 7.349-7.231 (m, 1H), 7.233-7.099 (m,1H), 7.094-6.969 (m, 1H), 1.514-1.343(m, 4H), 1.302-1.179 (m, 2H), 1.184-0.992 (m,12 H), 0.992-0.888(m, 12H), 0.881-0.647(m, 12H), 0.623-0.480 (m, 12H).

Inicialmente se exploró la reactividad del trihidruro de platino  $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$  con DBT, para ver si era capaz de escindir el enlace C-S del dibenzotiofeno, encontrando que logra la apertura del anillo tiofenico formando el tiaplatinaciclo  $[\text{dippePt}(\eta^1\text{-}((\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))](20)$ , el cual ya ha sido reportado por el grupo de Jones.<sup>43</sup> Para lo cual se realizó la comparación con los datos de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se encuentra en el anexo (9.36 y 9.37), concordando con los datos reportados, dicha reacción se muestra en el esquema 7.12.1.



**Esquema 7.12.1.-** Reactividad de  $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$  con DBT.

### 7.13.- Reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2\text{H}_3][\text{BEt}_4]$ con $\text{DBTO}_2$ , formación del complejo $[(\text{dippePt}(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}_2))](16)$ .

En un tubo con válvula J-Young dentro de la caja de guantes se coloca  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  (0.0405 g,  $3.98 \times 10^{-5}$  mol), junto con  $\text{DBTO}_2$  (0.0172 g,  $7.97 \times 10^{-5}$  mol), el cual se disuelve en 0.7 ml de benceno- $d_6$ , posteriormente calienta a 160 °C en un baño de aceite previamente termostataado, durante 140h, terminado el tiempo se retira el tubo del calentamiento, inmediatamente se observa la precipitación de algunos cristales amarillos, la caracterización del complejo se realiza por las técnicas convencionales; RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  71.597 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=1955$  Hz), 55.493 (s,  $J_{\text{Pt-P}}=2437$  Hz), RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 7.46-7.36 (m, 1H), 8.12-7.34 (pseudotriplete), 8.045-7.789

(pseudotriplete,  $J_{\text{Pt-H}}=27.1\text{Hz}$ ), 7.764-7.641(m br, 1H), 7.642-7.578 (m, br, 1H), 7.57-7.48 (m, br, 1H), 7.46-7.38(m, 2H), 7.063-6.971(m, 1H), 6.945- 6.829 (m ,br, 1H), 6.784-6.697 (m, 2H).

#### 7.14.- Reactividad de $[\text{Pt}(\text{dippe})(\eta^2\text{-}(\text{C},\text{C})\text{C}_8\text{H}_{12})]$ (17) con $\text{SO}_2$ .

En un tubo de RMN con válvula J-Young dentro de la caja de guantes, se coloca  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\eta^1\text{-}(\text{C},\text{C})\text{C}_{12}\text{H}_8)]$  (0.039 g, 6.38 E-5 mol), el cual se disuelve en 0.7 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , posteriormente se adiciona 1 atmosfera de  $\text{SO}_2$ , mediante un enfriamiento del tubo de resonancia en un baño de  $\text{N}_2$  liquido, se evacua el argón contenido con vacío, se carga el tubo con el gas  $\text{SO}_2$ , con evacuaciones y carga de gas en tres ocasiones en la línea doble, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, la suspensión naranja se coloca a calentamiento controlado a  $120^\circ$  y  $160^\circ\text{C}$  durante una semana de reacción, el monitoreo por RMN de la mezcla no mostró ningún avance en la reacción, en la búsqueda de conocer la reactividad de este complejo con  $\text{SO}_2$ .

Un experimento adicional implica el uso de un reactor de acero inoxidable Parr® de 25 ml, dentro de la caja de guantes, se colocaron  $[\text{Pt}(\text{dippe})(\eta^1\text{-}(\text{C},\text{C})\text{C}_{12}\text{H}_8)]$  (0.100 g, 6.38 E-5 mol), se disolvió en una mezcla de 10 ml de tolueno/3 ml de THF, afuera de la caja el reactor es cargado con 20 Psi de  $\text{SO}_2$ , una vez cargado se coloca a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  durante 5 días de reacción, terminado el tiempo se evacua el  $\text{SO}_2$  en la campana extractora “**cuidado gas extremadamente toxico**”, el reactor se introduce nuevamente a la caja y se trasvasó el contenido del reactor a un Schlenk, al cual se le evaporó el disolvente y se secó durante 4h, el sólido resultante se disolvió en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para su análisis por RMN de fósforo, no observando cambios respecto al material de partida. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  63.319 (s,  $^1J_{\text{Pt-P}}=1676$  Hz).

La anterior síntesis muestra como este tipo de sistemas tiene una alta estabilidad, en el anexo 9.38. Se puede observar los espectros de resonancia de fosforo, en los cuales no se observa cambio alguno

inclusive al hacer reaccionar [(dippe)Pt( $\eta^1$ -((C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))] con SO<sub>2</sub> a 160°C durante 5 días, comparados con los espectros de los anexos (9.25 y 9.26).

#### **7.15. –Estudios de reactividad de las sulfonas frente al sistema Mg(0)/ ROH/ [Ni(dippe)H]<sub>2</sub>.**

Dentro de la caja de guantes se carga el reactor de acero inoxidable Parr® de 300ml, con el precursor catalítico [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.002g, 3.1E-6), el sustrato DBTO<sub>2</sub> (0.67g, 3.1 E-4), y magnesio metálico (0.044g, 1.86E-3), este último previamente lavado con HCl 10%, enjuagado con agua destilada y desgasificada, lavado de hexano/acetona secado durante 4h al alto vacío, los reactivos se agregan sólidos, se adicionan 30 ml del ROH como disolvente R=Me, Et, <sup>i</sup>Pr, se cierra el reactor y se instala con una carga de 225 psi de hidrógeno, la reacción es calentada a 120 °C durante 4 días, terminado este tiempo se desgasifica el reactor sobre una disolución de Pb(AcO)<sub>2</sub>, no observando la formación de precipitado negro que indique formación de PbS, una vez desgasificado se procede a su hidrólisis con HCl al 10%, se hacen extracciones con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3X 7 ml), las fracciones orgánicas se juntan y se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•anhidro, previo a su cuantificación por GC-MS.



# 8.- BIBLIOGRAFIA

- 
- 1 Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Chemistry and Engineering*; Wiley-VCH; Tokyo, 1999, p 2.
- 2 a) Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. & Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1577.  
b) Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Moshida, I.; *Adv Catal.* **1998**, 42, 345.
- 3 Sánchez-Delgado, R. A.; *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions.*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- 4 <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>, página principal **Instituto Mexicano del petróleo**, 8 diciembre 2009
- 5 a) Angelici, R. J.; Anderson, J. R.; Boudart, M. Eds.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*; Wiley & Sons, New York, 1994, p. 1433..  
b) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E.; *Hydrotreating Technology, Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, New York, NY, **1996**. Vol. 11
- 6 (a) Powe, N. A.; Kenneth, G.; Willis, K. G.; *Journal of Environmental Management* **2004**, 70, 119–128.  
(b) Brown, T. P., Rushton, L.; Muggleston, M. A.; Meechan, D. F.; *Journal of Public Health Medicine*, **2003**, Vol. 25, No. 4, pp. 369–371.  
(c) Künzli, N.; Kaiser, R. S.; Medina, S.; Studnicka, M.; Chanel, O.; Filliger, P.; Herry, M.; Horak, Jr F.; Puybonnieux-TeXier, V.; Quénel, P.; Schneider J.; Seethaler R.; Vergnaud J-C.; Sommer, H.; *THE LANCET*. **2000**, Vol 356 (2), 795.  
(d) <http://www.sbg.ac.at/ipk/avstudio/pierofun/mexico/air.htm>, página principal **Air Pollution in Mexico City**: 8 diciembre 2009;  
[http://www.idrc.ca/en/ev-29135-201-1-DO\\_TOPIC.html](http://www.idrc.ca/en/ev-29135-201-1-DO_TOPIC.html), página principal **Health an ecosystem an approach**, 8 diciembre 2009;
- E) Molina, T. L.; Molina, M. J.; *Air Quality in the México Megacity. An integrated assessment*. Springer-Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Netherlands. 1° edition, 2002, p 286.
- 7 U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). **European Union**, EU Directive 98/70/EC, **1998**.
- 8 Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* **1981**, 67, 430.
- 9 (a) Burns, A. W.; Layman, K. A.; Bale, D. H.; Bussell, M. E.; *Appl. Catal. A.* **2008**, 343, 68.  
(b) Korányi, T.; Vít, Z.; Nagy, J. B.; *Catal. Today* **2008**, 130, 80.  
(c) Oyama, S. T.; *J. Catal.* **2003**, 216, 343.
- 10 (a) Giraldo, S. A.; Centeno, A., *Catal. Today* **2008**, 133-135, 255.  
(b) Usman-Kubota, T.; Hiromitsu, I.; Okamoto, Y.; *J. Catal.* **2007**, 247, 78.  
(c) Ding, L.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ring, Z.; Chen, J.; *Appl. Catal. A.* **2006**, 301, 241.
- 11 (a) Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J.; *Appl. Catal. A.* **2007**, 319, 25.  
(b) Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal. A* **2004**, 262, 155.  
(c) Silva-Rodrigo, R.; Calderón-Salas, C.; Melo-Banda, J. A.; Domínguez, J. M.; Vázquez-Rodríguez, A. *Catal. Today* **2004**, 98, 123.
- 12 (a) Puello-Polo, E.; Brito, J. L.; *J. Molec. Catal. A* **2008**, 281, 85.  
(b) Escalona, N.; Ojeda, J.; Palacios, J. M.; Yates, M.; Fierro, J. L. G.; López-Agudo, A.; Gil-Llambias, F. J.; *Appl. Catal. A* **2007**, 319, 218.

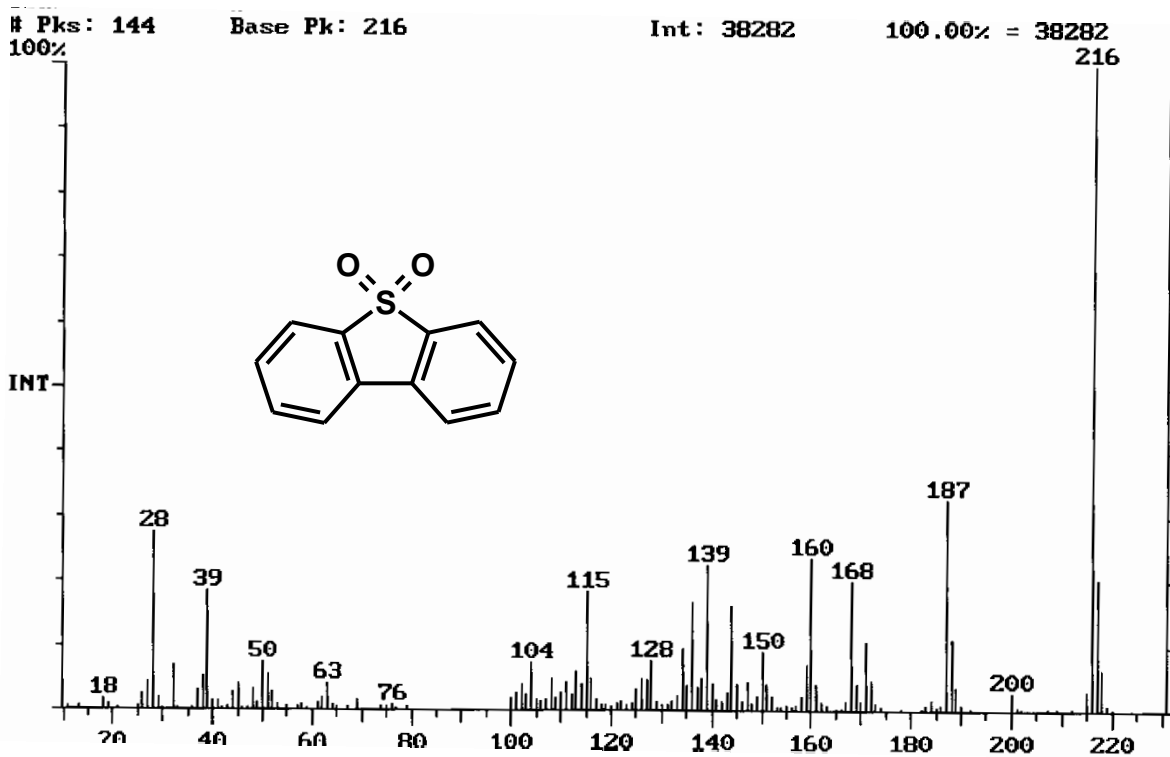
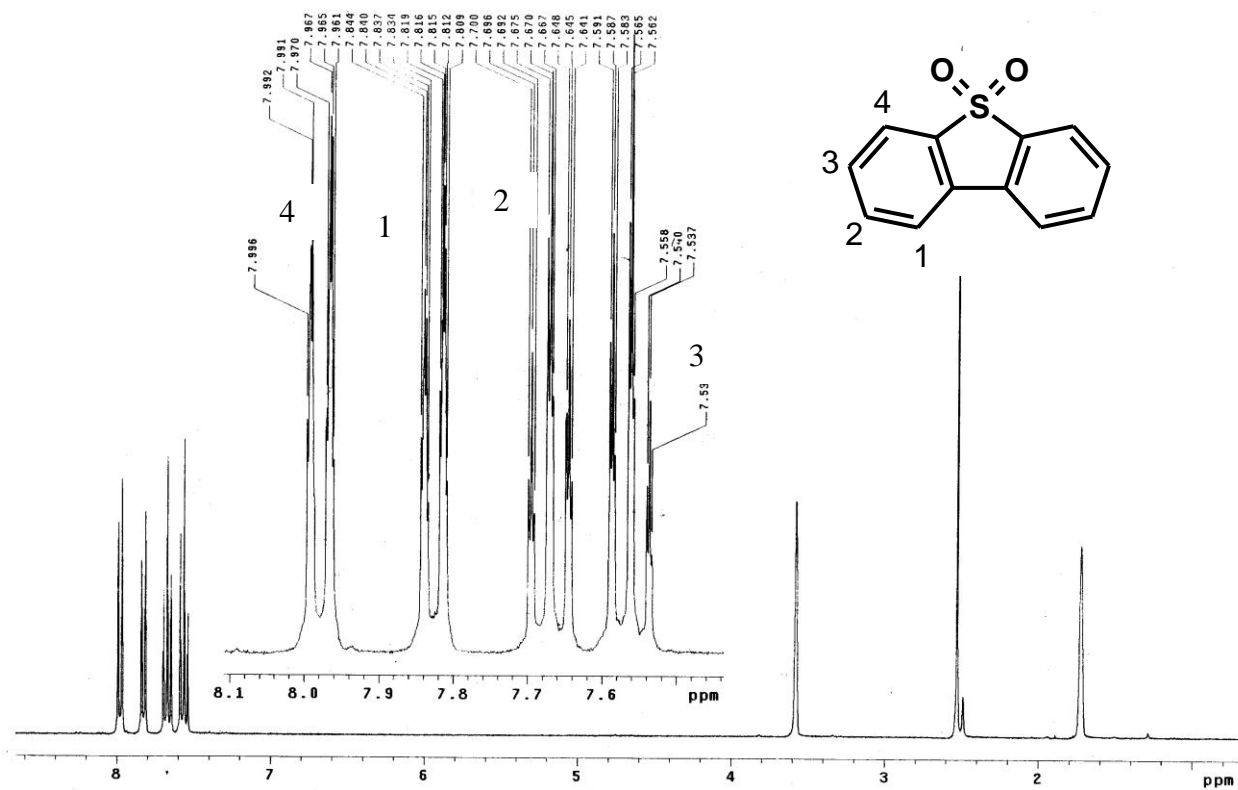
- (c) Kouzu, M.; Kuriki, Y.; Hamdy, F.; Sakanishi, K.; Sugimoto, Y.; Saito, I.; *Appl. Catal. A.* **2004**, 265, 61.
- 13 Collins, F. M.; Lucy, R. A.; Sharp, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **1997**, 117, 397.
- 14 Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero P.V.; (Texaco Inc.), *World Refining*, Annual meeting in March **2001**, NPRA: [WWW.unipure.corp.com/wrefine.pdf](http://WWW.unipure.corp.com/wrefine.pdf)
- 15 Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero, P. V.; (Texaco Inc.), presentation at AIChE 2002 Spring Meeting New Orleans, March, 13, **2002**:  
[WWW.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf](http://WWW.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf)
- 16 Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy & Fuels*; **2005**, 19(1), 28.
- 17 Yu, G.; Lu, S.; Chen, H.; Zhu, Z.; *Energy & Fuels.* **2005**, 19 (2), 447.
- 18 Sharipov, A. Kh.; Nigmatullin, V. R.; *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* **2005**, 41(3), 225.
- 19 García-Gutierrez, J.L.; Fuentes, G. A.; Hernández-Terán, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F.; *Applied Catalysis A: General.* **2006**, 305, 15.
- 20 Cheng, Shun-Sheng.; Yen, T. F., *Energy & Fuels.* **2008**, 22, 1400.
- 21 Dumont, V.; Oliviero, L.; Mauge, F.; Houalla, M.; *Catalysis Today.* **2008**, 130, 195–198.
- 22 Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Jin, C.; *Catalysis Today.* **2009**, 140, 192.
- 23 González-García, O.; Cedeño-Caero, L.; *Catalysis Today.* **2009**, 148, 42.
- 24 Skov, S. E.; Denys, C.; *Hydrocarbon Engineering.* **2007**, Mayo.
- 25 Anonimo. *Chemical Engineering Progress.* Apr **2006**, Vol.102, Iss.4; p. 12. [Desulfurization, the New-Fashioned Way.](http://findarticles.com/p/articles/mi_ga5350/is_ai_n21389919) [http://findarticles.com/p/articles/mi\\_ga5350/is\\_ai\\_n21389919](http://findarticles.com/p/articles/mi_ga5350/is_ai_n21389919)
- 26 Rauchfuss, T. B.; *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 259.
- 27 Chen, J.; Angelici, R. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 63, 206
- 28 Jones, W. D.; Chin, R. M.; *Organometallics.* **1992**, 11, 2698
- 29 a) Jones, W. D.; Chin, R. M., Ching, R. M., Roache J.H., Myers A. W.; *Polyhedron.* **1997**, 16, 3115.  
b) Jones, W. D.; Chin, R. M.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 311.
- 30 Kubas, G. J.; *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 182.
- 31 Kovalevsky, A. Y.; Bagley, K. A.; Coppens, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9241.
- 32 (a) Wang, H.; Prins, R.; *J. Catal.* **2008**, 258, 153.  
(b) Rabarihoela-Rakotovo, V.; Brunet, S.; Perot, G.; Diehl, F.; *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 34.  
(c) Rozanska, X.; Saintigny, X.; Van Santen, R. A.; Clémendot, S.; Hutschka, F.; *J. Catal.* **2002**, 208, 89.  
(d) Shafi, R.; Hutchings, G. J.; *Catal. Today* **2000**, 59, 423.  
(e) Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsøe, H.; *Appl. Catal. A.* **1999**, 189, 205.  
(f) Landau, M. V. *Catal. Today* **1999**, 36, 393.  
(g) Landau, M. V.; Berger, D.; Herskowitz, M. *J. Catal.* **1996**, 159, 236.  
(h) Michaud, P.; Lemberton, J. L.; and Pérot, G.; *Appl. Catal. A* **1998**, 169, 343.  
(i) Meille, V.; Schulz, E.; Lemaire, M.; and Vrinat, M.; *J. Catal.* **1997**, 170, 29.
- 33 Sanchez-Delgado R. A.; Rosales M; *Coord. Chem Rev.*; **2000**, 196, 249.

- 34 a) Baralt, E.; Smith, S. J.; Hurwitz, I.; Horváth, I. T.; Fish, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, 114, 5187.  
b) Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sánchez-Delgado, R. A.; Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F.; *Organometallics* **1997**, 16, 2465.
- 35 Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, 125, 2064.
- 36 Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *Organometallics*. **2005**, 24, 2168.
- 37 Picazo, G.; Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J.; *Organometallics*. **2003**, 22, 4734.
- 38 Ann, E.; Ogilvy, M.; Draganjac, T. B.; Rauchfuss, S.; Wilson, R.; *Organometallics*. **1988**, 7, 1171.
- 39 Arce, J. A.; Karam, A.; De Sanctis, Y.; Capparelli, M. V.; Deeming, A. J.; *Inorganica Chimica Acta*. **1999**, 285, 277.
- 40 Chehata, A.; Oviedo, A.; Arévalo, A.; Bernés, S.; García, J. J.; *Organometallics*. **2003**, 22, 1585.
- 41 Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1108.
- 42 Chehata A., Arevalo A., Capella S., García J. J., Del Rio F. *Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*. 6th Puebla, Mex. **1997**, 431.
- 43 a) Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855.  
b) Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics*. **1998**, 17, 3411.
- 44 a) Vicic, D. A.; Jones, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4070.  
b) Vicic, D. A.; Jones, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7606.
- 45 a) García, J. J.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12200.  
b) García, J. J.; Mann, B. E.; Adam, H.; Balley, N. A.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179.
- 46 Iretskii, A.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M.; *Catal. Lett.* **1998**, 51, 129.
- 47 Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M.; *Organometallics* **1999**, 18, 1680.
- 48 Yu, K.; Li, H.; Watson, E. J.; Virkailis, K. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A.; *Organometallics* **2001**, 20, 3550.
- 49 Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I.; *J. Org. Chem.*; **1983**, 48, 2963.
- 50 Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; Garcia-Gutierrez, P.; Acosta-Ramirez, A.; García, J. J.; *Organometallics*. **2004**, 23, 4534.
- 51 Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J.; *Organometallics*. **2007**, 26, 2228-2233
- 52 Torres-Nieto J., Brennessel W. W., Jones W. D., García J. J., *J. Am. Chem. Soc.*; 131, **2009**, 4120.
- 53 Chow, Y. L.; Fossey, J.; Perry, R. A.; *J. Chem. Soc; Chem. Com.* **1972**, 501.
- 54 Eekhof, J. H.; Hogeveen, H.; Kellogg, R. M.; *J. Chem. Soc; Chem. Comm.* **1976**, 657.
- 55 Becker, S.; Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubère, P.; *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4848.
- 56 Kuehm-Caubère C., Guilmart A., Adach-Becker S., Fort Y., Caubère.; *Tetrahedron Letters.*; 39, **1998**, 8987.
- 57 Dikarev, E. V.; Becker, R. Y.; Block, E.; Shan, Z.; Haltiwanger, C.; Petrukhina, M. A.; *Inorganic Chemistry*. **2003**, 42(22), 7098.
- 58 O'Connor, J. M.; Brunker, K. D.; Rheingold, A. L.; Zakharov, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4180.

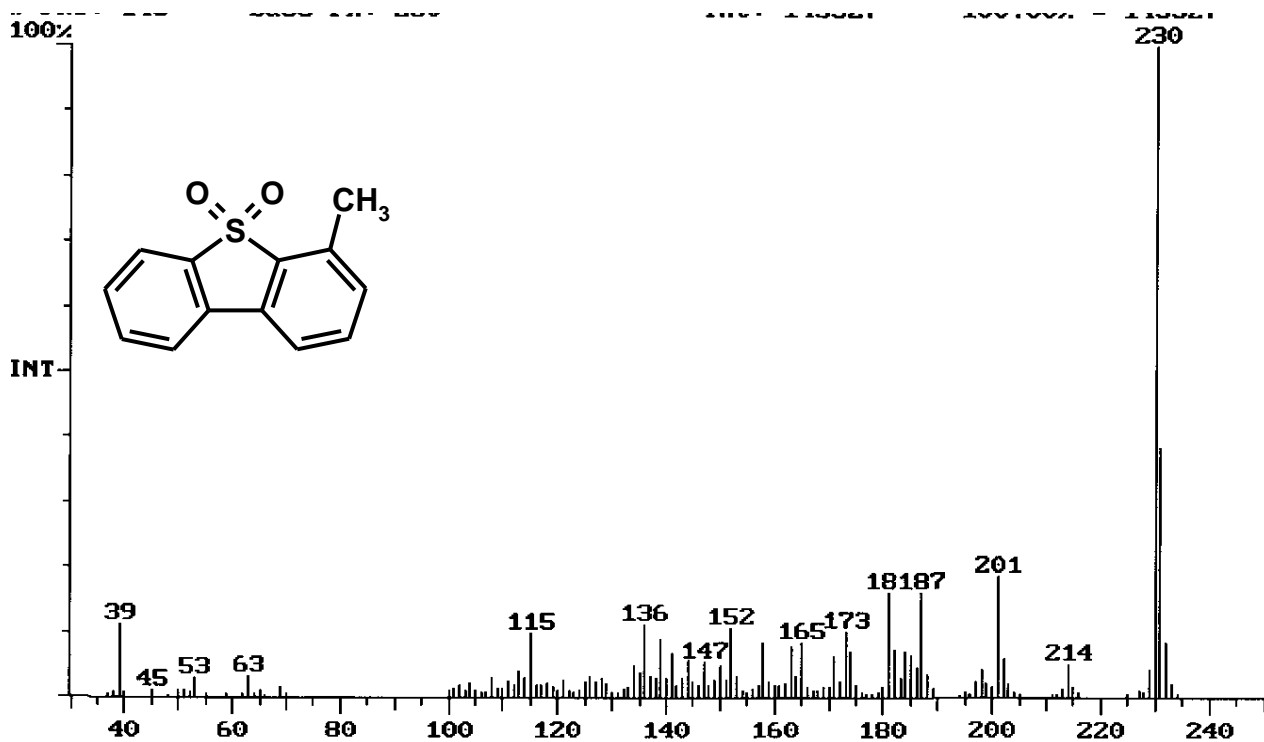
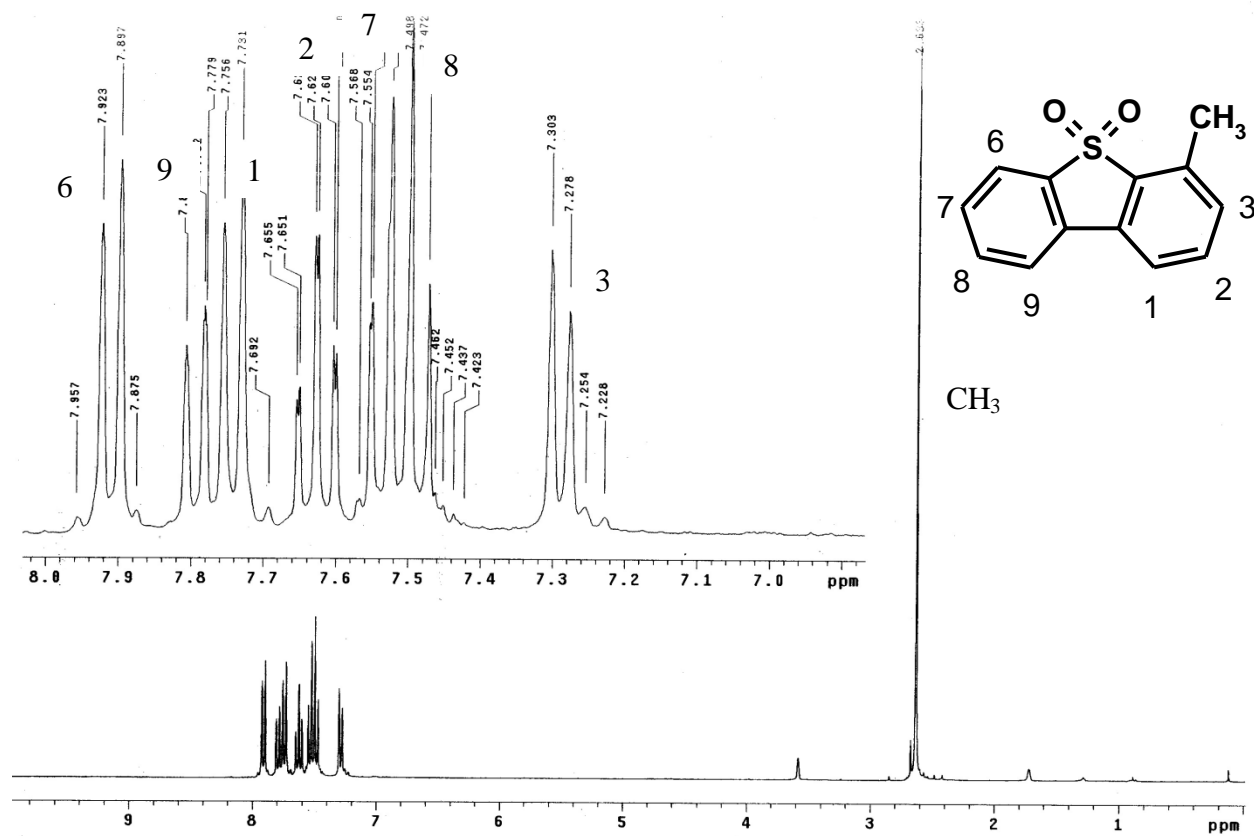
- 59 Oviedo Fotino José Alberto. Tesis de maestría. "Reactividad de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  con sulfonas de dibenzotiofeno y sus derivados metilados" **2007**.
- 60 Stone, F. G. A.; West, R.; Wojcicki, A.; Eds.; *Advances in Organometallic Chemistry* V. 12, 1974, Academic Press, EUA, p 33.
- 61 a) Sir-Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; Mc Cleverty, J. A. eds; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Vol 2, Ligands, Pergamon Press, Great Britain. **1987**, 637.  
b) Ryan, R. R.; Kubas, G. J.; Moody, D. C.; Eller, R. G.; *Estruct. Bonding*, (Berlin). **1981**, 46, 47.  
c) Hofman, W.; Werner, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1014.
- 62 a) Greenwood, N. N.; Eds; *Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol 9. Specialist periodical report, Royal Society of Chemistry, 1986, John Wright and Sons, LTD. Great Britain.  
b) Lorenz, I. P.; Linder, E.; Reuther, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 256.
- 63 a) Greenwood, N. N.; Eds; *Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol 9. Specialist periodical report, Royal Society of Chemistry, 1986, John Wright and Sons, LTD. Great Britain.  
b) Kunze, U.; Koola, J. D.; *Naturforsch.*; **1975**, 30b, 91.
- 64 a) Sir-Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; Mc Cleverty, J. A.; Eds.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Vol 6, Pergamon Press, Great Britain. **1982**, 78.  
b) Mealli, C.; Peruzzini, M.; Stoppioni, P.; *J. Organometal. Chem.* **1980**, 192, 437.
- 65 a) Stone, F. G. A.; West, R.; Wojcicki, A.; Eds.; *Advances in Organometallic Chemistry* V. 12, 1974, Academic Press, EUA, p 35.  
b) Faraone, F.; Silvestro, L.; Sergi, S.; Pietropaolo, R.; *J. Organometal. Chem.* **1972**, 34, C55.
- 66 Diversi P., Ingrosso G., Lucherini., Murtas S., *J. Chem. Soc. Dalton.* **1980**, 1633.
- 67 Klinger, R. J.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2147.
- 68 Morton, M. S.; Lachicotte, R. J.; Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics.* **1999**, 18, 227.
- 69 Moody, D.; Ryan, R. R., *Inorganic Chemistry.* **1976**, 15, No 8, 1823.
- 70 Ritchey, J. M.; Moody, D. C.; Ryan, R. R.; *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 2276.
- 71 Bott, S. G.; Hallam, M. F.; Ezomo, O. J.; Mingos, M. P.; Williams, I. D.; *Journal of Chemical Society; Dalton Transactions.* **1988**, 1461.
- 72 Ros, R.; Tassan, A., Laurency, G.; Roulet, R.; *Inorganica Chimica Acta.* **2000**, 303, 94.
- 73 Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Frey, U.; Elers, A. W.; Baerends, E. J.; Merbach, A. E.; Van Koten, G.; *Inorganic Chemistry.* **2001**, 40, 850.
- 74 Furukawa, N.; Ogawa, S.; Matsumura, K.; Shibutani, T.; Fujihara, H.; *Chem. Lett.* **1990**, 979.
- 75 Furukawa, N.; Ogawa, S.; Matsumura, K.; Shibutani, T.; Fujihara, H.; *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6341.
- 76 a) Trost, B. M.; La Rochelle, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6077.  
b) Trost, B. M.; Atkins, R. C.; Hoffman, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1285.
- 77 Furukawa, N.; Sato, S.; *Organosulfur Chemistry I.* Springer-Verlag. Berlin. **1999**. Chap. 2. 90-129.

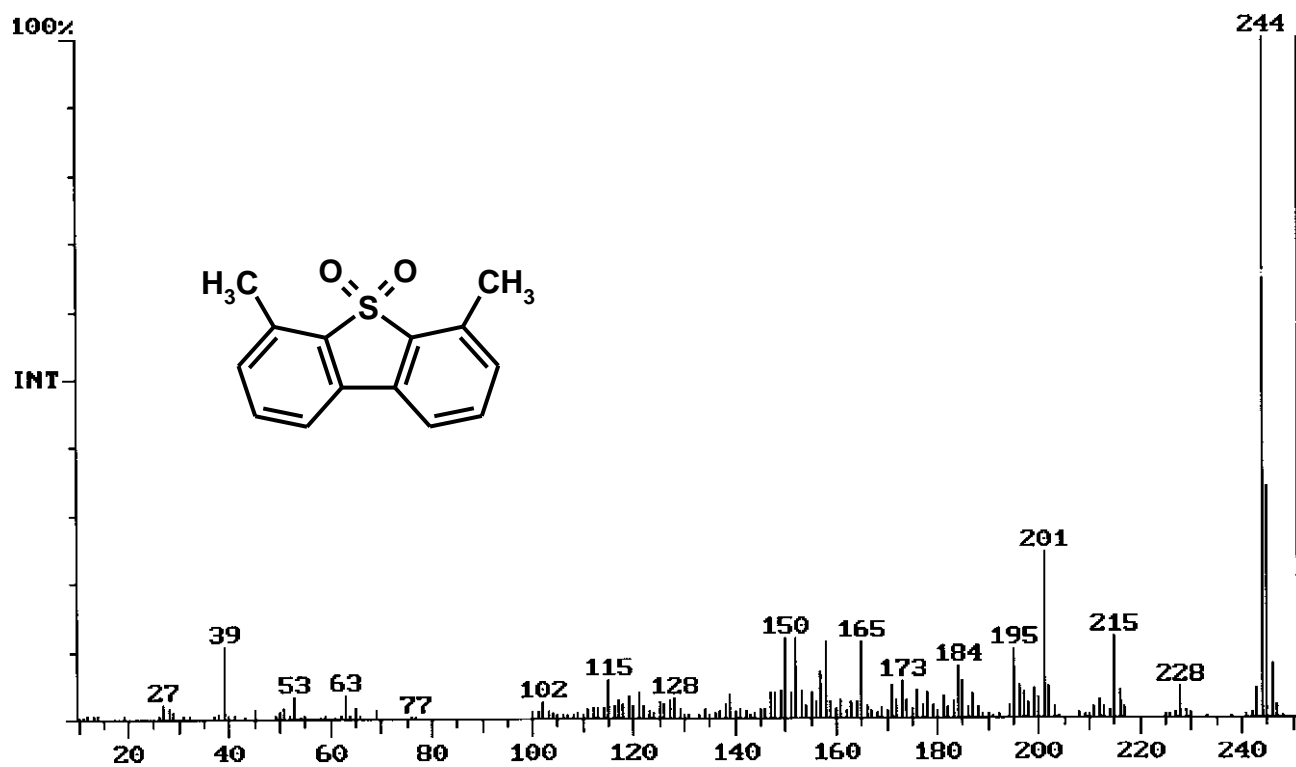
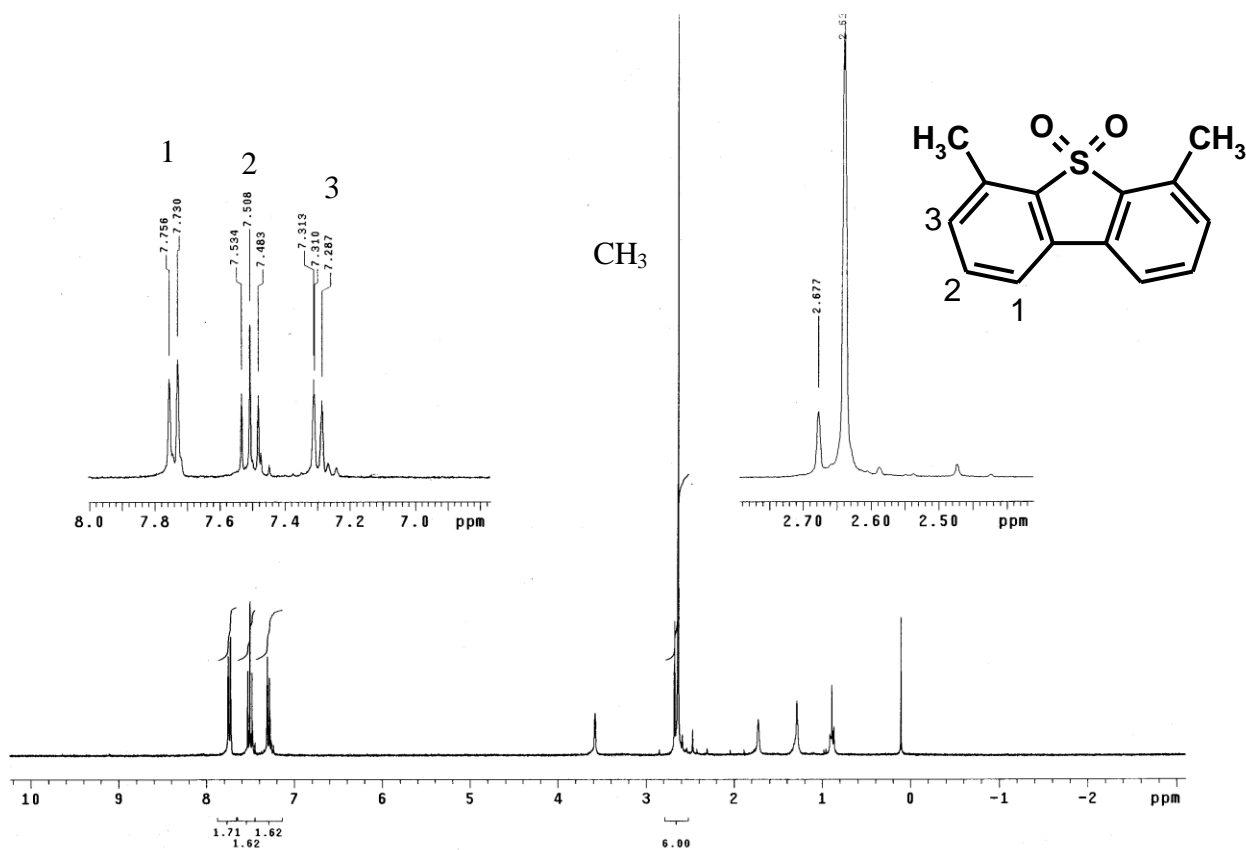
- 
- 78 Khurana, J. M.; Sharma, V.; Chacko, S. A.; *Tetrahedron* **2007**, (63), 966.
- 79 Bach, I.; Goddard, R.; Kopske, C.; Seevogel, K.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **1999**, 18, 10
- 80 Ateşin, T. A.; Oster, S. S.; Skugrud, K.; Jones, W. D.; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2798.
- 81 Uddin, J.; Morales, M. C.; Maynard, J. H.; Landis, C. R.; *Organometallics*, **2006**, 25, 5566.
- 82 Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Murtas, S.; *J. Chem Soc. Dalton*, **1980**, 1633.
- 83 Klinger, R. J.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2147.
- 84 Stone, F. G. A.; West, R.; Wojcicki, A.; Eds.; *Advances in Organometallic Chemistry V. 12*, 1974, Academic Press, EUA, p 32
- 85 *Advances in Organometallic Chemistry V. 112*, p 327
- 86 Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D.; *Organometallics* **1998**, 17, 4784.
- 87 Churchill, M. R.; Kalra, K. L.; *Inorg. Chem.* **1973**, vol 12 , No. 7, 1650.
- 88 Moody, D.C.; Ryan, R. R.; *Inorganic Chemistry.* **1977**, vol 16 , No. 5, 1052.
- 89 Kubas, G. J.; Jarvinen, G. D.; Ryan, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1883.
- 90 Cordes, A. W.; Askew, E. F.; Tyler, D. R.; Koenig, T. W.; *Acta Cryst.* **1991**. C47, 643-645
- 91 Abel, E. W.; Evans, D. G.; Koe, J. R.; Hursthouse, M. B.; Mazid, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1697.
- 92 Capdevila, M.; Clegg, W.; Gonzalez-Duarte, P.; Jarid, A.; Lledós, A.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 490.
- 93 García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547.
- 94 Süss-Fink, G.; Soulié, Jean- Marc.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Sasaki, Y.; *Organometallics* **1996**, 15, 3416.
- 95 Iglesias, A. L.; García, J. J.; *J. Molec. Catal. A. Chem.* **2009**, (298), 51–59.
- 96 a) Gerdil, R.; Lucken, E. A. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 20, 213.  
b) Gilman, H.; Wilder, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 22, 523.
- 97 Cloke, N.; Geoffrey, C.; Gibson, C.; Vernon, Green. M. L. H.; *J Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2227.
- 98 Jonas, K.; Wilke, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 312.
- 99 Sanger, A. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 20, 1449.
- 100 Schwartz, D. J.; Andersen, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4014.
- 101 Parshall, G. W.; *Inorganic Synthesis* **1970**, vol 12, 26.
- 102 Crestani, M. G.; Muñoz-Hernandez. M. A.; Arévalo, A.; Acosta-Ramirez, A.; García, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 51, 18066.

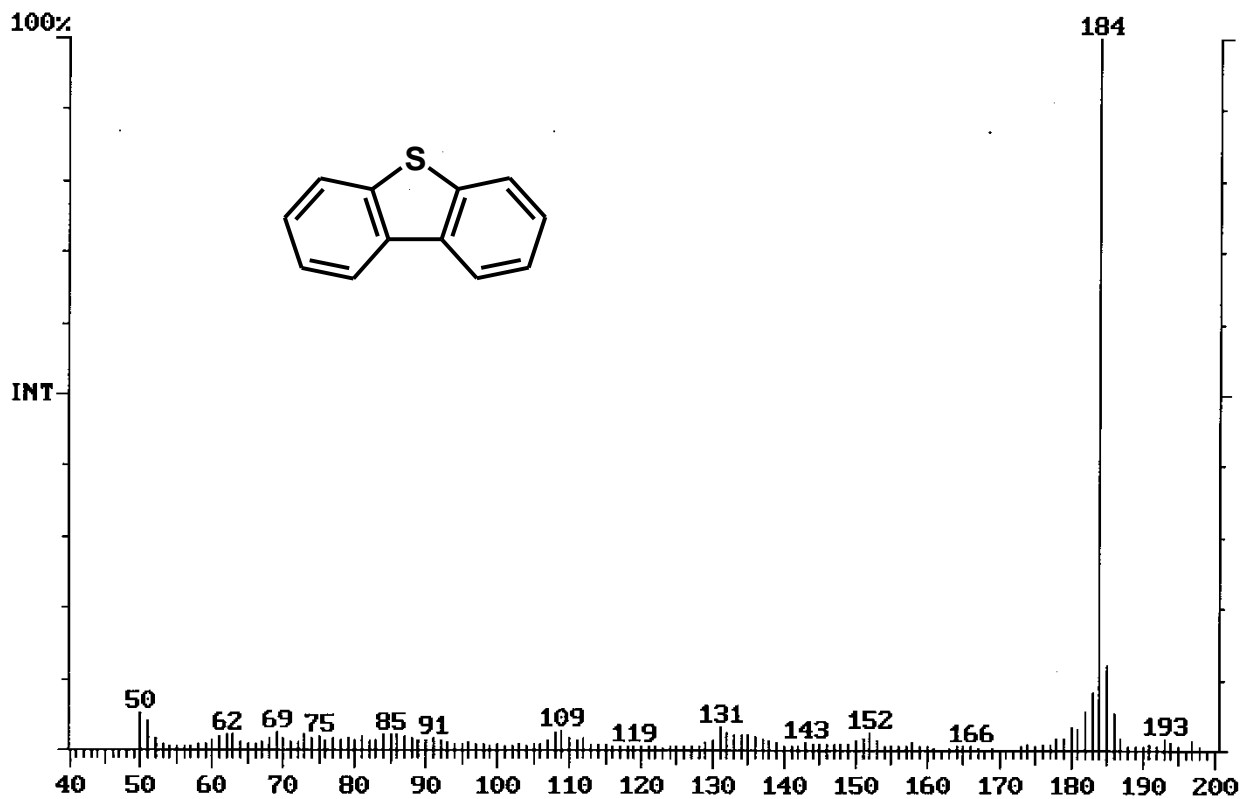
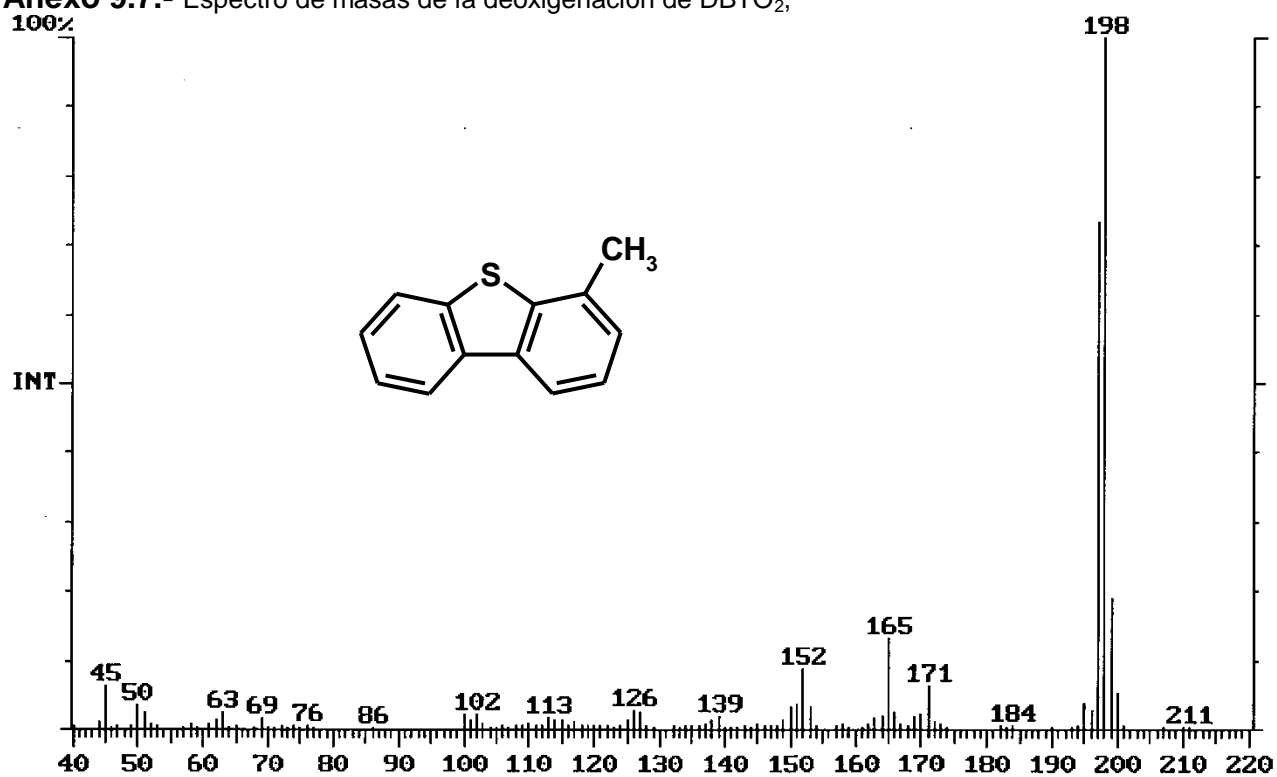
# **9.- ANEXOS ESPECTROSCÓPICOS.**

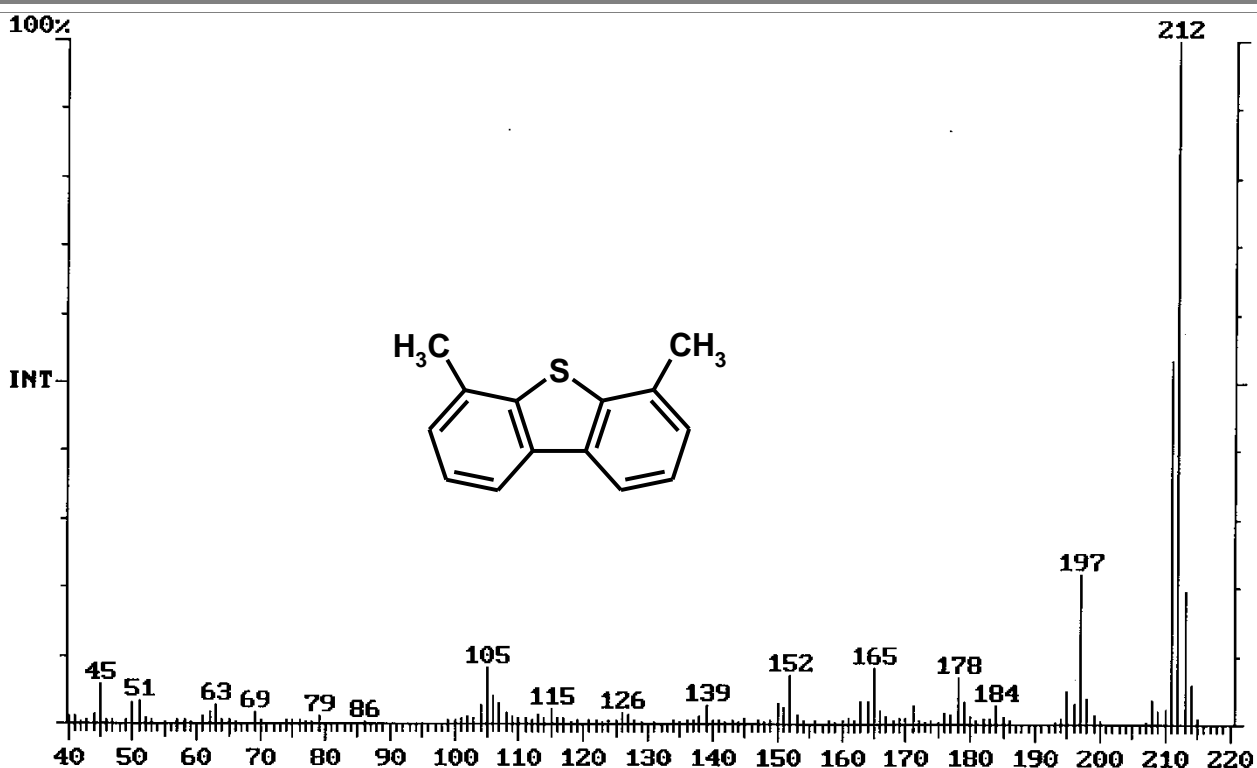
Anexo 9.1.- Espectro de masas de DBTO<sub>2</sub>.Anexo 9.2.- Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) de DBTO<sub>2</sub>.



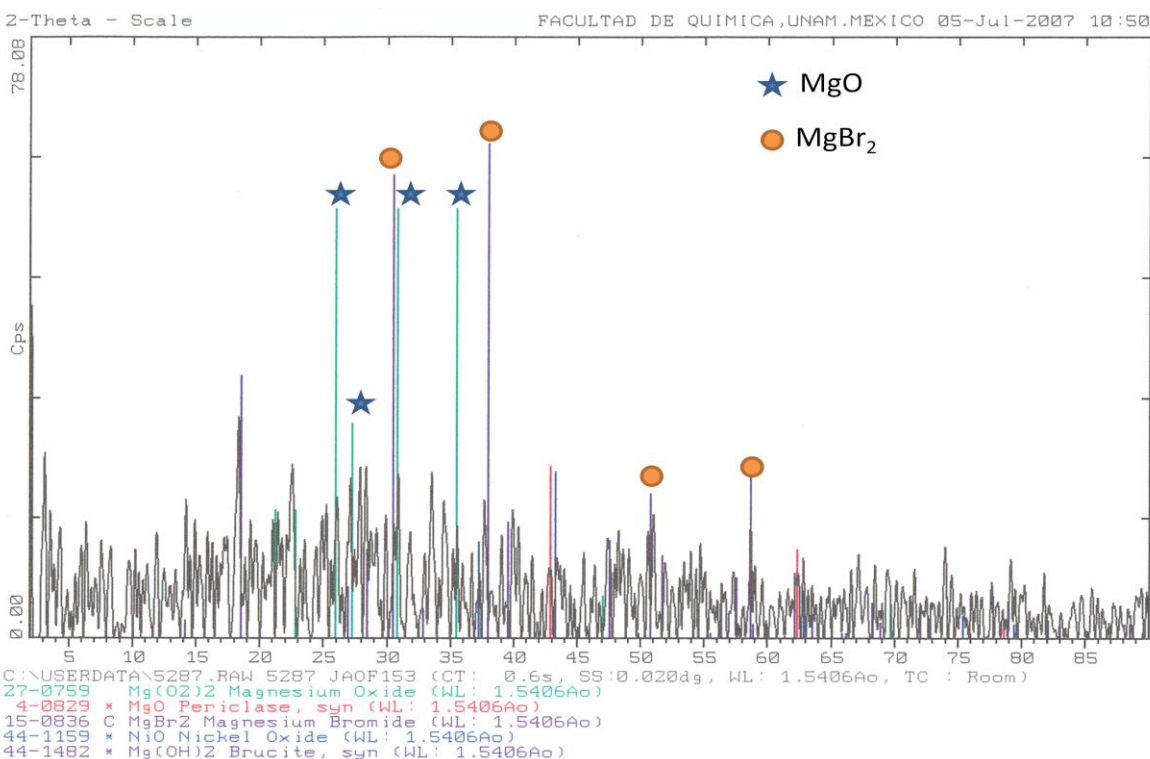
Anexo 9.3.- Espectro de masas de 4-MeDBTO<sub>2</sub>Anexo 9.4.- Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>) de 4-MeDBTO<sub>2</sub>.

Anexo 9.5.- Espectro de masas de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>.Anexo 9.6.- Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>) de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>

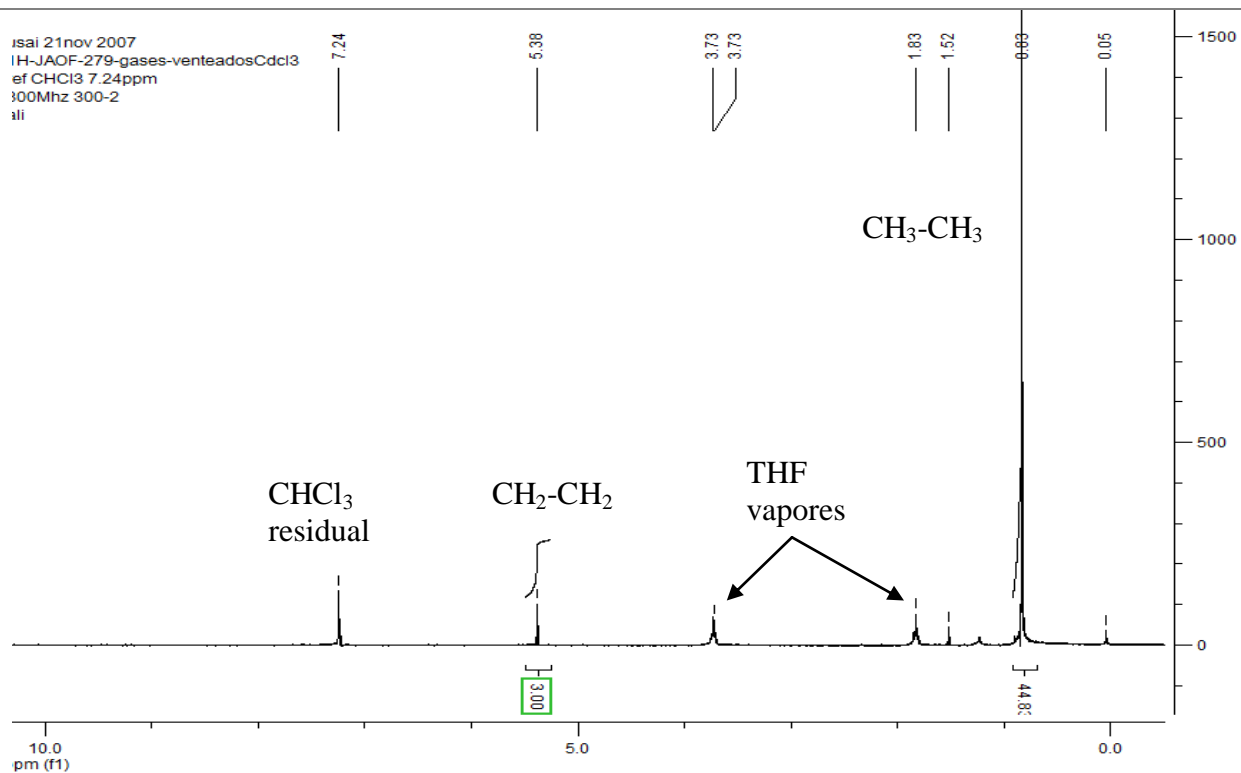
Anexo 9.7.- Espectro de masas de la deoxigenación de DBTO<sub>2</sub>.Anexo 9.8.- Espectro de masas de la deoxigenación de 4-MeDBTO<sub>2</sub>.



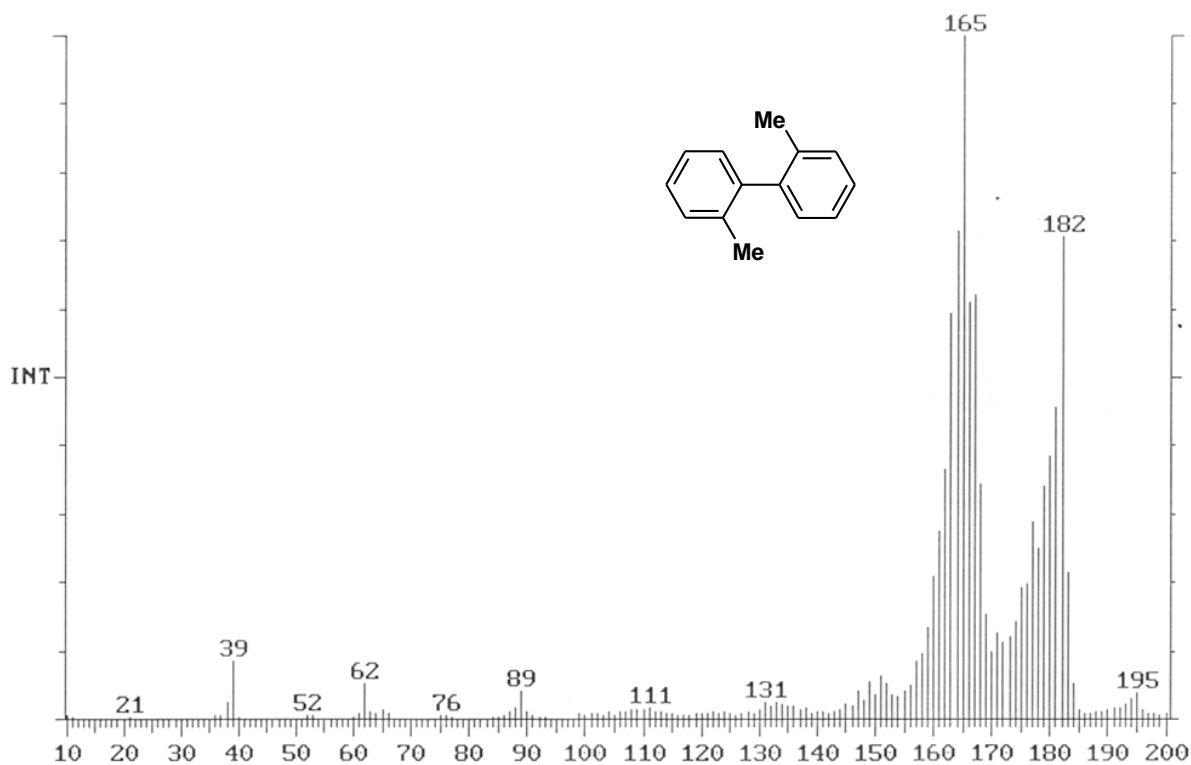
**Anexo 9.9.-** Espectro de masas de la deoxigenación de 4-MeDBTO<sub>2</sub>.



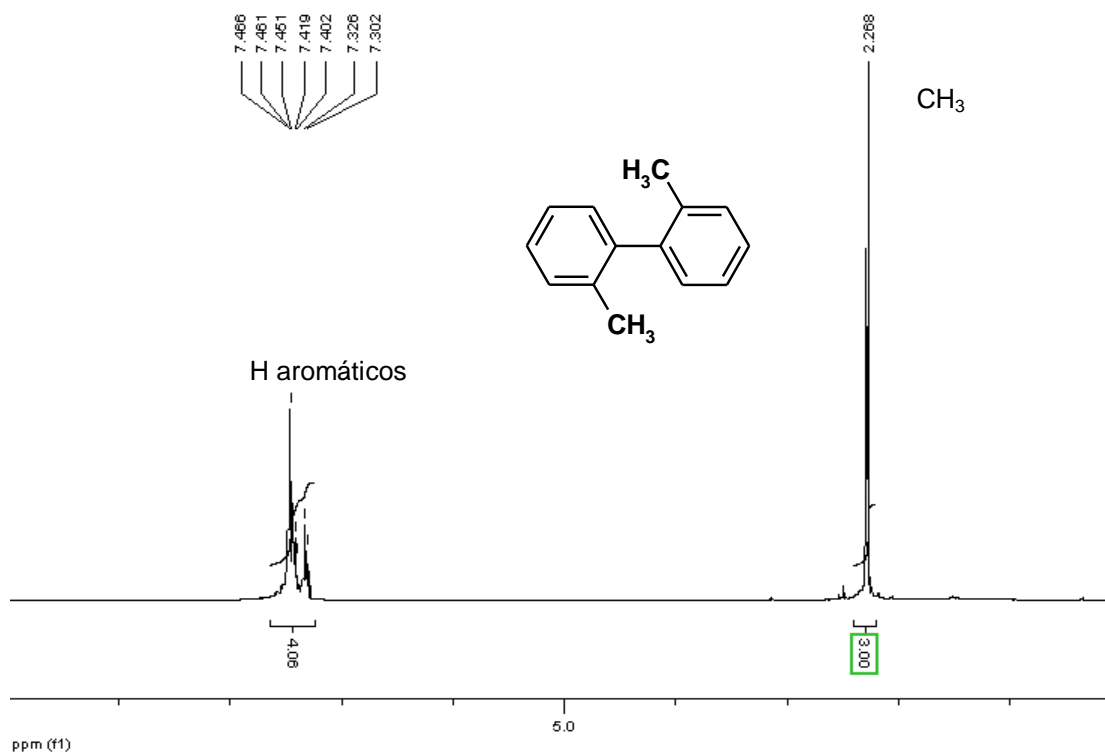
**Anexo 9.10.-** Difractograma de R<sub>X</sub> de polvos del subproducto de deoxigenación de DBTO<sub>2</sub> con MeMgBr para producir MgO y MgBr<sub>2</sub>.



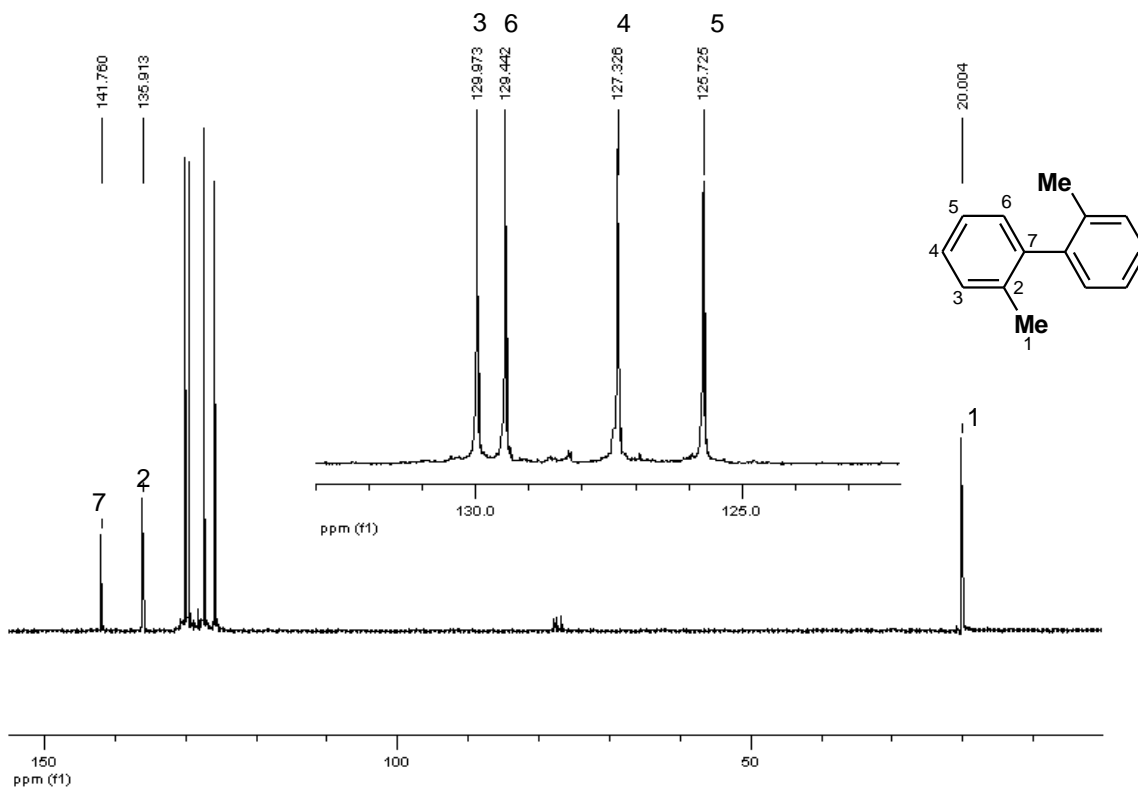
**Anexo 9.11.-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los gases de reacción de  $\text{DBTO}_2$  con  $\text{MeMgBr}$ , producción mayoritaria de etano.



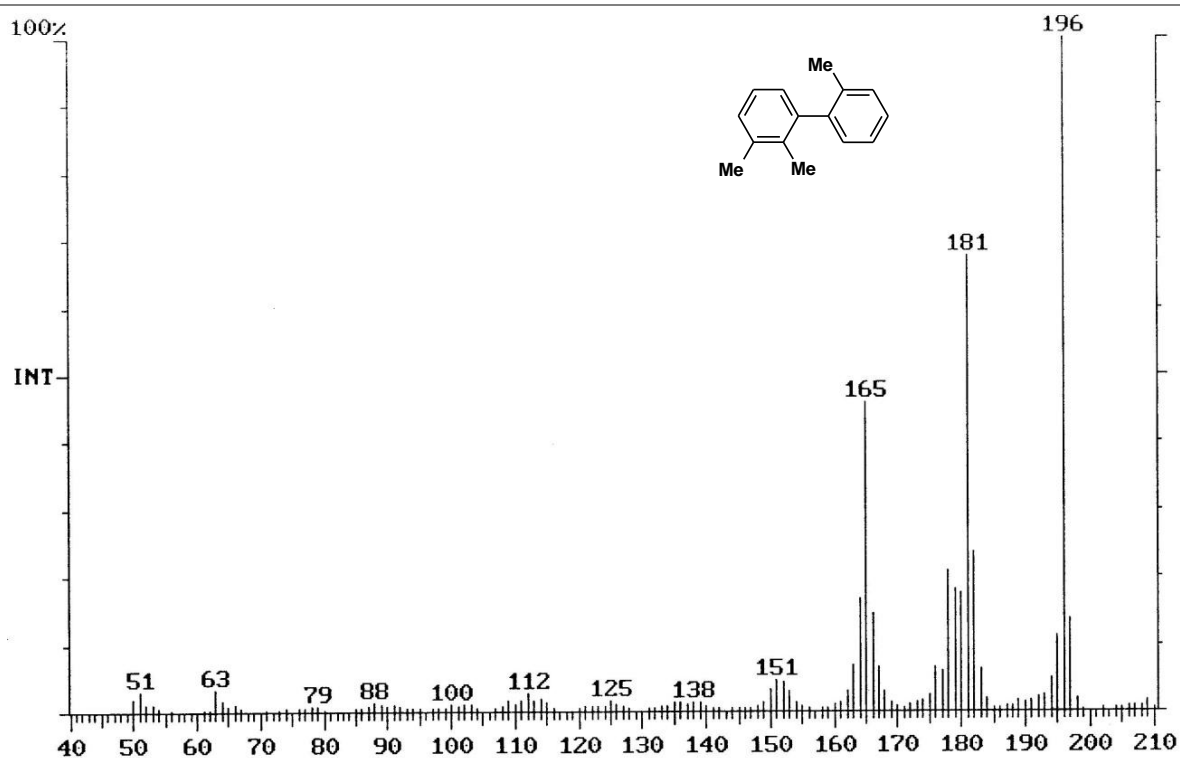
**Anexo 9.12.-** Espectro de masas del 2,2-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de  $\text{DBTO}_2$  utilizando  $\text{MeMgBr}$  como nucleófilo.



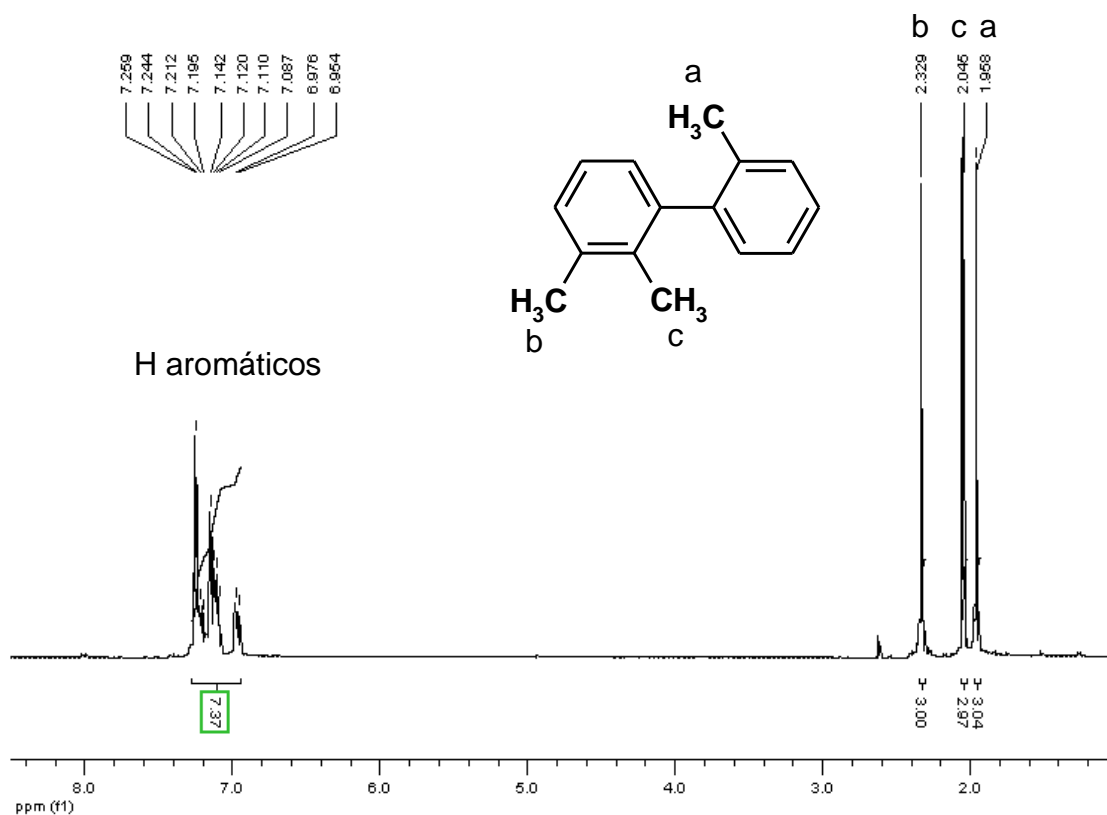
**Anexo 9.13.-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2'-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de  $\text{DBTO}_2$ .



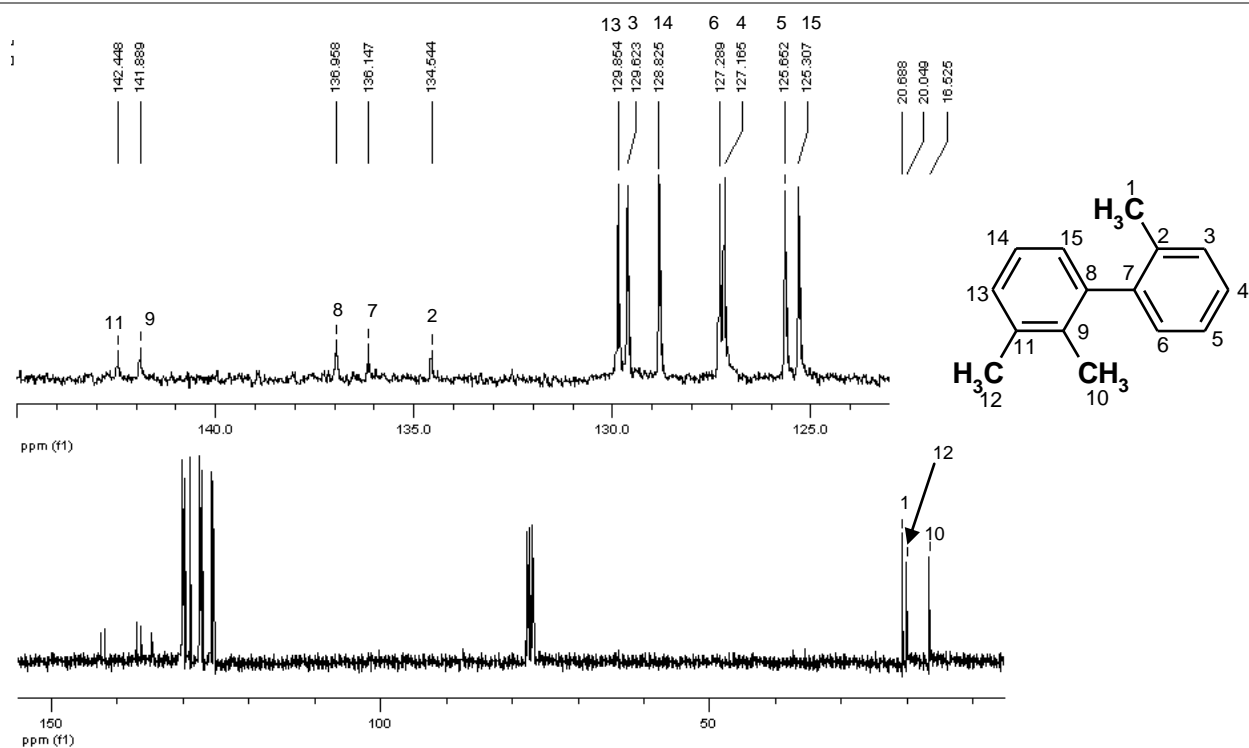
**Anexo 9.14.-** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2'-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de  $\text{DBTO}_2$ .



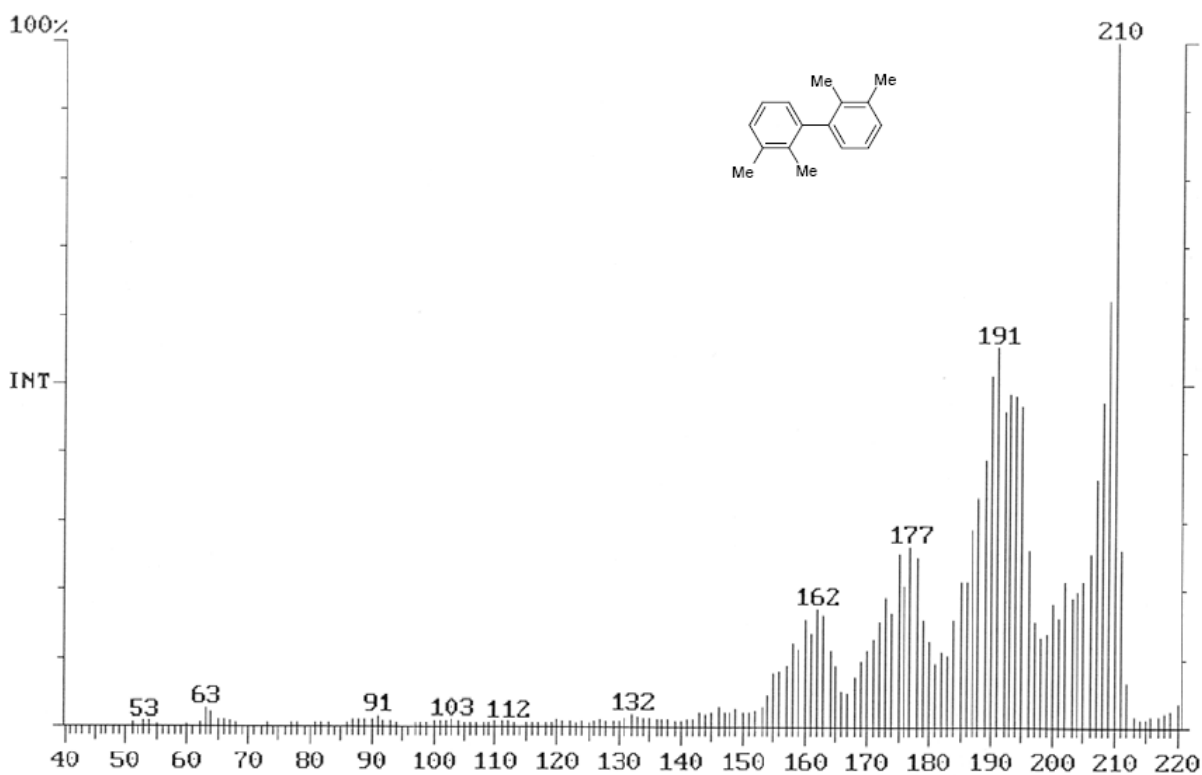
**Anexo 9.15.-** Espectro de masas de 2,2',3-trimetilbifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de 4-MeDBTO<sub>2</sub>.



**Anexo 9.16.-** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 2,2',3-trimetil bifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de 4-MeDBTO<sub>2</sub>

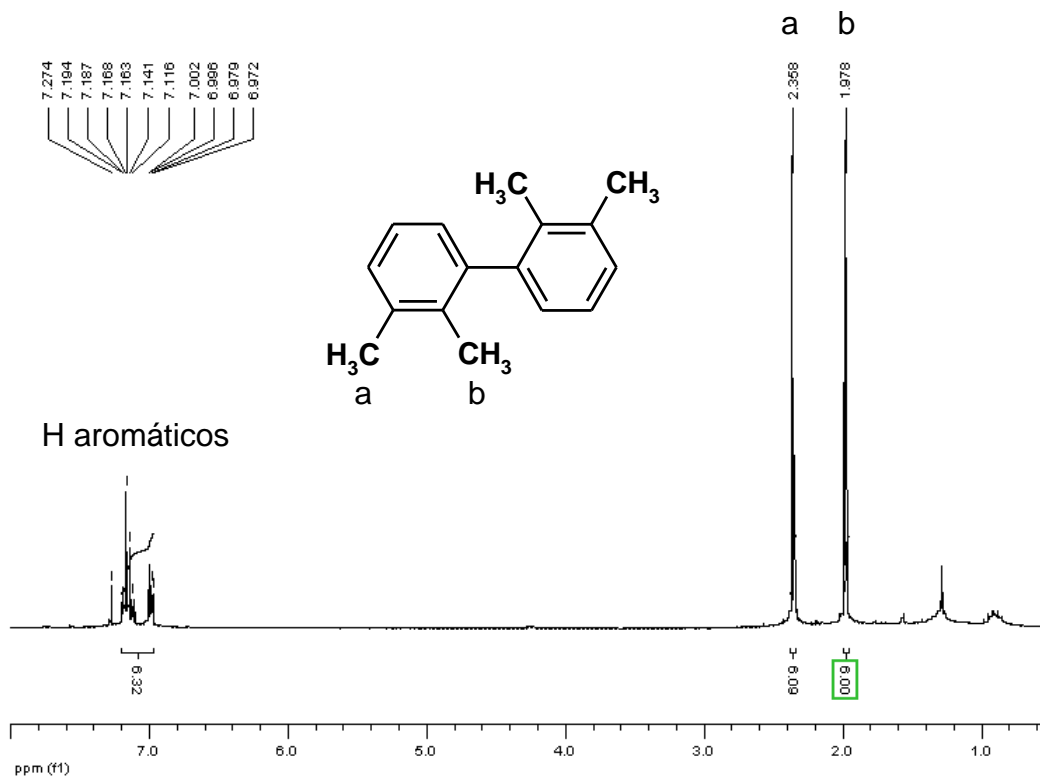


**Anexo 9.17.-** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2',3-trimetilbifenilo obtenido en las reacciones de deoxidesulfuración de 4-MeDBTO<sub>2</sub>

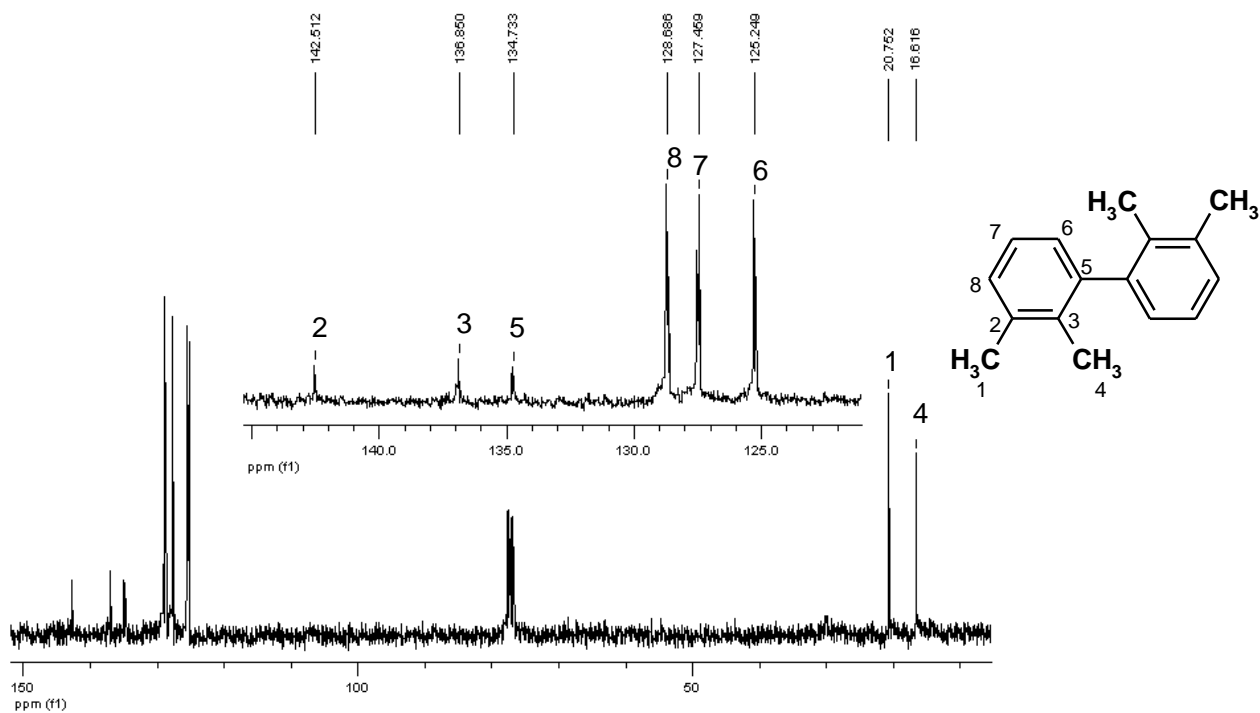


**Anexo 9.18.-** Espectro de masas de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la deoxidesulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> utilizando MeMgBr como nucleófilo.

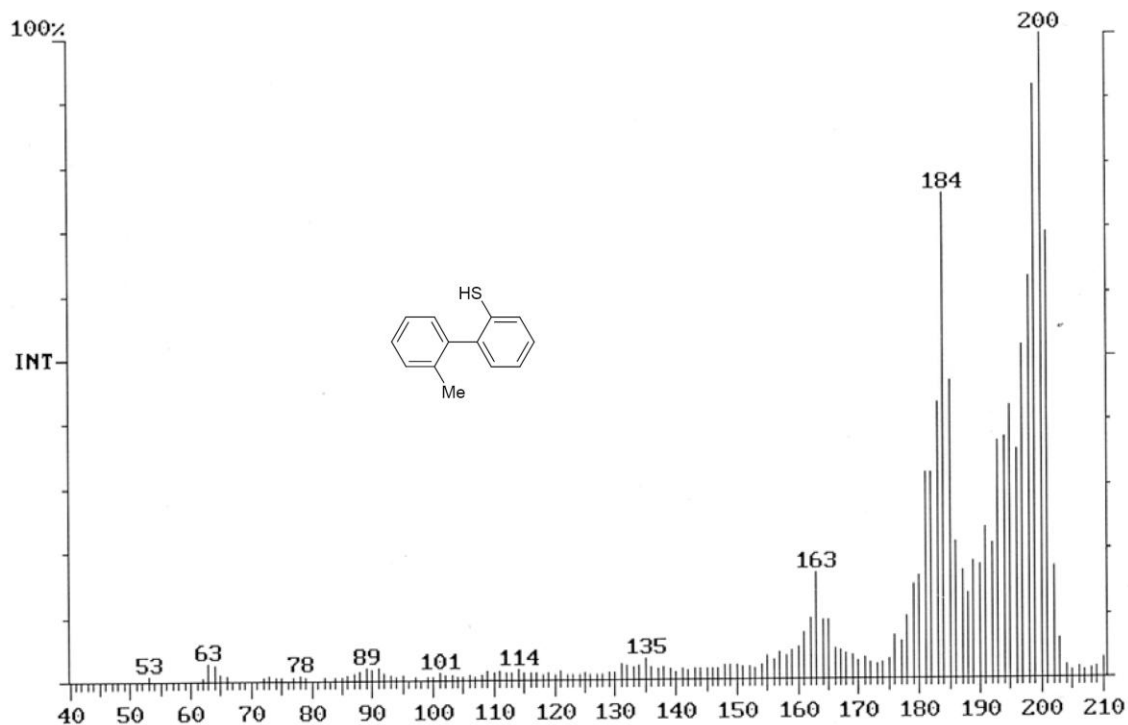




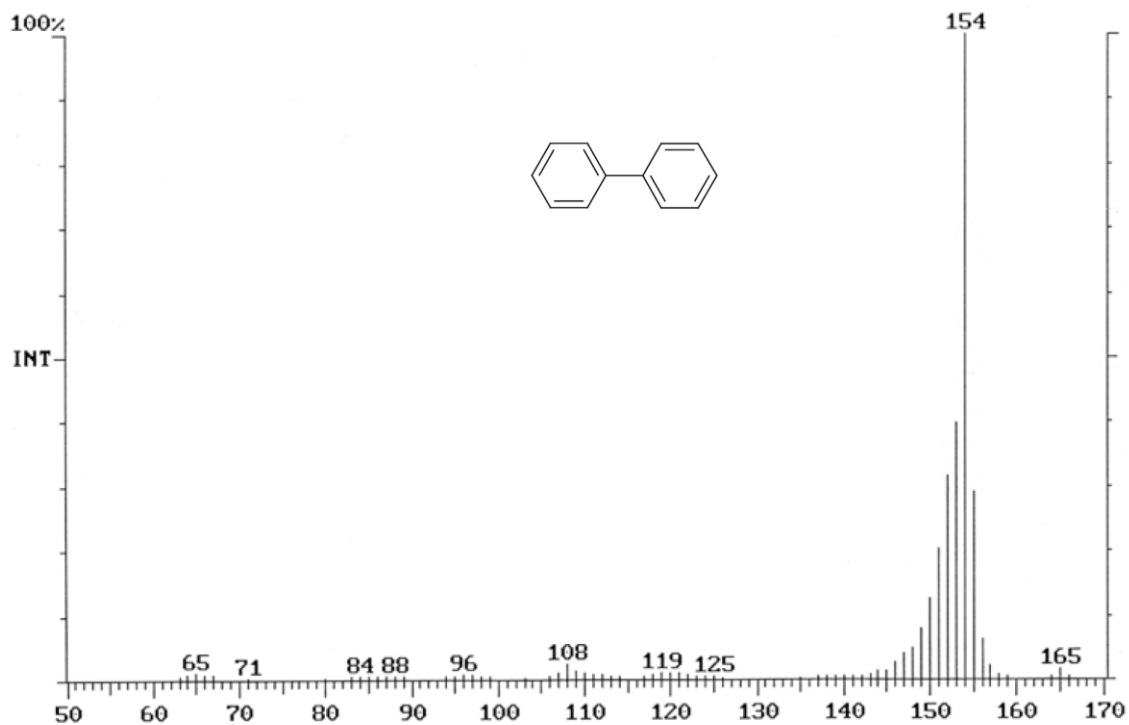
**Anexo 9.19.-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la deoxidesulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> utilizando MeMgBr como nucleófilo.



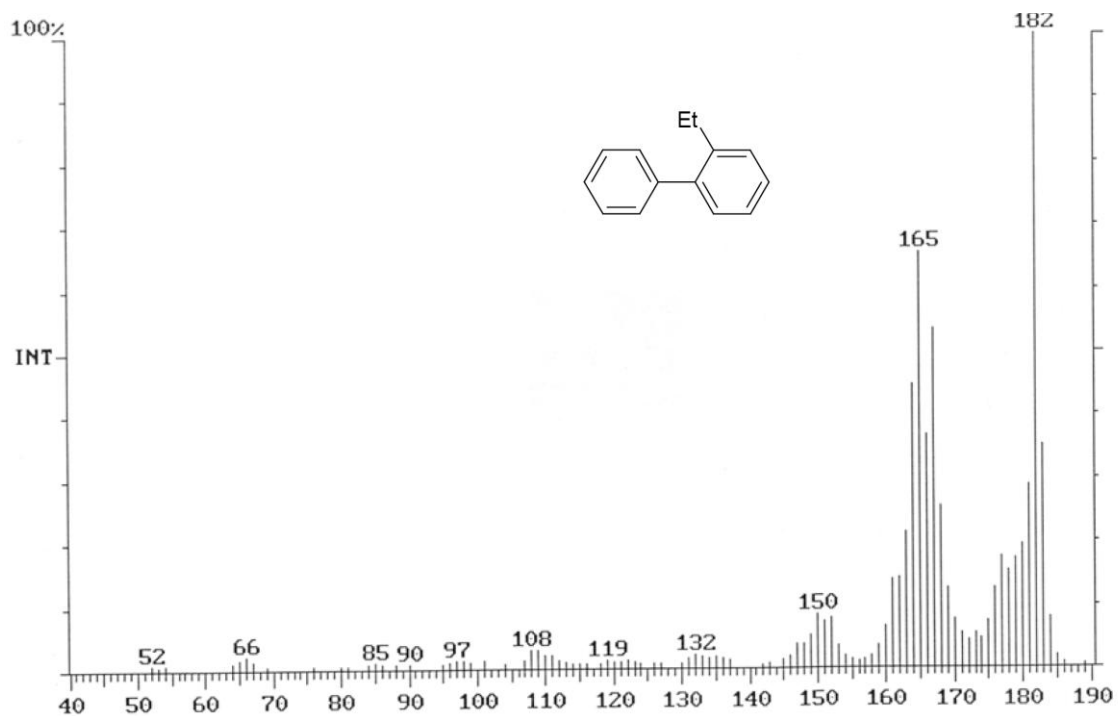
**Anexo 9.20.-** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la deoxidesulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> utilizando MeMgBr como nucleófilo.



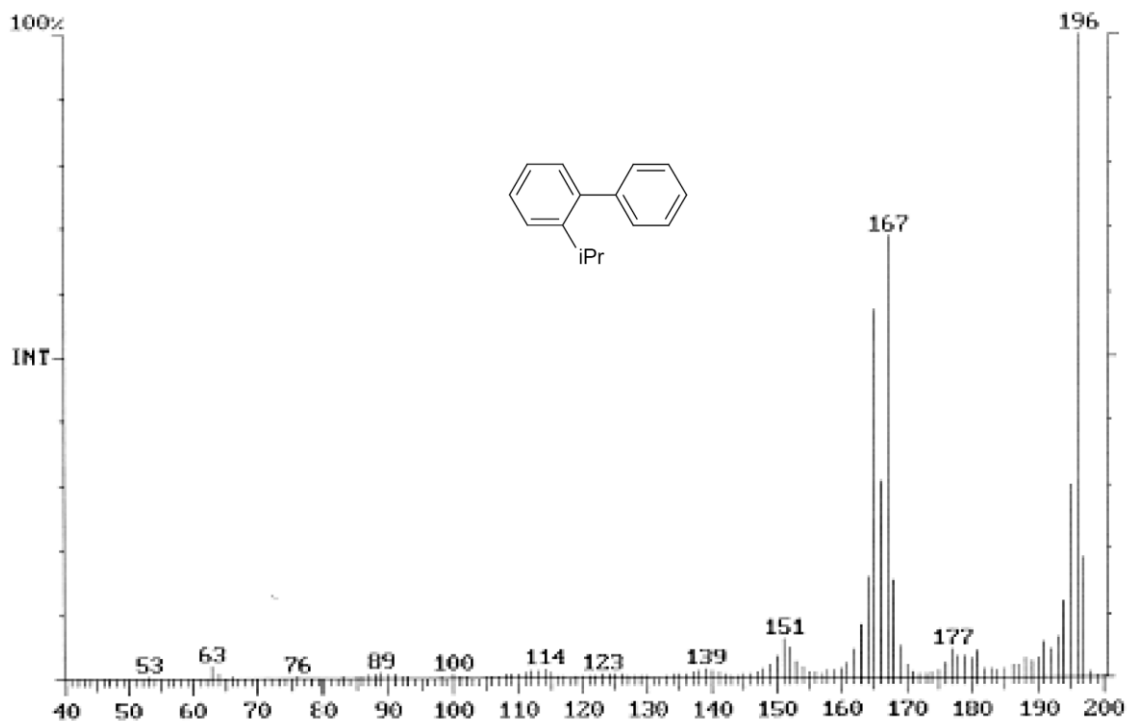
Anexo 9.21.- Espectro de masas de 2'-metilbifenil-2-tiol obtenido en deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub>



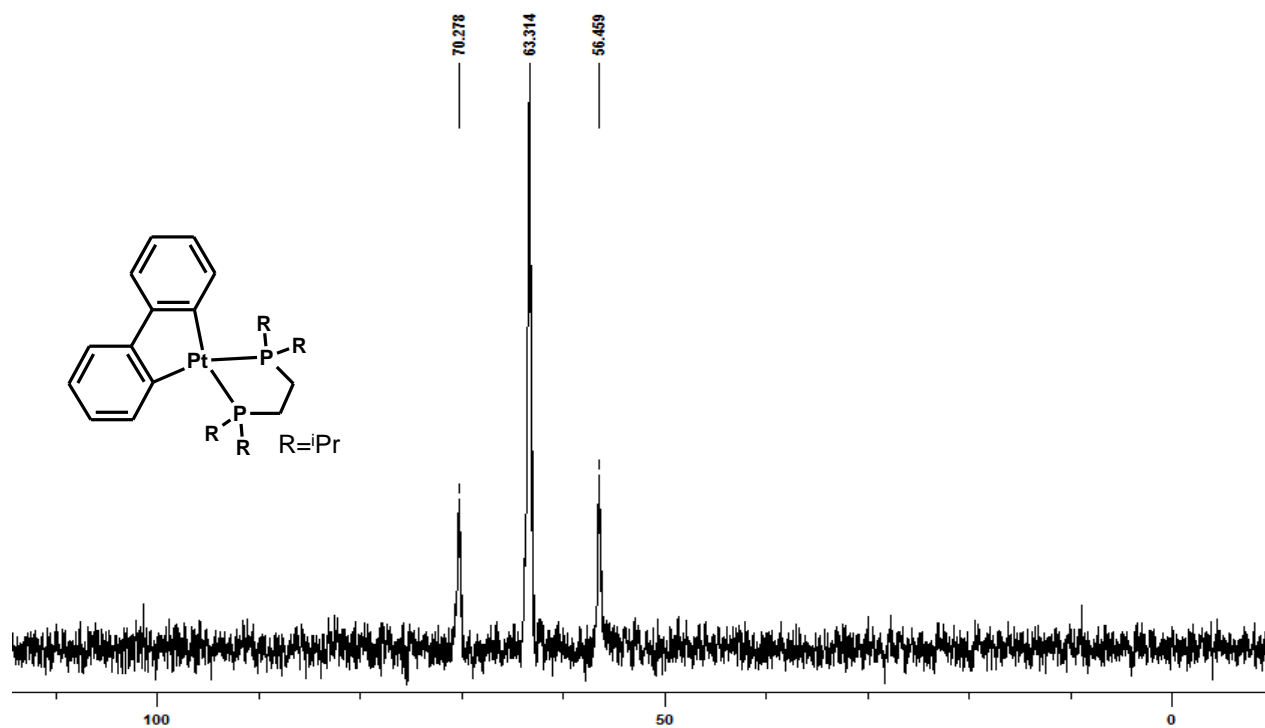
Anexo 9.22.- Espectro de masas de bifenilo obtenido de la deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub>.



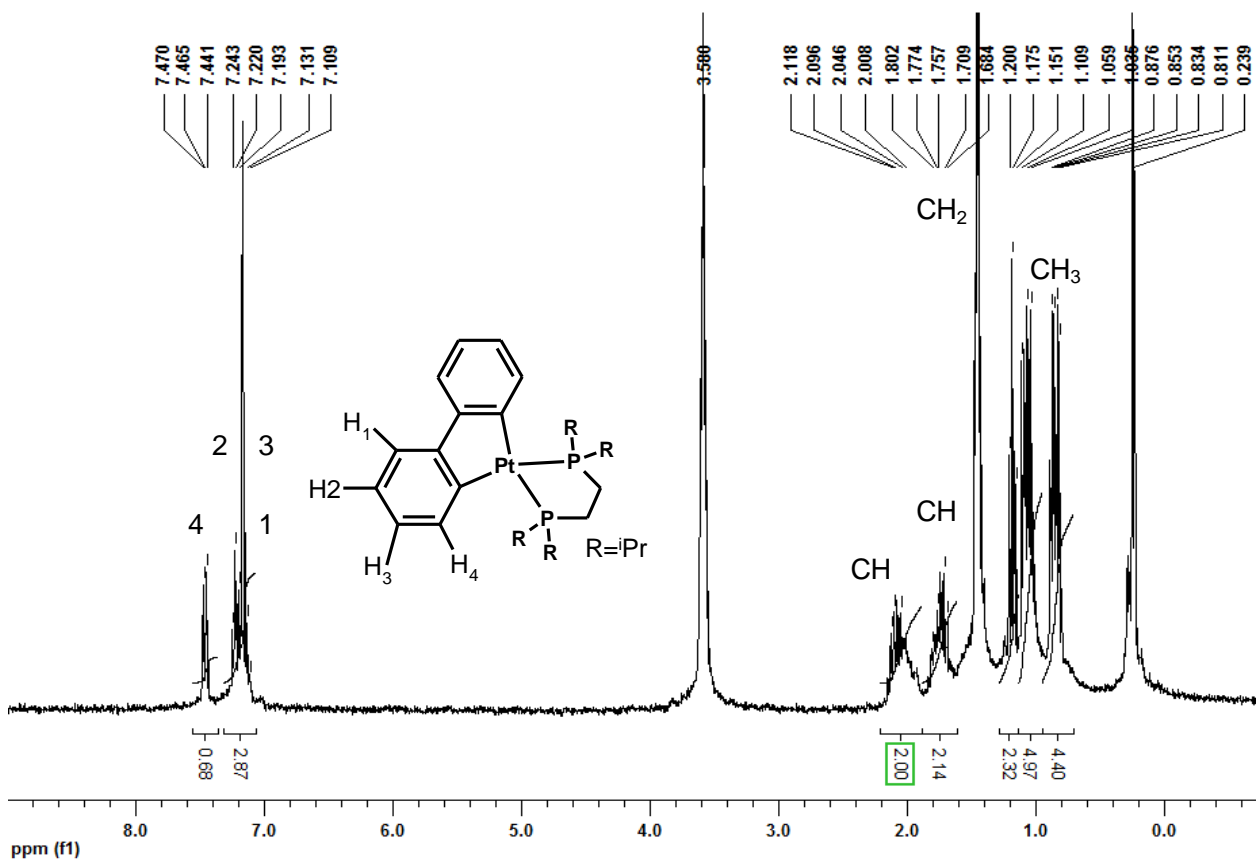
**Anexo 9.23.-** Espectro de masas de 2-etilbifenilo obtenido de la deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub> y EtMgBr.



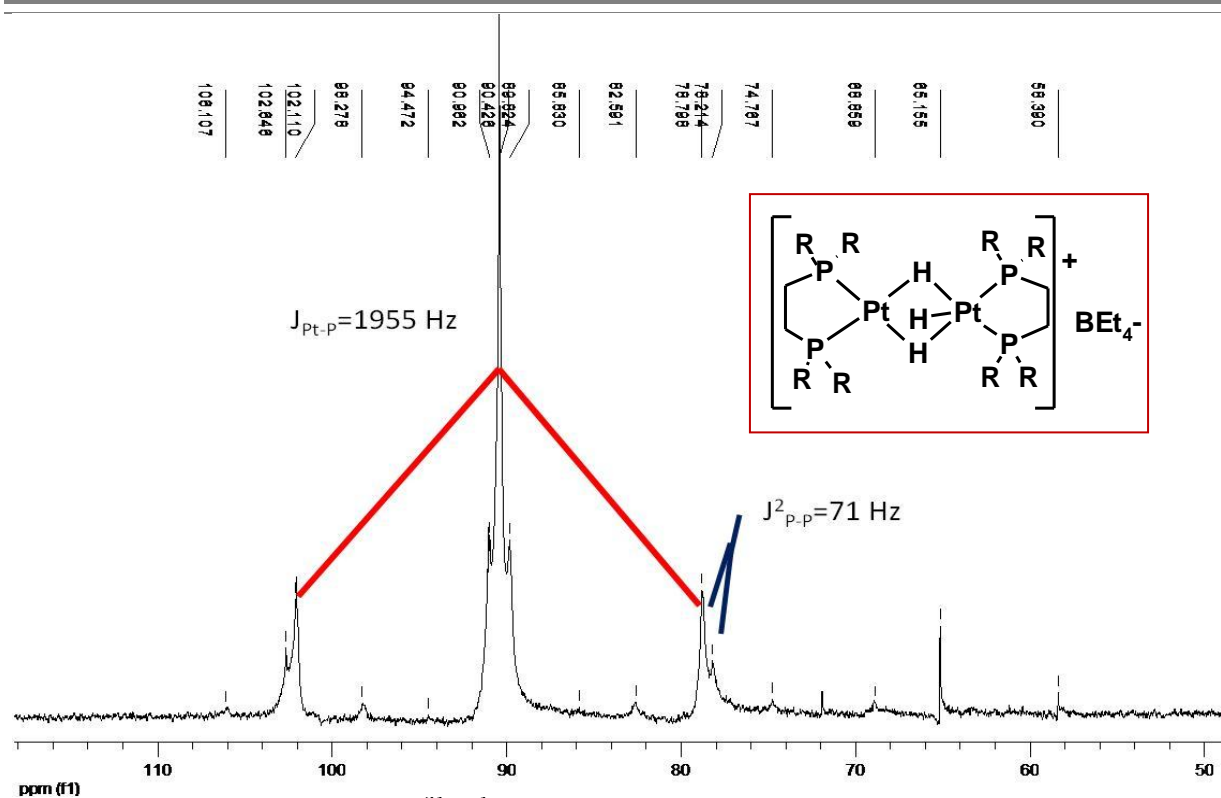
**Anexo 9.24.-** Espectro de masas de 2-isopropilbifenilo de deoxidesulfuración de DBTO<sub>2</sub> con <sup>i</sup>PrMgCl.



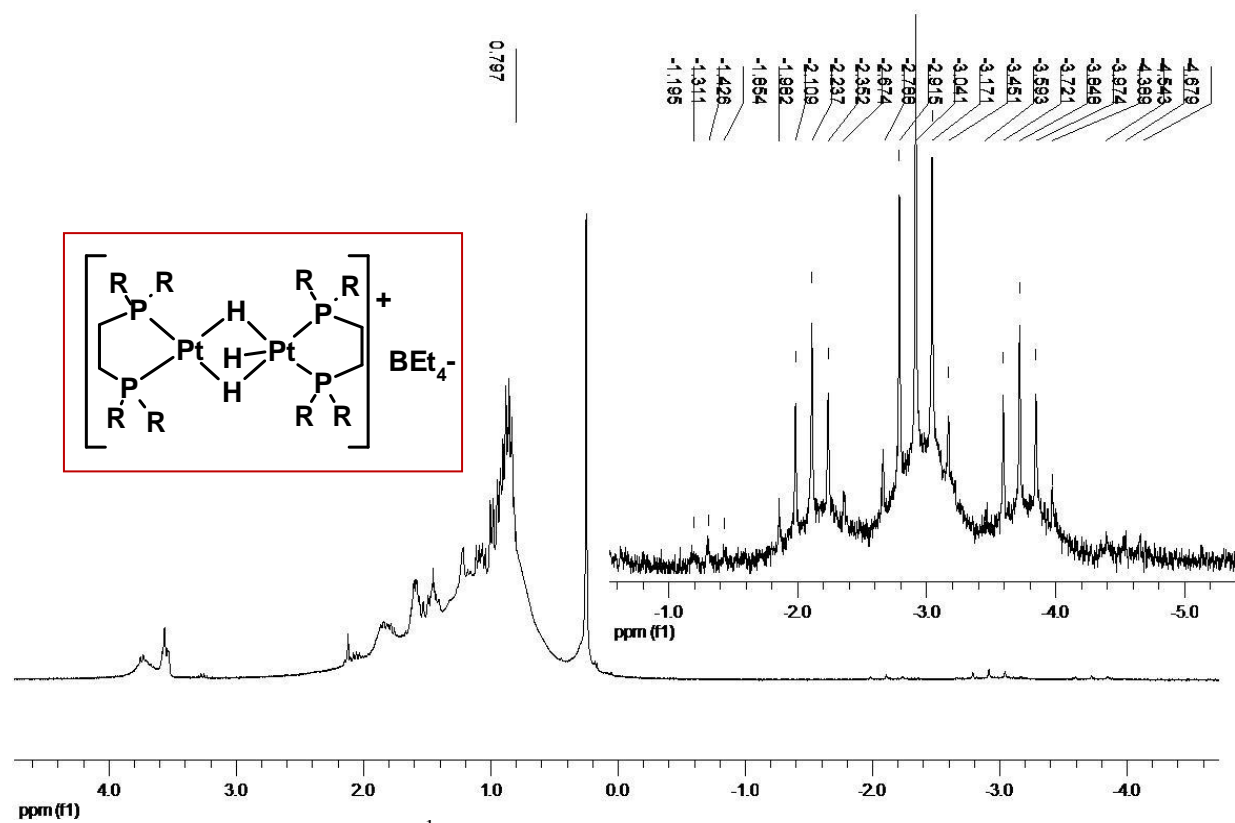
Anexo 9.25.- Espectro RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ) de  $[Pt(dippe)(\eta^1-(C,C)C_{12}H_8)]$  (17).



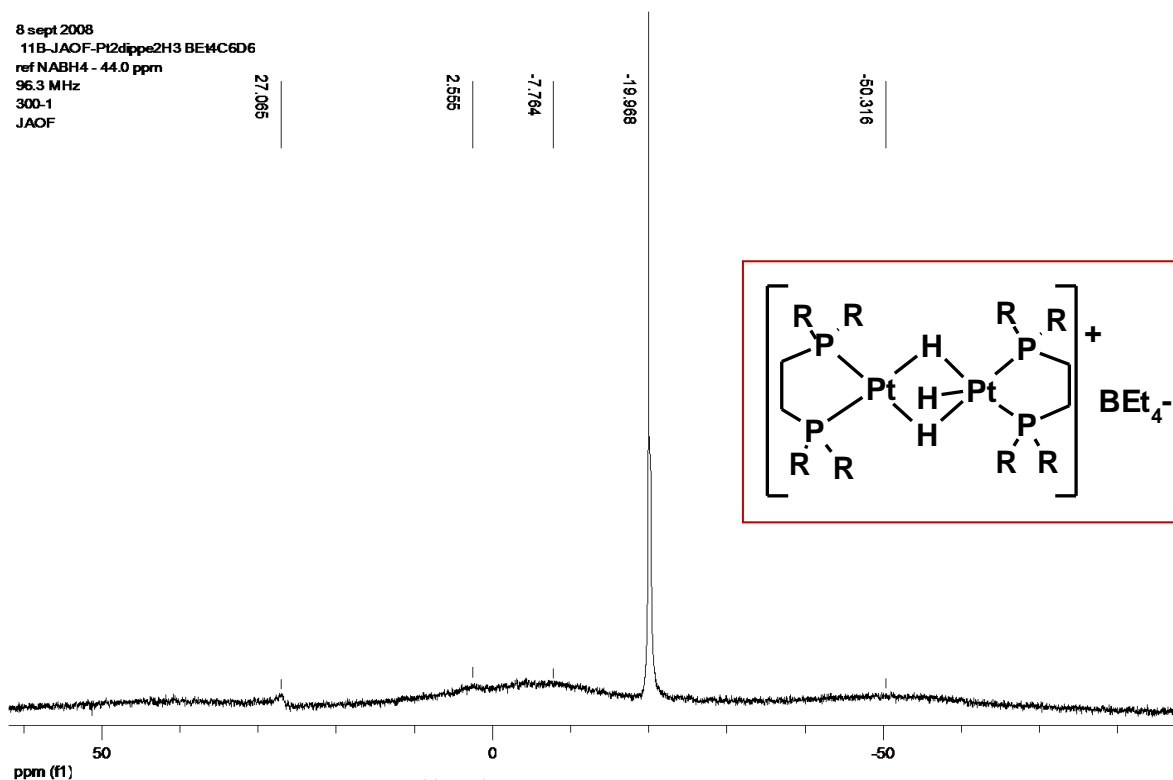
Anexo 9.26.-Espectro RMN  $^1H$  (300 MHz, THF- $d_8$ ) de  $[Pt(dippe)(\eta^1-(C,C)C_{12}H_8)]$  (17)



Anexo 9.27.- Espectro de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ) de  $[(dippe)_2Pt_2(H)_3][BEt_4]$ .

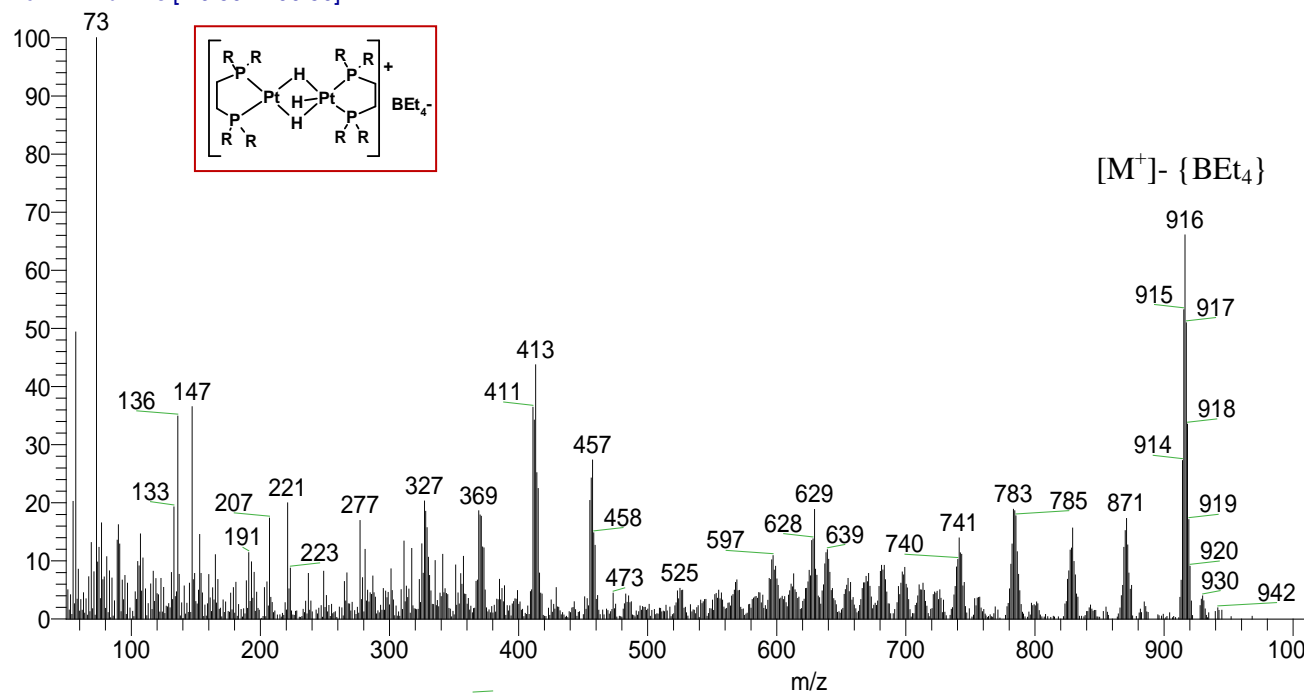


Anexo 9.28.- Espectro de RMN  $^1H$  (300 MHz, THF- $d_8$ ) de  $[(dippe)_2Pt_2(H)_3][BEt_4]$ .

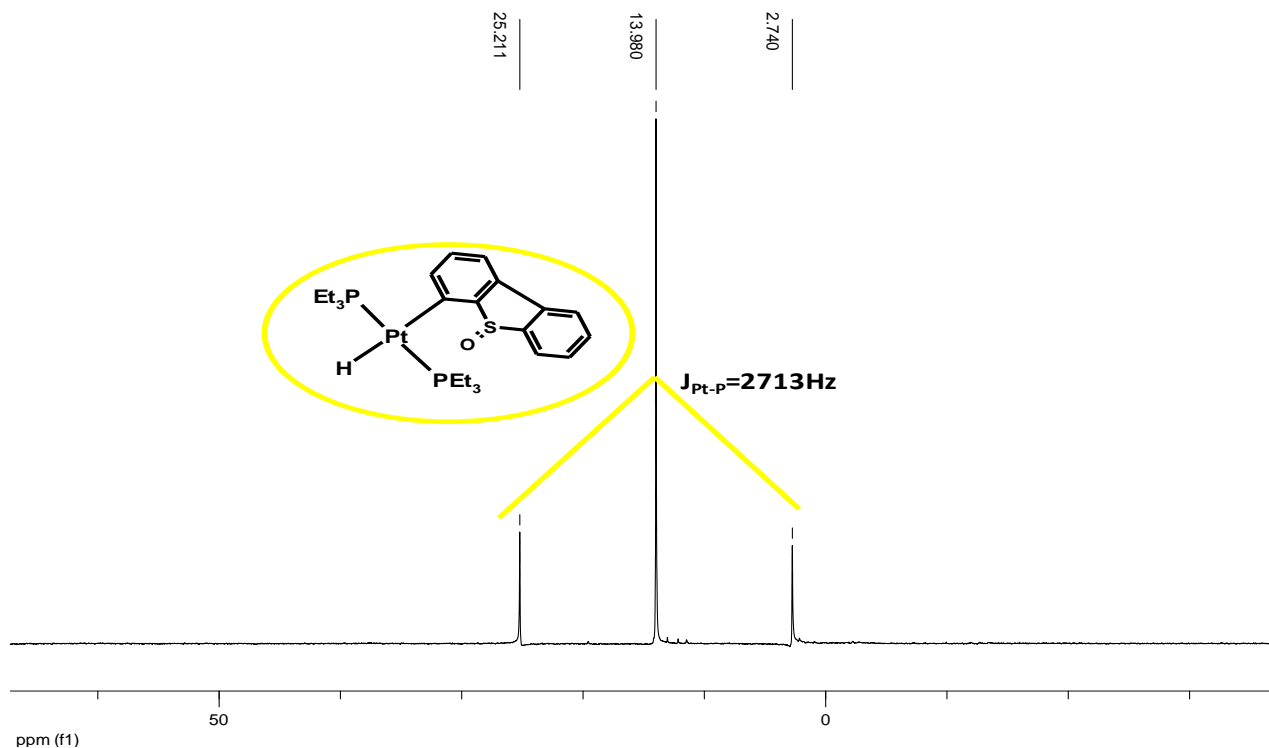


Anexo 9.29.- Espectro de RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (96.3 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) de  $[(\text{dippe})_2\text{Pt}_2((\text{H})_3)][\text{BEt}_4]$ .

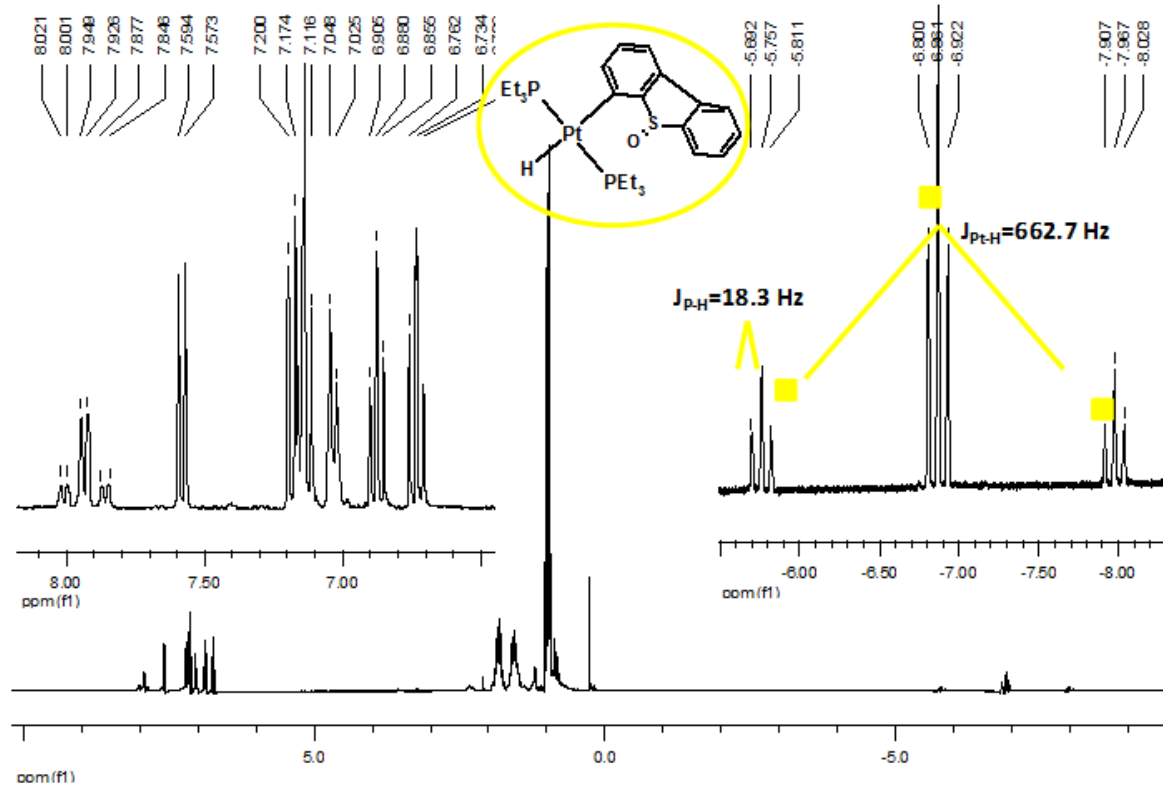
OT2954\_4 #1-4 RT: 0.00-0.71 AV: 4 NL: 3.38E5  
T: + c FAB Full ms [ 49.50-1200.50]



Anexo 9.30.- Espectro de masas  $[\text{FAB}^+]$  del complejo  $[(\text{dippe})_2\text{Pt}_2((\text{H})_3)][\text{BEt}_4]$ .



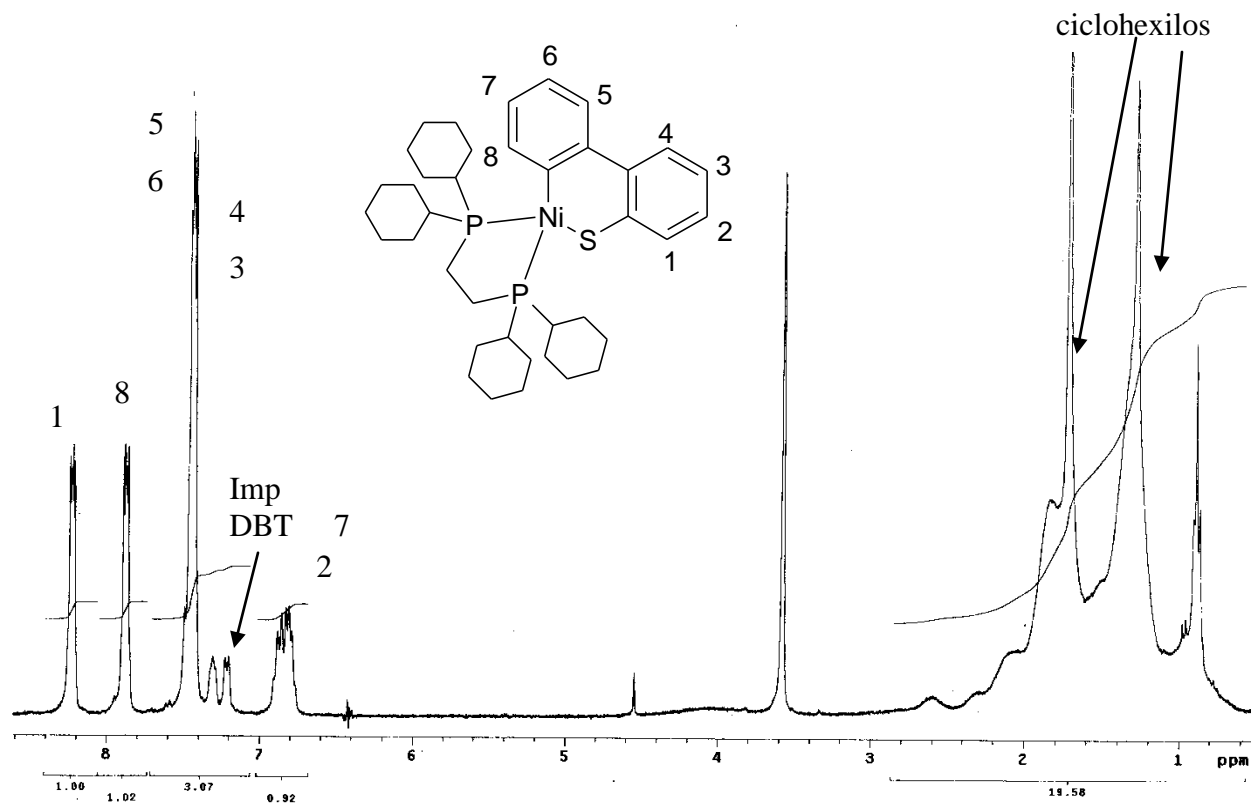
Anexo 9.31.- RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ ) de  $[trans-(PEt_3)_3Pt(\eta^1-C)(C_4-DBTO_2)]$  (23).



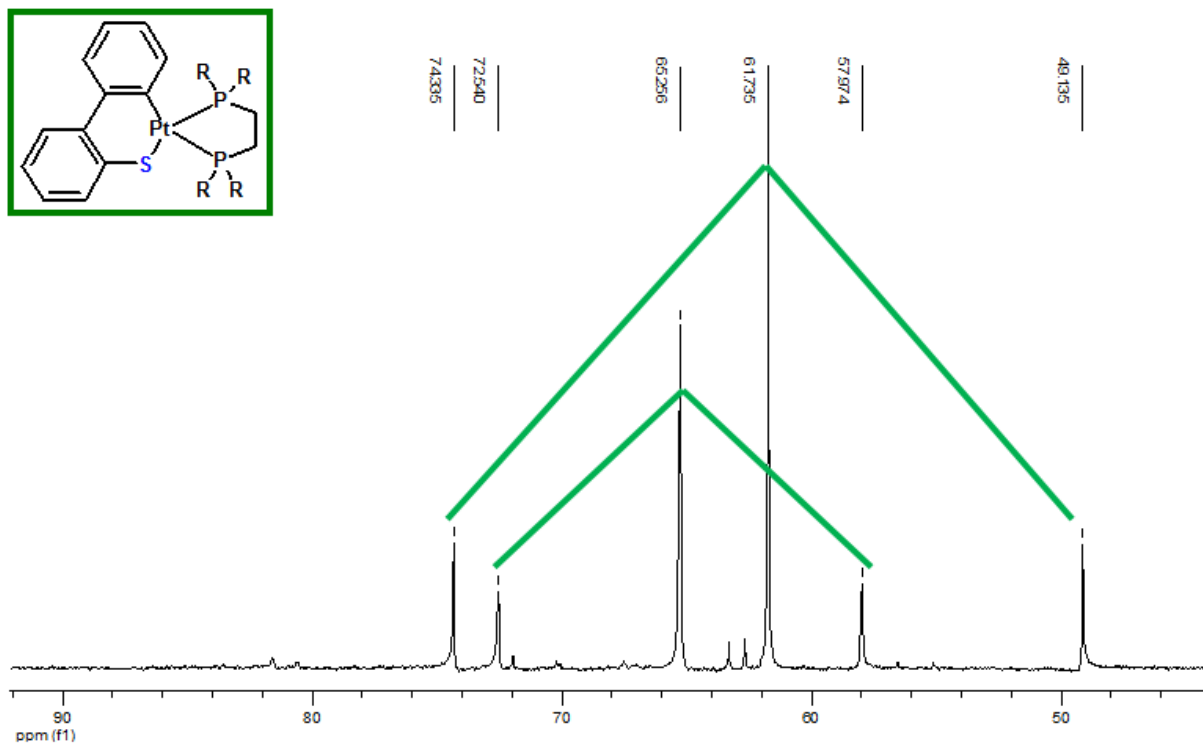
Anexo 9.32.- RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ ) de  $[trans-(PEt_3)_3Pt(\eta^1-C)(C_4-DBTO_2)]$  (23).



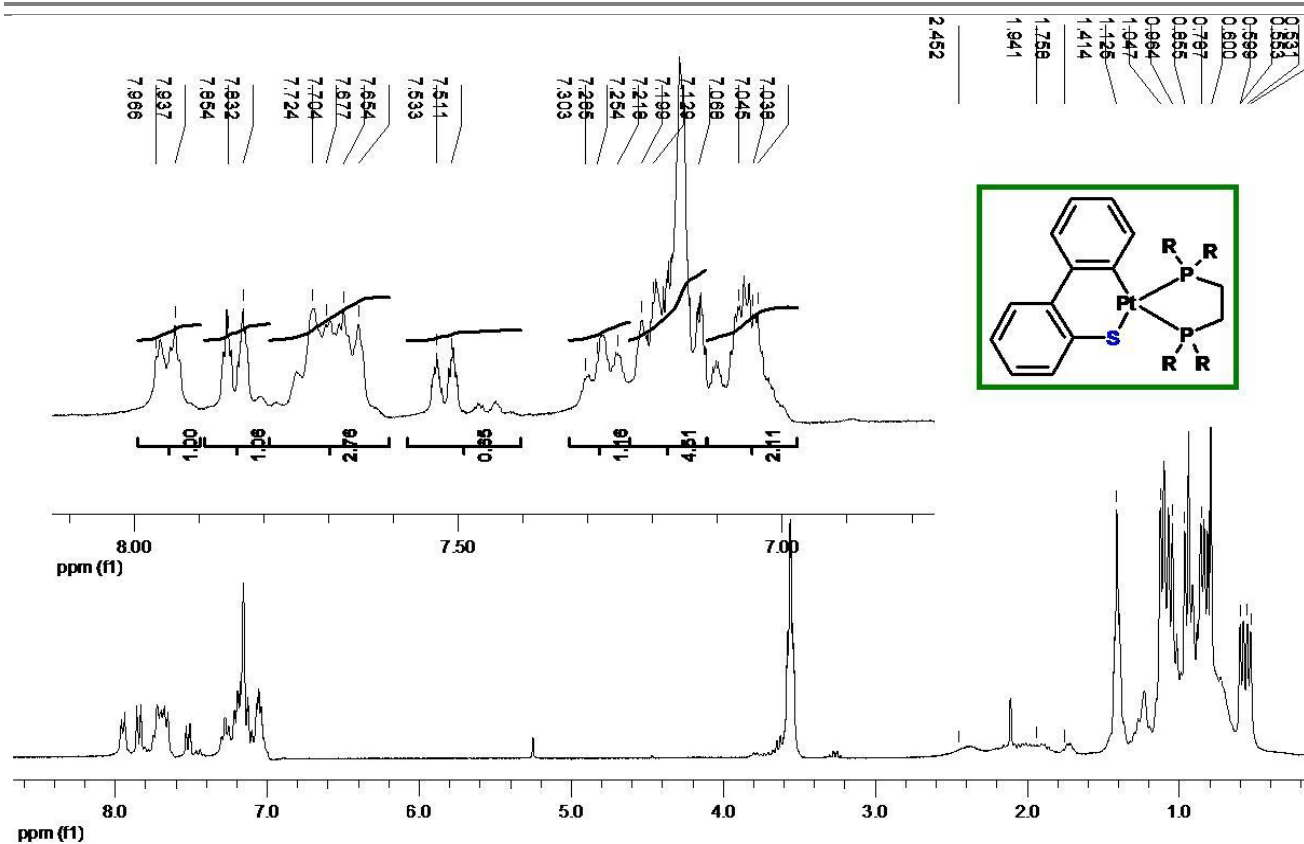




Anexo 9.35.- RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, THF- $d_8$ ) del tianiquelaciclo  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^1\text{-}((\text{C,S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))]$ .



Anexo 9.36.- RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo de  $[\text{dippePt}(\eta^2\text{-}((\text{C,S})\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))](20)$ .



# **10.- PUBLICACIONES.**



## Deoxydesulfurization of sulfones derived from dibenzothiophene using nickel compounds

Alberto Oviedo, Jorge Torres-Nieto, Alma Arévalo, Juventino J. García\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior, Mexico City D.F. 04510, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 May 2008

Received in revised form 24 June 2008

Accepted 24 June 2008

Available online 3 July 2008

#### Keywords:

Nickel

Grignard reagents

Sulfones

Deoxygenation

Deoxydesulfurization

Dibenzothiophene

4,6-Dimethyldibenzothiophene

Biphenyls

### ABSTRACT

Catalytic amounts (1 mol%) of  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{H}]_2$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{H}]_2$  (**3**),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**4**) and  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{Me})_2]$  (**5**) reacted with  $\text{MeMgBr}$  to yield the straightforward deoxydesulfurization of sulfones of dibenzothiophene ( $\text{DBTO}_2$ ), 4-methyl-dibenzothiophene ( $\text{MeDBTO}_2$ ) and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene ( $\text{Me}_2\text{DBTO}_2$ ), thereof producing the corresponding sulfur-free biphenyls (85–100% yield) when using a solvent mixture of toluene–THF, 10:2 v/v. The formation of key intermediates of the type  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-}(\text{O},\text{O})(\text{sulfone}))]$  play an important role in the activation of the C–S bond in the sulfone as they participate in the ultimate deoxygenation step, even with the more hindered substrates. The formation of  $\text{MgO}$  and  $\text{MgS}$  from the catalytic process is envisioned as the driving force for the whole reaction.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

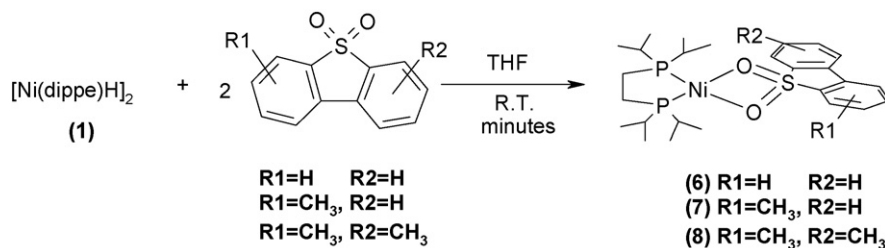
The use of heavy crude oils which contain major quantities of hetero-atoms such as N, O, and S has become necessary in the past few decades, as a result of due to the increasing demand of fuels. Sulfur-containing compounds are normally the most abundant impurities in such crude oils, present in the form of thiols, thiophenes (T's), benzothiophenes (BT's) and dibenzothiophenes (DBT's) [1] all of which are oxidized and emitted as  $\text{SO}_x$  gases when subjected to combustion processes in engines; thereby turning into major air contaminants that are responsible for the formation of acid rain. In that regard, the removal of sulfur-containing compounds from oils has thus been long performed by the industry indeed succeeding in removing most thiol-impurities by the use of heterogeneous catalysts (*vide infra*), the insufficiency to do so for the more refractory aromatic components, DBT's – particularly dramatic in the case of the more hindered derivatives such as the 4-methyldibenzothiophene (MeDBT), or the 4,6-dimethyldibenzothiophene ( $\text{Me}_2\text{DBT}$ ) – turning into a considerably pressing circumstance when taken in context with the current environmental restrictions that establish smaller limits for acceptable sulfur contents in dispensed gasolines and diesels both

in the USA (<30 ppm, 2006) [2] and in Europe (<10 ppm, 2008) [3].

DBT's are the most refractory compounds in the traditional hydrotreatment process commonly known as hydrodesulfurization or HDS, which typically uses Co, Mo, W and Ni sulfides as heterogeneous catalysts in the petrochemical industry. High pressures (150–300 psi) and temperatures (500–800 °C) are usually required for the process, the latter conditions additionally involving a large consumption of hydrogen-gas ( $\text{H}_2$ ), ultimately leading to a significant increase in operating expenses. [4] In particular, HDS does not allow a complete removal of DBT's, due to a combination of factors including enhanced stability of these compounds due to aromaticity of the thiophenic ring and inaccessibility to cleave the C–S bonds due to steric constraints; a feature that is dramatically illustrated by the more hindered derivatives, MeDBT and even more so,  $\text{Me}_2\text{DBT}$ .

The oxidative desulfurization process (ODS) emerges as a technological alternative to the HDS process, the former operating under milder conditions without hydrogen requirement. It involves the oxidation of the sulfur moiety in the thiophenic substrate with the aid of numerous oxidizing agents producing the corresponding sulfoxides and sulfones; the latter being removed later on by extraction or adsorption. The resulting products of this process, namely the corresponding sulfones, all they have relatively high melting and boiling points and are relatively chemically inert [5], the latter normally considered industrial waste.

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 56223514; fax: +52 55 56162010.  
E-mail address: [juvent@servidor.unam.mx](mailto:juvent@servidor.unam.mx) (J.J. García).



**Scheme 1.** Formation of complexes type  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{sulfone}))]$ .

Currently, R&D targeting ODS mainly focuses on the improvement of the process for the petrochemical industry [6–10]. However, to the best of our knowledge there are relatively few examples addressing the reactivity afforded by ODS-products. The oxidesulfurization of sulfoxides or the closely related sulfones as is the case of the dibenzothiophene sulfone (DBTO<sub>2</sub>) has only been achieved under harsh conditions, either by the use of sodium metal and liquid ammonia [11] or by the use of NiCRA's [12]. Other diphenyl sulfones have also been reacted in the presence of Mg–MeOH; [13] the DBTO<sub>2</sub>, the benzothiophene sulfone (BTO<sub>2</sub>) [14], benzonaphthothiophene sulfone (BNTO<sub>2</sub>) [15] and other closely related sulfones [16] been also reduced by the use of strongly reductive media employing metallic Zn or LiAlH<sub>4</sub>. The use of activated metals [17] and di-iodobutylaluminium hydride (Dibal-H) for the reduction of sulfones has also been reported [18]. The use of other methodologies for the reduction of aromatic and heterocyclic sulfones, such as using supercritical water (scH<sub>2</sub>O) [19], or the radiolytic [20] and photochemically assisted decompositions of DBT's sulfones [21] have also been informed; the latter method being effective for the desulfurization of methyl-substituted DBT's-sulfones dissolved in 2-propanol, eventhough the photo-irradiation of BT-sulfones was not found to yield sulfur-free aromatics, producing only acetylated or polymerized products. In the case of alkyl- and aryl-sulfoxides (*vide supra*), their deoxygenation or reduction using Grignard [22], organolithium reagents [23], nickel boride [24] and tin chloride [25] have also been informed.

For several years, our group has been involved in the study of HDS model reactions with different late-transition metals such as platinum [26] and lately, it has also undertaken the study of reactivity of a number of different nickel compounds that yield the catalytic desulfurizations of DBT, MeDBT and Me<sub>2</sub>DBT under homogeneous conditions, in the presence of alkyl Grignards [27]. The reactions yielded the corresponding substituted biphenyls; the latter studies rendering the first clear examples of a catalytic desulfurization process for Me<sub>2</sub>DBT. A mechanistic proposal providing insight for these reactions, in which the formation of a nickel thiametallacycle was proposed to take place after an initial oxidative addition reaction of the respective thiophene, also addressed in such reports. This encouraged us to study the reactivity of sulfones derived from DBT and its more hindered derivatives with electron-rich nickel complexes; a first series of results derived from such study being disclosed herein.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Activation of dibenzothiophene sulfones (DBTO<sub>2</sub>)

The reaction of  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  (**1**, dippe = 1,2-bis-(di-*iso*-propylphosphino)ethane) with DBTO<sub>2</sub> yielded the compound  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{DBTO}_2))]$  (**6**), which depicts the sulfone ligand as coordinated to nickel by the two oxygen atoms (Scheme 1). The same reactivity was observed for all the other sulfones that were used (MeDBTO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>). Compound **6** was character-

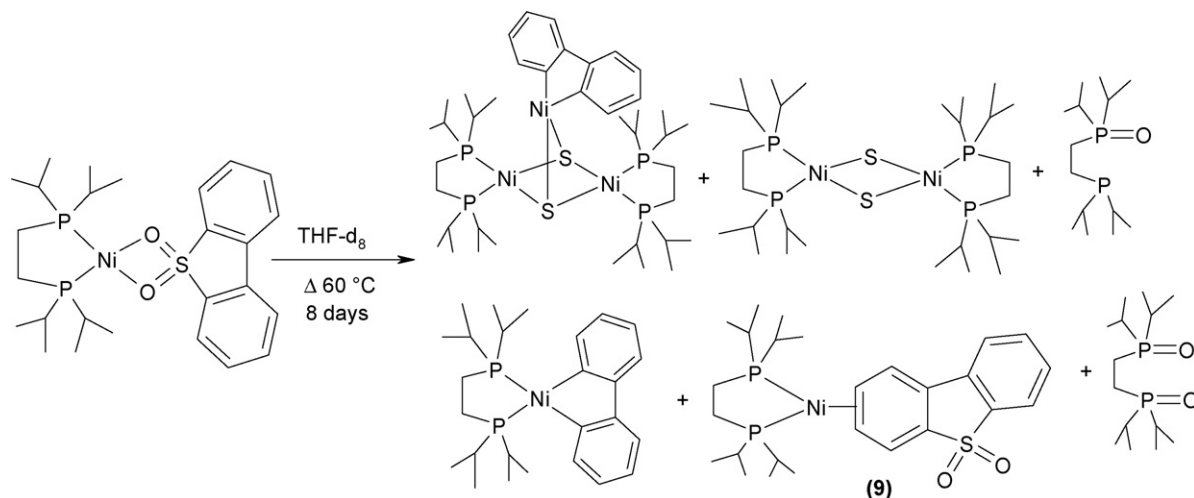
ized by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy in THF-*d*<sub>8</sub> solution at room temperature, the latter showing a singlet at 63.3 ppm, consistent with a symmetric phosphorous environment around the nickel center. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum displayed all the aromatic protons in the bound sulfone ligand to shield as a result of coordination, appearing in the range of 7.09–6.51 ppm vs. those of the free sulfone (7.96–7.83 ppm); the latter data along with those of all remaining complexes of the type  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{sulfone}))]$  (**6–8**), being summarized in Table 1.

Thermolysis of compound **6** at 60 °C was also monitored by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, using THF-*d*<sub>8</sub> [28]. Several species were detected in solution over the course of 8d, namely  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{C},\text{C})-(\text{DBTO}_2))]$  (**9**),  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1, \eta^1-(\text{C},\text{C})-(2,2'-\text{C}_{12}\text{H}_8))]$ ,  $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]_2 \cdot [\text{Ni}(\mu\text{-S})(\eta^1, \eta^1-(\text{C},\text{C})-(2,2'-\text{C}_{12}\text{H}_8))]\}$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]_2$ ,  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ , dippeO and dippeO<sub>2</sub>; the reactivity encountered being very similar to the one reported for the thermolysis of thianickelacycles by Jones and Vicic [29,30]. In summary, the formation of these species is regarded as if derived from the cleavage of S–O and C–S bonds of the originally bound sulfone; a feature that is illustrated further in Scheme 2.

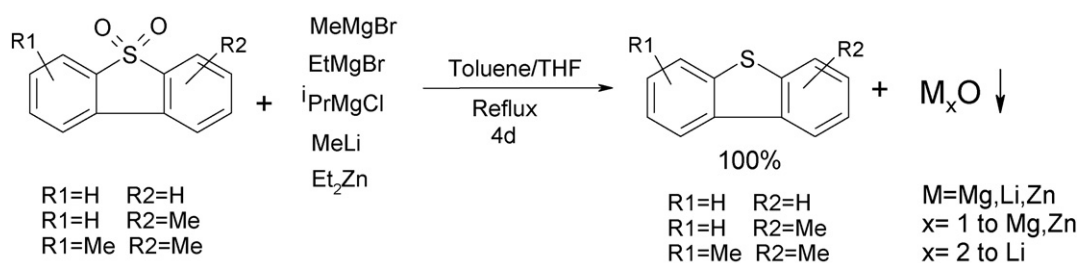
The potential formation of the nickel(0) compound **9** is proposed by the gradual apparition of two doublets at 73.81 and 69.92 ppm, with  $^2J_{\text{P-P}} = 71.45$  Hz – typical of nickel(0) – [31] during  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra follow-ups, along with two broad multiplets at 6.05 and 5.32 ppm in the corresponding  $^1\text{H}$  NMR. In principle, formation of **9** is proposed as a shunt of the desulfurization process as one of the benzene rings of DBTO<sub>2</sub> ultimately coordinates to the  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$  moiety. The formulation for this compound is inspired on previous observations by our group that showed a quinoline analogue to coordinate in a similar way, the presence of dissimilar chemical shifts for the two phosphorus atoms in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of **9**, consistent with the un-equivalence of these two, as expected for such compound. The same follow up was performed over Me- and Me<sub>2</sub>-DBTO<sub>2</sub>, resulted in a general reactivity; the corresponding  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{C},\text{C})-(\text{MeDBTO}_2))]$  (**10**) and  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{C},\text{C})-(\text{Me}_2\text{DBTO}_2))]$  (**11**) analogues, summarized in Table 3 of the SI section.

**Table 1**  
Spectroscopy data for complexes of the type,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{sulfone}))]$

Complex	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$
$[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{DBTO}_2))]$ ( <b>6</b> )	63.33 (s)	7.07 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 6.84 (t, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz 6.70 (t, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 6.51 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz
$[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{MeDBTO}_2))]$ ( <b>7</b> )	63.16 (s)	7.07 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 6.84 (t, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz 6.70 (t, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 6.51 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz
$[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2-(\text{O},\text{O})-(\text{Me}_2\text{DBTO}_2))]$ ( <b>8</b> )	63.19 (s)	7.07 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 6.22 (t, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 5.94 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz 2.46 (s, 3H) $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz



**Scheme 2.** Thermolysis of  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-}(O,O)\text{-DBTO}_2)]$ , at  $60^\circ\text{C}$ .



**Scheme 3.** Deoxygenation of sulfones with nucleophilic reagents.

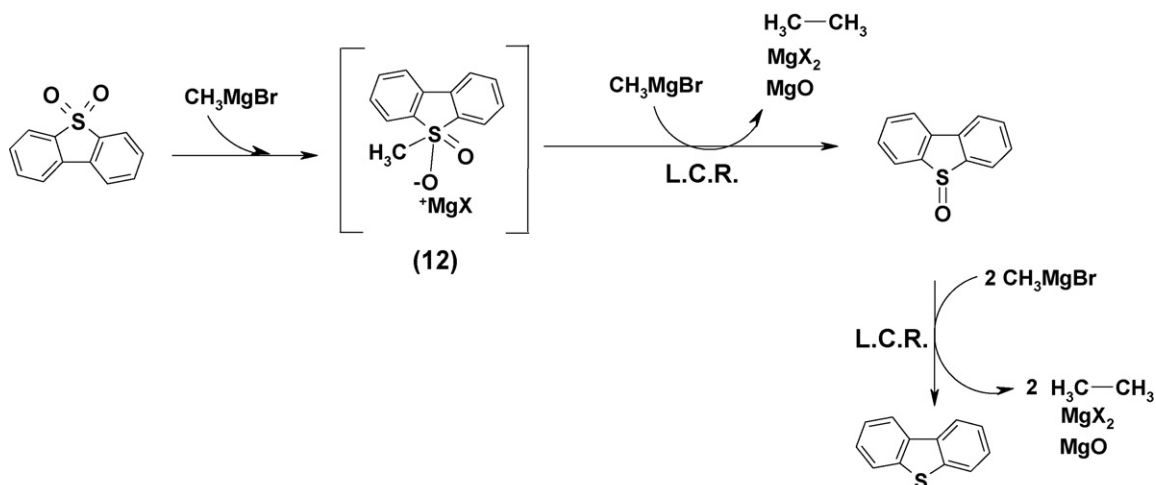
## 2.2. Deoxygenation of sulfones employing nucleophilic reagents

As was mentioned above, the deoxygenation of sulfones employing Grignard reagents has been undertaken over alkyl- and aryl-sulfones [22], the cases derived from DBT and its methyl-substituted analogues been scarcely studied, in contrast. The latter was deemed particularly relevant for the purpose of the current work and thus, the study of such reactivity using a variety of nucleophilic reagents such as  $\text{MeMgBr}$ ,  $\text{EtMgBr}$ ,  $i\text{-PrMgCl}$ ,  $\text{MeLi}$  and  $\text{Et}_2\text{Zn}$ , with the aim of achieving desulfurization was assessed over  $\text{DBTO}_2$ ,  $4\text{-MeDBTO}_2$  and  $4,6\text{-Me}_2\text{DBTO}_2$ , a quantitative yield (100%)

of the corresponding deoxygenated compounds, DBT,  $\text{MeDBT}$  and  $\text{Me}_2\text{DBT}$ , obtained for these substrates (see Scheme 3).

The precipitation of the corresponding magnesium, lithium and zinc oxides in these reactions were envisaged as the driving forces for each, the formation of the metal oxides corroborated by powder X-ray diffraction studies. Some additional by-products were also detected in the crude reaction residues depending of the nucleophile source used, the formation of  $\text{MgBr}_2$  and  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  been confirmed on using  $\text{MeMgBr}$ .

A mechanistic proposal for the deoxygenation of sulfones illustrated for  $\text{DBTO}_2$ , based on a sulfurane transition state is depicted



**Fig. 1.** Mechanistic proposal for the deoxygenation of  $\text{DBTO}_2$ .

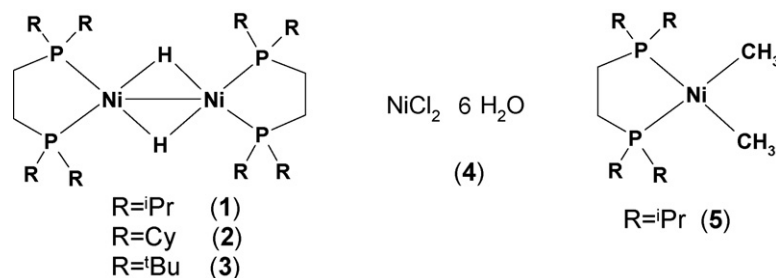
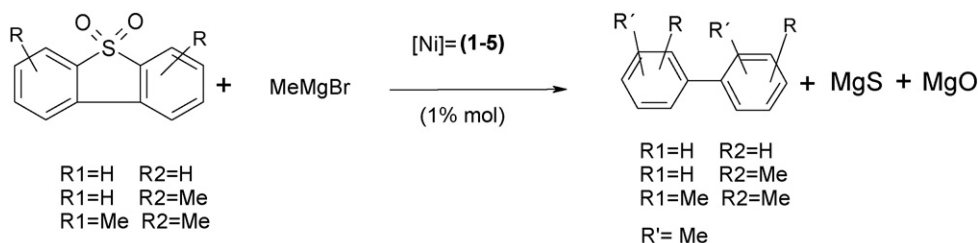


Fig. 2. Nickel catalyst-precursors used for deoxydesulfurization of sulfones.



Scheme 4. Deoxydesulfurization of sulfones using MeMgBr in the presence of nickel compounds.

in Fig. 1 [22,23,32,33]. The mechanistic proposal suggests consecutive nucleophilic attacks by MeMgBr over the sulfur atom of the sulfone, that eventually produce intermediate (**12**); the consecutive nucleophilic attacks by a second equiv. of MeMgBr over this intermediate promoting precipitation of MgBr<sub>2</sub> and MgO and allowing a concomitant ligand coupling reaction that produces ethane. The transient formation of a sulfoxide intermediate is presumed to be formed through this pathway, the consecutive nucleophilic attack by 2 equiv. of MeMgBr to this intermediate resulting in the formation of DBT.

### 2.3. Catalytic deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub> with nickel compounds

The catalytic deoxydesulfurization reaction of DBTO<sub>2</sub> was attempted further on, complementary to the previous experiments by our group in the context of desulfurization of DBT's; [27] the reactivity of DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub> and 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> initially with MeMgBr and a variety

of nickel catalytic precursors (compounds **1–5** in Fig. 2; dcype = 1,2-bis-(dicyclohexylphosphino)ethane, dtbpe = 1,2-bis-(di-*tert*-butylphosphino)ethane), addressed thereof. Scheme 4 illustrates our general findings in this study; a complete table with results included in Table 2.

As indicated in Scheme 4 and in Table 2, the main products of deoxydesulfurization were the methyl-substituted biphenyls derived from cross-coupling with MeMgBr, similarly to the reaction scheme found when starting from the thiophenes directly [27]. A 100% conversion to the mentioned biphenyls (complete deoxydesulfurization) of all the sulfones was encountered when using **1–3** and **5** as catalyst precursors. From these, compounds **1–3** exhibited a particularly high reactivity towards the deoxydesulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> (entries 11–13, Table 2), the use of **4** giving the lowest yields in that instance (entries 14–16); a confirmation of the importance that the ancillary ligands (*i.e.*, alkyl-diphosphines) have over activity and selectivity. In the case of **5**, the fact that complete deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub> could be achieved while starting from a Ni(II) precursor (entry 17, Table 2), suggests that catalysis

Table 2  
Nickel-catalyzed deoxydesulfurization with MeMgBr<sup>a</sup>

Entry	Complex (equiv.)	Sulfone (equiv.)	MeMgBr (equiv.)	Solvent	Organic (yield %)
1	<b>1</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–Ph (3%) MePh–PhMe (97%)
2	<b>2</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–Ph (8%) MePh–PhMe (76%) DBT (16%)
3	<b>3</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	Ph–Ph (1%) MePh–Ph (7%) MePh–PhMe (77%) DBT (15%)
4	<b>1</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (1000)	(6000)	Tol/THF	MePh–PhMe (100%)
5	<b>2</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (1000)	(6000)	Tol/THF	MePh–PhMe (100%)
6	<b>3</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (1000)	(6000)	Tol/THF	MePh–PhMe (100%)
7	<b>1</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	THF	Ph–Ph (1%) MePh–Ph (44%) MePh–PhMe (24%) Ph–PhSH (2%) MePh–PhSH (14%) DBT (14%)
8	<b>1</b> (1)	MeDBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–PhMe <sub>2</sub> (4%), Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (86%) MeDBT (10%)
9	<b>2</b> (1)	MeDBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–PhMe <sub>2</sub> (99%) MeDBT (1%)
10	<b>3</b> (1)	MeDBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–PhMe (10%) MePh–PhMe <sub>2</sub> (90%)
11	<b>1</b> (1)	Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (88%) Me <sub>2</sub> DBT (12%)
12	<b>2</b> (1)	Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (99%) Me <sub>2</sub> DBT (1%)
13	<b>3</b> (1)	Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (99%) Me <sub>2</sub> DBT (1%)
14	<b>4</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–Ph (3%) MePh–PhMe (87%) DBT (10%)
15	<b>4</b> (1)	MeDBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–PhMe (28%) MePh–PhMe <sub>2</sub> (36%) MeDBT (37%)
16	<b>4</b> (1)	Me <sub>2</sub> DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (8%) Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> SH (2%) Me <sub>2</sub> DBT (90%)
17	<b>5</b> (1)	DBTO <sub>2</sub> (100)	(600)	Tol/THF	MePh–Ph (2%) MePh–PhMe (98%)

<sup>a</sup> The reactions were carried out under reflux for 4 d, using 1 mol% of the corresponding nickel precursor. All yields were quantified by GC–MS, after workup.

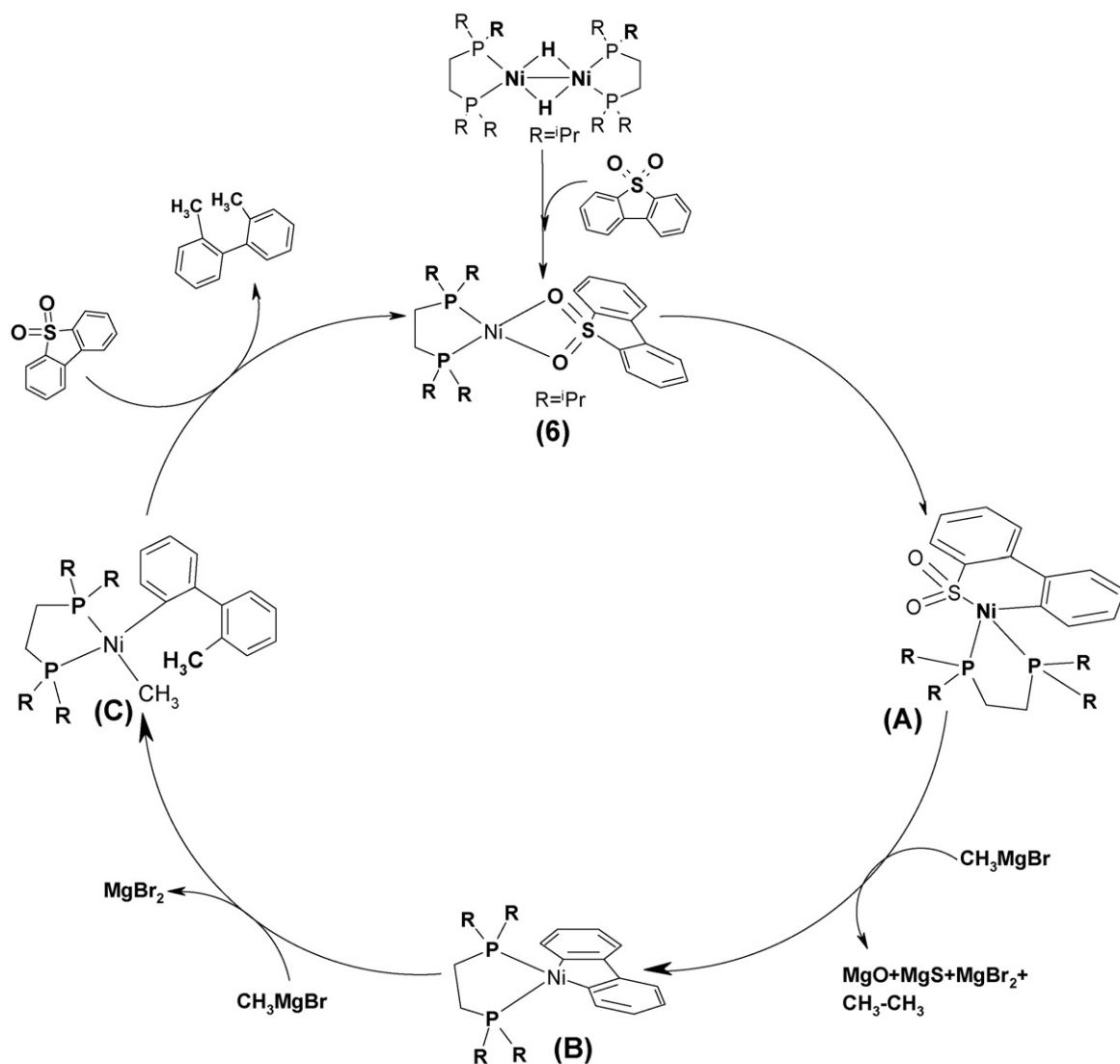


Fig. 3. Mechanistic proposal for the deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub> using MeMgBr and nickel compounds.

probably involves the *in situ* formation of a Ni (0) intermediate as Pörschke and co-workers have already reported [34], the catalytic deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub> undergone thereafter.

The use of coordinating solvents such as THF (entry 7, Table 2) leads to the formation of thiols, Ph-PhSH and MePh-PhSh, possibly due to the involvement of a thiolate intermediate within the catalytic process, inducing decoordination of the latter from the nickel catalyst by action of the polar solvent; a feature already observed by our group when undertaking the desulfurization of DBT [27]. To avoid the thiol formation during the deoxydesulfurization process, catalysis was thereof undergone using a mixture of toluene and THF (10:2, v/v), which indeed was deemed to improve the corresponding desulfurization yields (compare for instance with entry 1, in the same table).

To note also, entries 4–6 indicate the results obtained when diluting the catalyst precursor in the reaction media going from 1 (entries 1–3) to 0.1 mol%, a total conversion of DBTO<sub>2</sub> into MePh-PhMe – representing a more active catalytic system for this transformation – confirmed thereof.

Two reaction pathways for the deoxydesulfurization reactions were envisaged on the basis of results obtained from the catalytic runs described above. The first one involves a deoxygenation of

the corresponding sulfone by Grignard reagents (*vide supra*) followed by a desulfurization reaction via cross-coupling reactions, very similar to the mechanistic proposal for the desulfurization of DBT's recently reported by our group [27]. However, given that conversion of the more hindered DBT's in such process were observed to be very low while using the same ancillary alkyl-diphosphine ligands (dippe, dcype or dtbpe), we therefore speculate that in the case of sulfones a second or parallel reaction pathway may be operating (see Fig. 3): the formation of an intermediate of the type [(dippe)Ni(κ<sup>2</sup>-(O,O)-(DBTO<sub>2</sub>))] (6), followed by a C–S bond activation of the sulfone ring, producing a nickelacycle intermediate (A). Extrusion of the sulfur and oxygen atoms in this intermediate by action of the nucleophile (MeMgBr) is predicted to occur next, producing a second metalacycle of the type [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>,η<sup>1</sup>-(C,C)-(2,2'-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))] (B), in fact predicted from thermolysis follow up of compound 6, described earlier in the text, along with MgS, MgO, MgBr<sub>2</sub> and ethane. The metathesis reaction of intermediate B with 1 equiv. of MeMgBr is presumed to evolve into a methyl-bound nickel(II) intermediate [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>-Me){η<sup>1</sup>-(2-C)-(2'-(Me)-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}] (C), from which the observed cross-coupling product 2,2'-(Me)Ph-Ph(Me) is ultimately obtained.



### 3. Conclusions

An efficient catalytic system for the deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub> and Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> using MeMgBr in the presence of nickel compounds has been developed, the systems studied exhibiting both a high activity and selectivity to the corresponding biphenyls; the latter products formed as a result of cross-coupling reactions with the Grignard reagent. The intermediacy of compounds of the type [(dippe)Ni(κ<sup>2</sup>-(O,O)-(sulfone))] are proposed as key intermediates of the catalytic cycle leading to the deoxydesulfurization of the corresponding sulfones; further experiments to elucidate the mechanistic pathway that operates for this process being currently underway.

### 4. Experimental

#### 4.1. General considerations

All procedures were carried out using standard Schlenk and glove box techniques, using an MBraun glovebox (<1 ppm H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) under argon (Praxair, 99.998%). THF (J.T. Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Toluene (J.T. Baker) was dried over sodium and distilled under inert atmosphere. MeMgBr (3 M, in ether solution), EtMgBr (1 M, in THF solution), *i*-PrMgCl (2 M, in THF solution), MeLi (1.6 M, in ether solution) were purchased from Aldrich, Et<sub>2</sub>Zn was purchased from Alpha and were used as received. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in the glove box for at least 24 h prior to its use. DBT, MeDBT, Me<sub>2</sub>DBT were purchased from Aldrich and were also used as received. [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (**1**) [29a] was prepared from Super-Hydride and [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] [35] suspended in hexane, similarly to the literature procedure; [(dcype)NiH]<sub>2</sub> (**2**), and [(dtbpe)NiH]<sub>2</sub> (**3**) were prepared analogously. The chelating bisphosphine ligand, dippe was synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) [36], and the corresponding isopropylmagnesium chloride solution (2.0 M) in THF (Aldrich); dtbpe also prepared according to the published method [37] and dcype was purchased from Strem. [(dippe)Ni(Me)<sub>2</sub>] (**5**) was prepared according to the published method [34]. Neutral alumina and silica were heated to 200 °C under vacuum for 2 days and stored in the glovebox. All other chemicals and filter aids were reagent grade and were used as received. Isolated complexes were purified by crystallization or column chromatography. The corresponding sulfones were prepared according to the reported method [38], always dried *in vacuo* prior to use. <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were determined at room temperature in THF-*d*<sub>8</sub> (nickel compounds) and CDCl<sub>3</sub> (organics). <sup>1</sup>H chemical shifts (δ, ppm) are reported relative to the residual proton resonances in the corresponding deuterated solvent. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All spectra of molecular nickel compounds were carried out using thin-wall (0.38 cm) WILDMAD NMR tubes with J. Young's valves. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3, on a 30-m DB-5MS capillary column. Infrared spectra were obtained using a PerkinElmer 1600 Series FT-IR spectrometer. Analytical, mass spectrometric and powder X-ray determinations (Powder-XRD) were performed by USAI-UNAM. Analytical determinations were performed using an EA 1108 Fisons Instruments analyzer. MS-EI<sup>+</sup> analyses were performed using a Thermo-Electron DFS. Powder-XRD determinations were determined using graphite monochromatized Cu Kα radiation (λ = 1.5406 Å) in a Siemens D5000 diffractometer.

#### 4.2. Preparation of [(dippe)Ni(κ<sup>2</sup>-(O,O)-(DBTO<sub>2</sub>))] (**6**)

A 50 mL Schlenk flask was charged with a THF (7 mL) solution of [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (0.05 g, 0.776 mmol) and to it was added DBTO<sub>2</sub> (0.0335 g, 1.55 mmol). The mixture thoroughly stirred at room temperature for 3 h, the resulting red solution dried under high vacuum (*P* < 10<sup>-4</sup> mmHg) in a Schlenk line. A red solid residue was obtained, the latter been re-dissolved in hexanes and filtered via cannula to a new Schlenk flask. Solvent was again removed under vacuum, the resulting product further dried *in vacuo* for at least 4 h. Yield: 85% of a red powder. Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>SO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ni: %C 58.11, %H 7.50, %S 5.96. Found: %C 58.2, %H 7.51, %S 6.0. MS-EI<sup>+</sup> (*m/z*): {M<sup>+</sup>-DBT} = 355. FT-IR (cm<sup>-1</sup>, in KBr disc) 2962 (w), 1261 (s), 1092 (vs), 1021 (vs), 799 (s). <sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C, 300 MHz): δ 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2H), 6.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2H), 6.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H), 2.06–1.88 (m), 1.52–1.42 (m), 1.80–0.85 (m). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C, 75.4 MHz): δ 99.74 (s), 99.73 (s), 119.38 (s), 122.23 (s), 123.97 (s), 126.73 (s), 25.86 (s), 21.558 (pseudo t, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 18.47 Hz), 18.814 (s). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C, 121.32 MHz): δ 63.326 (s).

#### 4.3. Reactivity of sulfones with MeMgBr

A representative experiment was made as follows: in the glove box, a 50-mL Schlenk flask was charged with a solution of MeMgBr (0.37 mL, 1.1 mmol, 3 M) and DBTO<sub>2</sub> (0.04 g, 0.184 mmol), dissolved in a mixture of Toluene/THF (10:2, v/v), with constant stirring giving a yellow solution. The reaction mixture was refluxed under argon in a Schlenk line, constantly stirred for 4 d. A white precipitate was observed to form gradually, heating was stopped and the mixture hydrolyzed once room temperature had been reached, using HCl (10 mL, 10%) in a well-vented fume hood. The remaining residue was then extracted using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> washings (3 × 10 mL), the organic layer separated from the aqueous one in a funnel and dried using anhydrous MgSO<sub>4</sub>, collected and analyzed by GC-MS.

#### 4.4. Catalytic deoxydesulfuration of sulfones

A typical experiment was made as follows: in the glove box, a 50-mL Schlenk flask was charged with [Ni(dippe)H]<sub>2</sub> (0.002 g, 0.0031 mmol) and DBTO<sub>2</sub> (0.067 g, 0.31 mmol), and to it was added a 10:2 v/v mixture of toluene (10 mL) and THF (2 mL), the resulting solution constantly stirred for 30 min, at room temperature. After complete mixing and venting all the released gases in the dry box, a 3.0-M solution of MeMgBr (0.62 mL, 1.86 mmol) was added to the mixture, the solution observed to change from red to orange. The reaction mixture was then heated to reflux for 4 d under argon atmosphere in a Schlenk line; during which time, a blend of precipitates (beige to brown) was observed to form gradually. Heating was stopped after the mentioned time, the mixture hydrolyzed at room temperature, following the procedure described above. A strong effervescence was observed upon addition of the mineral acid, consistent with release of H<sub>2</sub>S (*caution poisonous gas!*), which was bubbled into a concentrated Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> solution in water trap thereby precipitating PbS as a black solid. After the venting of all gases, the latter mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 7 mL), and the organic layers separated and dried as described above and then analyzed by GC-MS. To note, whenever the characterization of the solid was required, acid hydrolysis was avoided; the reaction mixture centrifuged and washed with hexanes and acetone. The solid was dried for 4 h under high vacuum and analyzed by Powder-XRD against MgO, MgBr<sub>2</sub> and MgS standards.

## Acknowledgements

The authors would like to thank DGAPA-UNAM (IN202907-3) and CONACYT for grant (F80606). A. Oviedo also thanks CONACYT for a Ph.D. studies grant. We also thank Cecilia Salcedo (USAI-UNAM) for powder X-ray determinations and to Marco G. Crestani for technical assistance.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molcata.2008.06.015.

## References

- [1] R.A. Sanchez-Delgado, *Organometallic Modelling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 2002.
- [2] U.S. Environmental protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>).
- [3] European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.
- [4] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem.* 31 (1992) 1577.
- [5] (a) R.E. Levy, A.S. Rappas, (Unipure Corporation), S.J. Decanio, P.V. Nero, (Texaco Inc.) World Refining, Annual meeting in March 2001, NPRA. [www.unipure.corp.com/wrefine.pdf](http://www.unipure.corp.com/wrefine.pdf);  
(b) R.E. Levy, A.S. Rappas, (Unipure Corporation), S.J. Decanio, P.V. Nero, (Texaco Inc.) Presentation at AIChE 2002 Spring Meeting New Orleans, in March 2002, NPRA. [www.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf](http://www.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf).
- [6] F.M. Collins, R.A. Lucy, C. Sharp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 397.
- [7] A. Desphande, A. Bassi, A. Praskash, *Energy Fuels* 19 (1) (2005) 28.
- [8] G. Yu, S. Lu, H. Chen, Z. Zhu, *Energy Fuels* 19 (2) (2005) 447.
- [9] A.K. Sharipov, V.R. Nigmatullin, *Chem. Technol. Fuels Oils* 41 (3) (2005) 225.
- [10] (a) J.L. García-Gutiérrez, G.A. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, F. Murrieta-Guevara, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 366;  
(b) J.L. García-Gutiérrez, G.A. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevara, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 15.
- [11] Z. Yu, J.G. Verkade, *Phosphorous Sulfur Silicon Rel. Elem.* 133 (1998) 79.
- [12] (a) C. Caubère-Kuehm, A. Guilmart, S. Becker-Adach, Y. Fort, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8987;  
(b) S. Becker, Y. Fort, R. Vanderesse, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2963;  
(c) S. Becker, Y. Fort, P. Caubère, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 6194.
- [13] J.M. Khurana, V. Sharma, S.A. Chacko, *Tetrahedron* 63 (2007) 966–969.
- [14] F.G. Bordwell, W.H. McKellin, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 2251.
- [15] F.G. Bordwell, W.H. McKellin, D. Babcock, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5566.
- [16] (a) M.C. Chan, K.M. Cheng, K.M. Ho, C.T. Ng, T.M. Yam, B.S.L. Wang, T.Y. Luh, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4466;  
(b) E. Akgün, K. Mahmood, C.A. Mathis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 761;  
(c) W.P. Weber, P. Stromquist, T.I. Ito, *Tetrahedron Lett.* 30 (1974) 2595.
- [17] G.M. Badger, P. Cheuychit, W.H.F. Sasee, *Aust. J. Chem.* 17 (3) (1964) 371.
- [18] J.N. Gardner, S. Kaiser, A. Krubiner, H. Lucas, *Can. J. Chem.* 51 (9) (1973) 1419.
- [19] (a) A.R. Katritzky, R.A. Barcock, E.S. Ignatchenko, S.M. Allin, M. Siskin, C.W. Hudson, *Energy Fuels* 11 (1997) 150;  
(b) T.R. Varga, Y. Ikeda, H. Tomiyasu, *Energy Fuels* 18 (2004) 287.
- [20] L. Kevan, P.L. Hall, E. Kaiser, *J. Phys. Chem.* 70 (3) (1966) 853.
- [21] Y. Shiraiishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasa, *Energy Fuels* 17 (2003) 95.
- [22] N. Furukawa, S. Ogawa, K. Matsumura, T. Shibutani, H. Fujihara, *Chem. Lett.* (1990) 979.
- [23] N. Furukawa, S. Ogawa, K. Matsumura, T. Shibutani, H. Fujihara, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 6341.
- [24] J.M. Khurana, A. Ray, S. Singh, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3829.
- [25] L.T. Ho, C. Wong, *Synthesis* 4 (1973) 206.
- [26] See for instance:  
(a) J.J. García, B.E. Mann, H. Adams, N.A. Bailey, P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2179;  
(b) A. Arévalo, S. Bernès, J.J. García, P.M. Maitlis, *Organometallics* 18 (1999) 1680;  
(c) M. Hernández, G. Miralrio, A. Arévalo, S. Bernès, J.J. García, C. López, P.M. Maitlis, F. Del Río, *Organometallics* 20 (2001) 4061;  
(d) A. Chehata, A. Oviedo, A. Arévalo, S. Bernès, J.J. García, *Organometallics* 22 (2003) 1585;  
(e) G. Picazo, A. Arévalo, S. Bernès, J.J. García, *Organometallics* 22 (2003) 4734.
- [27] (a) J. Torres-Nieto, A. Arévalo, P. García-Gutiérrez, A. Acosta-Ramírez, J.J. García, *Organometallics* 23 (2004) 4534;  
(b) J. Torres-Nieto, A. Arévalo, J.J. García, *Organometallics* 26 (2007) 2228.
- [28] Relevant  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR signals (THF- $d_6$ ): [(dippe) $_2$ Ni]  $\delta$  55.93 (s); [(dippe) $_2$ Ni $_2$ ( $\mu$ -S)]  $\delta$  79.78 (s), 74.75 (s); [(dippe)Ni( $\mu$ -S)] $_2$   $\delta$  79.24 (s); [(dippe)Ni( $\mu$ -S)] $_2$  Ni(2,2'-biphenyl)  $\delta$  80.82(s); [(dippe) $_2$ Ni( $\eta^2$ -(C,C)-C $_{12}$ H $_8$ )]  $\delta$  69.5(s); [(dippe) $_2$ Ni( $\eta^2$ -(C,S)-C $_{12}$ H $_8$ S)] (in toluene- $d_8$ )  $\delta$  74.39(d,  $^2J_{P-P}$ =10 Hz), 75.55 (d,  $^2J_{P-P}$ =10 Hz), [dippeO $_2$ ]  $\delta$  53.85(s); [dippeO]  $\delta$  53.03(d,  $^2J_{P-P}$ =35.7 Hz), 11.86 (d,  $^2J_{P-P}$ =35.7 Hz); [dippe]  $\delta$  10.16. (s).
- [29] (a) W.D. Jones, D.A. Vivic, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10855;  
(b) W.D. Jones, D.A. Vivic, *Organometallics* 17 (1998) 3411.
- [30] (a) D.A. Vivic, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4070;  
(b) D.A. Vivic, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7606.
- [31] J.J. García, N.M. Brunkan, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9547.
- [32] (a) B.M. Trost, R.W. La Rochelle, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6077;  
(b) B.M. Trost, R.C. Atkins, L. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1285.
- [33] Further details on sulfuranes see: N. Furukawa, S. Sato, *Organosulfur Chemistry I*, Springer-Verlag, Berlin, 1999 (Chap. 2), pp. 90–129.
- [34] I. Bach, R. Goddard, C. Kopiske, K. Seevogel, K.R. Pörschke, *Organometallics* 18 (1999) 10.
- [35] F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 113.
- [36] F.G.N. Cloke, V.C. Gibson, M.L.H. Green, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2227.
- [37] K.-R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Z. Naturforsch B: Anorg. Chem. Org. Chem.* 48 (1993) 608–626.
- [38] (a) R. Gerdil, E.A.C. Lucken, *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1965) 213;  
(b) H. Gilman, G.R. Wilder, *J. Am. Chem. Soc.* 22 (1957) 523.

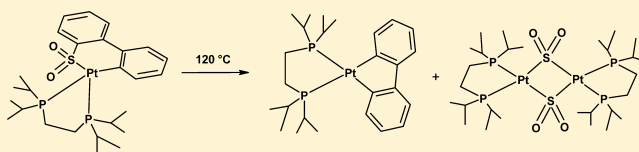
# Mechanistic Insights into the C–S Bond Breaking in Dibenzothiophene Sulfones

Alberto Oviedo, Alma Arévalo, Marcos Flores-Alamo, and Juventino J. García\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City 04510, México

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The reactivity of Grignard reagents in the presence of nickel catalysts is known to be highly efficient in the deoxydesulfurization of dibenzothiophene sulfone (DBTO<sub>2</sub>), 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBTO<sub>2</sub>), and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>), to yield sulfur-free biphenyls via cross-coupling reactions. However, the mechanistic details involved in the process remained unknown. In this report the reactivity of [(dippe)Pt(μ-H)]<sub>2</sub> with DBTO<sub>2</sub> turned out to be catalytically less efficient compared with [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, but the first allowed the isolation and full characterization of several reaction intermediates, such as [(dippe)Pt(κ<sup>2</sup>-C,S-DBTO<sub>2</sub>)]. It was demonstrated that this is a key intermediate in all the deoxydesulfurization reactions of the above-mentioned aromatic sulfones (DBTsO<sub>2</sub>).



## INTRODUCTION

The removal of sulfur from petroleum and other fossil feedstocks is a highly important activity in refineries worldwide, due to the increasingly tougher specifications for sulfur contents in fuels. In this context, acceptable sulfur contents in dispensed gasoline and diesels in the USA (<30 ppm, 2006),<sup>1</sup> Europe (<10 ppm, 2008), and Canada are diminishing.<sup>2</sup> Therefore it is necessary to lower the atmospheric contaminants caused by the emission of SO<sub>x</sub> as byproducts of the fuel combustion process contribute to acid rain production. Another important reason to eliminate sulfur contaminants from fuel is that there are several diseases related to prolonged exposure to SO<sub>x</sub> adsorbed particles in humans.<sup>3</sup> The most refractory compounds present in fossil fuels are methyl-substituted dibenzothiophenes, such as 4-methyldibenzothiophene (MeDBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (Me<sub>2</sub>DBT). These species typically exhibit low conversions in the industrial hydrodesulfurization process (HDS), which uses high temperatures (300–400 °C), high pressures of hydrogen (150–1000 psi), and heterogeneous catalysts based on Mo, Co, and W sulfides.

An alternative technology to eliminate methyl-substituted dibenzothiophenes without the use of hydrogen is oxidative desulfurization (ODS), which consists in the oxidation of the above-mentioned sulfur compounds to yield the corresponding sulfoxides and sulfones, all of them exhibiting high melting and boiling points and relative chemical inertness;<sup>4</sup> ODS uses peroxides as oxidant agents in basic (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>5</sup> or acid conditions,<sup>6</sup> in a biphasic system of diesel–acetonitrile with polymolybdates,<sup>7</sup> and in the ultrasound-assisted use of ionic liquids.<sup>8</sup> ODS has been widely studied according to several patents on this topic.<sup>9</sup> However, the produced sulfoxides and sulfones are considered an industrial waste even when these compounds have great potential as raw materials in organic synthesis.

The activation of sulfones via the coordination of the oxygen atoms has been reported by using zirconium and titanium<sup>10</sup> and also for rhodium,<sup>11</sup> lithium,<sup>12</sup> and palladium.<sup>13</sup> However, the C–S bond cleavage of sulfoxides and sulfones has been scarcely studied. Some relevant examples have been reported for cobalt metallocenes such as [CpCo(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>14</sup> with ultrasonically dispersed potassium to activate unsaturated cyclic sulfones.<sup>15</sup> The elimination of the SO<sub>2</sub> moiety from the dibenzothiophene sulfone (DBTO<sub>2</sub>) has also been less studied and has been achieved under severe conditions, either by using sodium metal and liquid ammonia<sup>16</sup> or with Nickel Containing Complex Reducing Agents (NiCRA's).<sup>17</sup> The use of other methodologies for the SO<sub>2</sub> Nickel Containing Complex Reducing Agents (extrusion) from aromatic and heterocyclic sulfones has been reported, for instance, the use of supercritical water<sup>18</sup> and radiolytic<sup>19</sup> or photochemically assisted processes.<sup>20</sup> Particularly, the latter is effective for the desulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes (DBT) sulfones in 2-propanol.

Our group has maintained interest in the C–S activation of DBTs.<sup>21</sup> Recently, we reported the activation and catalytic deoxydesulfurization of dibenzothiophene sulfones (DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>) in high yields to produce the sulfur-free substituted methyl-biphenyl derivatives, using a variety of nickel precursors in low oxidation states (see Scheme 1).<sup>22</sup>

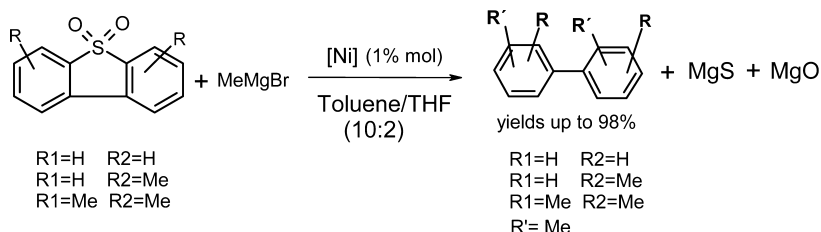
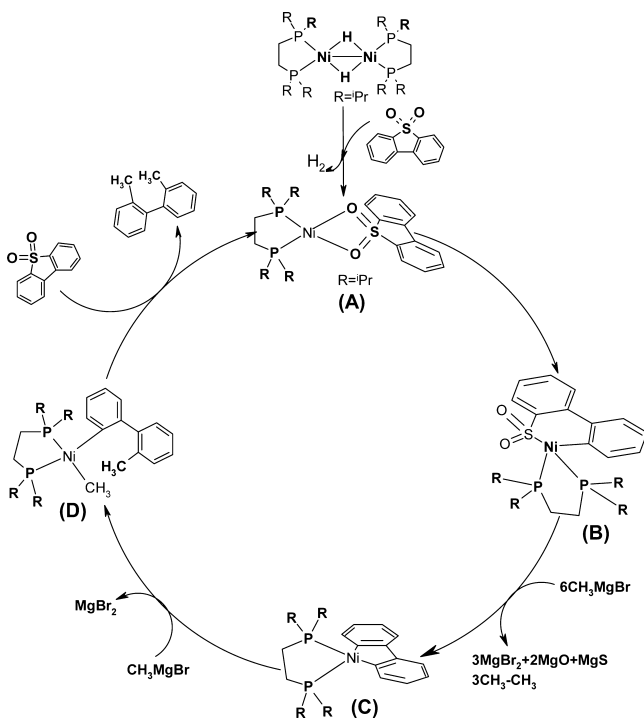
A ring-opening mechanistic pathway via a sulfenametalacycle of the type [(dippe)Ni(κ<sup>2</sup>-C,S-DBTO<sub>2</sub>)] was suggested as a key intermediate in the mechanistic proposal over a pathway via the reduction of the corresponding sulfone to dibenzothiophene; the latter was initially ruled out considering the high oxidesulfurization yields that would not be expected if DBTs could be generated from DBTsO<sub>2</sub>.<sup>23</sup> However, the corresponding nickel intermediates could not be isolated or detected in

Received: April 3, 2012

Published: May 4, 2012



Scheme 1. General Reactivity of Deoxydesulfurization with Nickel Catalysts

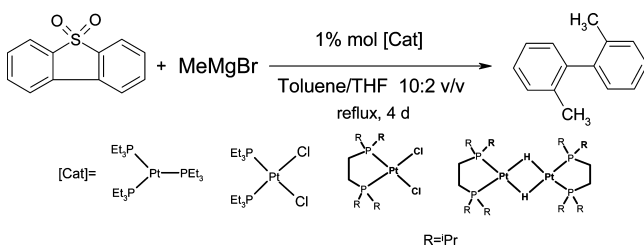
Scheme 2. Mechanistic Proposal for the Catalytic Deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub><sup>22</sup>

solution (Scheme 2). This encouraged us to isolate closely related intermediate species using platinum as metallic center, since Pt–C bonds are roughly 17 kcal/mol stronger than the corresponding Ni–C.<sup>24,25</sup> We disclose those findings herein.

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to make a direct comparison in reactivity with our previous findings with nickel, we prepared a variety of similar platinum catalytic precursors, including the complex  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\mu\text{-H})_2]$  (1); then we assessed the catalytic activity under the optimized reaction conditions found for nickel. A summary of the catalytic experiments and the corresponding results using platinum catalytic precursors is presented in Scheme 3 and Figure 1 respectively.

Scheme 3. Catalytic Experiments with Platinum Precursors



As a general trend, the platinum catalytic precursors exhibit lower conversions compared to the corresponding nickel analogues; this is in agreement with the expected stability of the intermediates having a robust Pt–C bond. Noteworthy, despite the expected results, complex  $[(\text{dippe})\text{PtCl}_2]$  (2) showed high conversion (>90%) toward deoxydesulfurization of DBTO<sub>2</sub> and 4MeDBTO<sub>2</sub>, similar to the nickel analogue  $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ . The last was highly active with all sulfones; in sharp contrast, complex 1 was completely ineffective in the catalytic process. The use of complex  $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_2]$  (3) yielded a modest conversion (~30%) compared with the high activity of the nickel analogue  $[(\text{PEt}_3)_2\text{NiCl}_2]$ . Considering the above, in order to isolate the potential intermediates involved in catalysis, compound 1 was selected as a good candidate due to its poor catalytic performance, although highly similar to compounds 2 and 3. Reactions of 1 with DBTO<sub>2</sub>, 4-MeDBTO<sub>2</sub>, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> were assessed as depicted in Scheme 4.

Compounds derived from the sulfone ring-opening (4–6) were detected; particularly, complex  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\kappa^2\text{-C,S-DBTO}_2)]$  (4) displays resonances in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum at  $\delta$  71.48 (s,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 1941$  Hz) and 55.29 (s,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2374$  Hz), just as seen in closely related thiaplitanacycles derived from dibenzothiophenes.<sup>26</sup> Table 1 contains the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR details for the sulfonaplitanacycles derived from DBTsO<sub>2</sub>. In addition, FT-IR spectra showed bands for these compounds at 1269 (m), 1079 (s), and 1022 (s)  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to the symmetric and asymmetric vibrational modes, respectively, of the SO<sub>2</sub> moiety,<sup>27–29</sup> showing a shift to lower energy compared with the free DBTO<sub>2</sub> (1287(s) and 1162 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ) upon coordination.

Suitable crystals for X-ray diffraction were obtained on cooling a benzene solution of complex 4 at  $-20$  °C overnight, allowing full structural characterization of that compound. The corresponding ORTEP representation is depicted in Figure 2, and a summary of crystallographic data for 4 can be found in Table 2. The geometry is slightly distorted square planar around platinum, the metal center is situated 0.0951(5) Å above the P1/P2/C13/S1 plane with a rms deviation of fitted atoms of 0.0812, and the sum of the angles P(1)–Pt(1)–P(2) 86.29(2)°, S(1)–Pt(1)–P(2) 98.48(2)°, C(13)–Pt(1)–S(1) 83.51(6)°, and C(13)–Pt(1)–P(1) 91.32(5)° is 359.6°, confirming such geometry around the metal center. Also, the structure displays a characteristic biphenyl twist of 36.85(1)°, and a comparison with closely reported compounds such as other thiaplitanacycles with a chelating dippe is of interest. For instance, the complex  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\kappa^2\text{-C,S-C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$  reported by Vicic and Jones<sup>26c</sup> displays a more regular square planar geometry compared with complex 4 due to the presence in the last of the oxygen over the sulfur atom, causing an increment in the angle S(1)–Pt(1)–P(2), 98.48(2)°, compared with the same angle in the thiaplitanacycle, S–Pt–P 95.2(5)°, and consequently a decrease in the opposite angle, C(13)–Pt(1)–P(1)

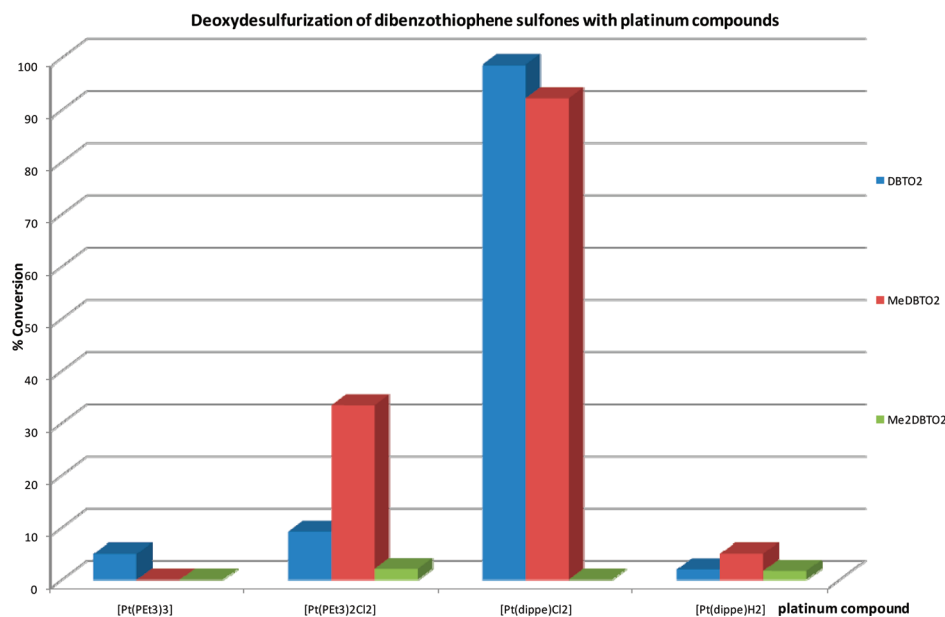
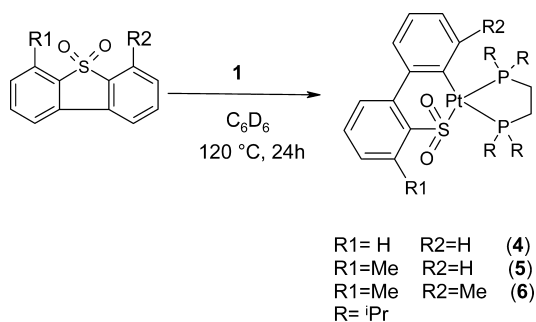


Figure 1. Platinum-catalyzed deoxydesulfurization of dibenzothiophene sulfones with MeMgBr.

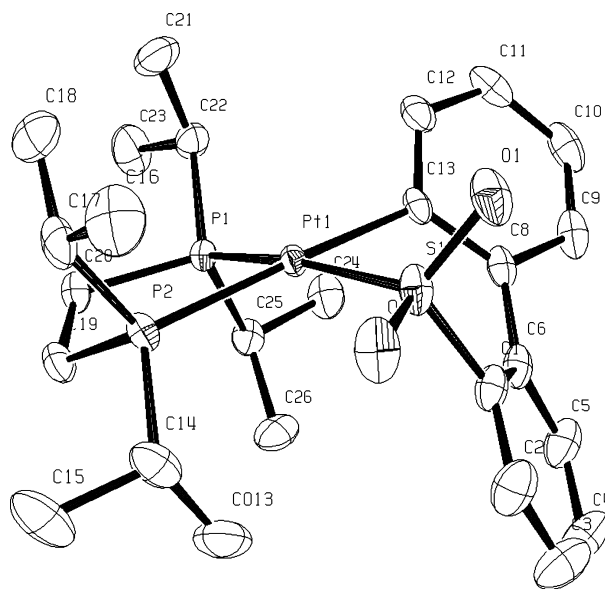
#### Scheme 4. Ring-Opening for DBT Sulfones with Platinum



91.32(6)°, compared with the same angle, C–Pt–P 95.0(1)°, in the thiaplitanacycle. Also of interest is the observed shorter distance of S(1)–Pt(1) (2.2986(6) Å) in complex 4 compared with the same one in the thiaplitanacycle, S–Pt 2.348(1) Å, perhaps due to an increment in the electron density provided by the SO<sub>2</sub> moiety to the S–Pt bond. Regarding this, a further look into the geometry and distances around the sulfur atom in 4 shows a distorted tetrahedral geometry with an angle O(1)–S(1)–O(2) of 113.71(10)°, smaller than in the free sulfone, O–S–O 120°,<sup>30</sup> and a S=O distance in complex 4 of 1.465 Å (av), slightly shorter than the same distance in the free sulfone, 1.49 Å. To note, the S–C distance in 4 is longer (1.814 Å)

Table 1. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR Data for Complexes of the Type [(dippe)Pt(κ<sup>2</sup>-C,S-sulfone)]

Complex	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}
<p style="text-align: center;">(4)</p>	55.29 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =2473 Hz 71.48 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =1941 Hz
<p style="text-align: center;">(5)</p>	54.54 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =2426 Hz 69.73 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =1932 Hz
<p style="text-align: center;">(6)</p>	51.13 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =2219 Hz 69.27 ppm, <sup>1</sup> J <sub>Pt-P</sub> =2097 Hz



**Figure 2.** ORTEP drawing for  $4\text{-C}_6\text{H}_6$ . Ellipsoids are shown at the 50% probability level; hydrogen atoms and benzene are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å): C(13)–Pt(1) 2.072(2), S(1)–Pt(1) 2.2986(6), P(1)–Pt(1) 2.2892(6), P(2)–Pt(1) 2.3199(6), C(1)–S(1) 1.814(2), O(1)–S(1) 1.4635(18), O(2)–S(1) 1.4659(17). Bond angles (deg): P(1)–Pt(1)–S(1) 169.157(19), C(13)–Pt(1)–P(2) 176.78(6), P(1)–Pt(1)–P(2) 86.29(2), S(1)–Pt(1)–P(2) 98.48(2), C(13)–Pt(1)–S(1) 83.51(6), C(13)–Pt(1)–P(1) 91.32(6), C(1)–S(1)–Pt(1) 96.74(8), O(1)–S(1)–Pt(1) 115.97(8), O(2)–S(1)–Pt(1) 116.29(7), O(1)–S(1)–O(2) 113.71(10).

compared with that in the thiaplatinacycle (1.779 Å) and with the free DBTO<sub>2</sub> (1.74 Å), thus suggesting that the Pt–S bond is strengthened by the C–S bond weakening.

Noteworthy, even when sulfinate species are well known, they are derived from the SO<sub>2</sub> insertion reaction into the M–C bond of alkyl,<sup>31</sup> unsaturated rings,<sup>32,33</sup> and terminal phenyl derivatives,<sup>34</sup> but none of them from the ring-opening and metal insertion into the C–S bond of sulfones.

In order to assess the stability of the new compounds, the thermolysis in solution of complex 4 was studied by heating a sample up to 120 °C for a period of 10 d, monitored by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR. The results are shown in Scheme 5.

The thermal decomposition of complex 4 yielded a mixture of compounds. To note, complex 7 clearly represents evidence for the reaction sequence postulated in Scheme 2 (compounds B and C), i.e., the extrusion of SO<sub>2</sub> from the sulfinateplatinacycles derived from DBTO<sub>2</sub>. Since no Grignard reagents were used in the current case, the extruded SO<sub>2</sub> moiety forms a binuclear platinum compound, 9, along with 8 and free DBTO<sub>2</sub>. A recrystallized sample of 9 was independently reacted with an excess of MeMgBr, to yield MgO, MgS, and MgBr<sub>2</sub>, confirming the above reaction in Scheme 2. Compounds 7 and 8 were characterized by comparing them with authentic samples prepared independently (*vide infra*). The new compound 9 crystallized with two molecules of DBTO<sub>2</sub> on cooling a reaction mixture at –20 °C. Suitable crystals for X-ray diffraction studies were obtained, allowing full characterization of complex 9. The corresponding ORTEP representation is depicted in Figure 3.

Complex 9 displays an arrangement of two platinum centers in a square-planar geometry with bridging SO<sub>2</sub>. The average

**Table 2.** Summary of Crystallographic Data for 4 and 9

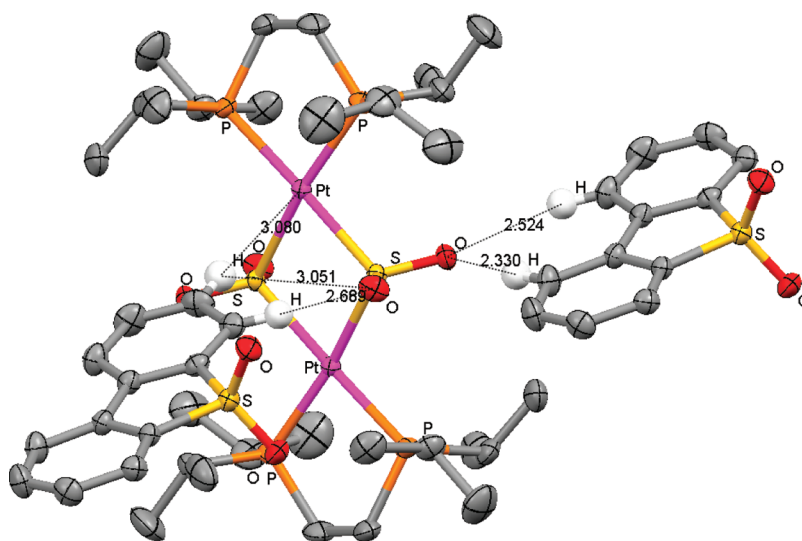
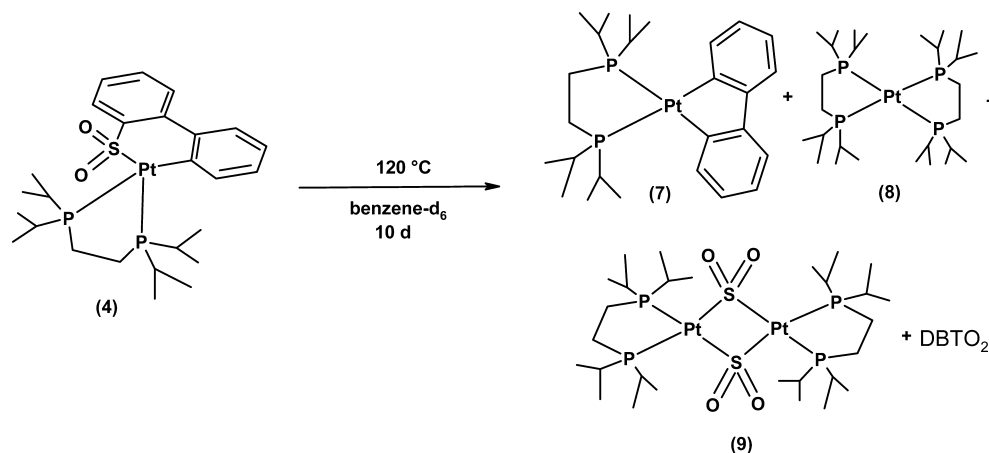
	4	9
empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>43</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
fw	712.72	1553.57
temperature (K)	193(2)	193(2)
wavelength (Å)	0.71073	0.71073
cryst syst	monoclinic	monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
unit cell dimens	a = 12.30300(10) Å b = 17.4680(2) Å c = 13.8190(2) Å α = 90° β = 98.4850(10)° γ = 90°	a = 11.10870(10) Å b = 16.7375(2) Å c = 17.0714(2) Å α = 90° β = 93.1390(10)° γ = 90°
volume (Å <sup>3</sup> )	2937.32(6)	3169.36(6)
Z	4	2
density(calcd) (g cm <sup>-3</sup> )	1.612	1.628
μ (mm <sup>-1</sup> )	4.981	4.692
F(000)	1428	1556
cryst color	colorless	yellow
cryst size (mm)	0.2 × 0.15 × 0.1	0.3 × 0.25 × 0.15
θ range (deg)	3.12 to 25.35	3.05 to 26.05
no. reflns collected	20 592	21 700
no. independent reflns	5371 [R(int) = 0.0251]	6251 [R(int) = 0.0247]
obsd reflns	4648	5394
absorp corr	analytical	analytical
max. and min. transmn	0.6105 and 0.4258	0.891 and 0.779
refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
data/restraints/params	5371/0/324	6251/0/343
GOF on F <sup>2</sup>	1.004	0.999
final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0151, wR2 = 0.0340	R1 = 0.0180, wR2 = 0.0369
R indices (all data)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0347	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0378

P–Pt–P angle is 86.25(2)°, typical of a diphosphine. The Pt–Pt distance is 3.605(10) Å, approximately 0.145 Å longer than the sum of their van der Waals radii, indicative of the absence of a metal–metal interaction. The average Pt–S distance is typical of a single-bond interaction at 2.338 Å in closely related compounds. Noteworthy, the symmetric unit exhibits an interaction of the SO<sub>2</sub> bridging moiety with the aromatic hydrogens of a cocrystallized DBTO<sub>2</sub>, since several short O–H and S–H contacts, which probably stabilize 9 in the solid state, are observed, for instance, C(5)–H(5)⋯O(3) 2.524(1), C(8)–H(8)⋯O(3) 2.330(2), C(3)–H(3)⋯O(4) 3.051(2), C(2)–H(2)⋯O(4) 2.689(3) Å, and C(8)–H(8)⋯S(3) 3.0810(1) Å. Additionally, there is a C(3)–H(3)⋯Pt(1) interaction with a distance of 3.080(1) Å.

We envisaged an alternative synthesis for complex 4 via the independent preparation of complex 7, according to the reaction depicted in Scheme 6. The formation of platinacycle 7 was confirmed by multinuclear NMR (see Experimental Section). However, the insertion reaction of SO<sub>2</sub> gas into 7 to yield 4 was unsuccessful using a variety of reaction conditions, probably due to the high stability of the chelating biphenyl moiety.<sup>35</sup>

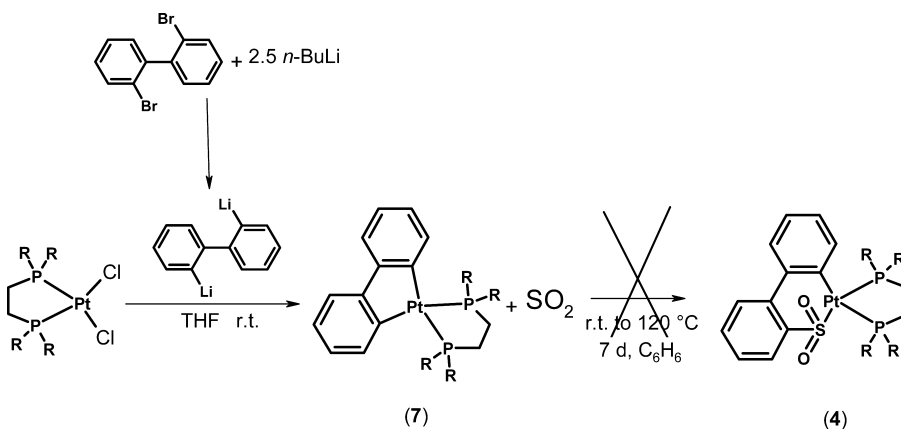
## CONCLUSIONS

The current results confirm the occurrence of a ring-opening reaction during the catalytic oxidesulfurization of dibenzothioephene sulfones. The key intermediary is a sulfinateplatinacycle,

Scheme 5. Thermolysis Reaction of  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\kappa^2\text{-C,S-DBTO}_2)]$  (4)

**Figure 3.** ORTEP drawing for 9-2DBTO<sub>2</sub>. Ellipsoids are shown at the 50% probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å): P(1)–Pt(1) 2.3082(6), P(2)–Pt(1) 2.3040(6), Pt(1)–S(3) 2.3321(6), O(4)–S(3) 1.4807(17), O(3)–S(3) 1.4858(15). Bond angles (deg): P(2)–Pt(1)–P(1) 86.25(2), P(2)–Pt(1)–S(3) 96.21(2), O(2)–S(2)–O(1) 117.18(10), P(1)–Pt(1)–S(3) 177.18(2), P(2)–Pt(1)–S(3) #2 171.29(2). Short contact interactions (Å): O(3)⋯H(5) 2.524(1), O(3)⋯H(8) 2.330(2), S(3)⋯H(8) 3.083, O(4)⋯H(3) 3.051, O(4)⋯H(2) 2.689 (3), S(3)⋯H(8) 3.0810(1), Pt(1)⋯H(3) 3.080(1).

Scheme 6. Alternative Synthesis of Complex 4



which in the case of nickel is a rather elusive compound to be isolated or detected in solution, while in the case of platinum and DBTO<sub>2</sub>, the complex could be structurally characterized as

complex 4. Sulfones 4-MeDBTO<sub>2</sub> and 4,6-Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub> also form sulfonaplatinacycles in solution, which allowed high oxidesulfurization yields.

Thermolysis of complex **4** confirms the production of a sulfur-free biphenyl moiety (complex **7**) and the extrusion of sulfur as SO<sub>2</sub> (complex **9**). The release of SO<sub>2</sub> turned out to be an irreversible process under the explored reaction conditions.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General Considerations.** All procedures were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques, using an MBraun glovebox (<1 ppm H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) under high-purity argon (Praxair, 99.998%). THF (J.T. Baker) was dried using an MBraun MB-SPS solvent purification system. Toluene (J.T. Baker) was dried over sodium and distilled under an inert atmosphere. Superhydride Li(BEt<sub>3</sub>)H (1.0 M, THF solution), n-BuLi (2.5 M, hexanes solution), and SO<sub>2</sub> (gas, 99.9%) were supplied by Aldrich. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in the glovebox, for at least 24 h prior to use. DBT, MeDBT, and Me<sub>2</sub>DBT were purchased from Aldrich and were used as received to prepare the corresponding sulfones: DBTO<sub>2</sub>, MeDBTO<sub>2</sub>, and Me<sub>2</sub>DBTO<sub>2</sub>, which were dried *in vacuo* prior to their use.<sup>36</sup> The chelating bisphosphine ligand, dippe, was prepared from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) and the corresponding isopropylmagnesium chloride solution (2.0 M, in THF solution, Aldrich).<sup>37</sup> [(dippe)Pt(μ-H)]<sub>2</sub> was prepared as reported<sup>38</sup> from [(dippe)PtCl<sub>2</sub>] using a Na/Hg amalgam in 1 atm of H<sub>2</sub> in a THF solution at room temperature. Neutral alumina and silica were heated at 200 °C under vacuum for 2 d and stored in the glovebox. All other chemicals and filter aids were reagent grade and were used as received. Isolated complexes were purified by crystallization or column chromatography. <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were determined at room temperature in benzene-*d*<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H chemical shifts (δ, ppm) are reported relative to the residual proton resonances in the corresponding deuterated solvent. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All spectra were carried out using thin-wall (0.38 cm) WILDMAD NMR tubes with J. Young valves. Catalytic experiments were carried out in a 100 mL Parr, T315SS stainless steel reactor. Elemental analyses (EAs) were also performed by USAI-UNAM using a Perkin-Elmer 2400 microanalyzer. Unless otherwise stated, EAs of pure compounds showed variable inconsistencies due to their high oxygen sensitivity and were not reported; however, most of them displayed satisfactory MS-EI<sup>+</sup>. Mass spectrometry determinations (MS-EI<sup>+</sup>) of pure compounds were performed by USAI-UNAM using a Thermo-Electron DFS.

**Catalytic Deoxydesulfurization of Sulfones of Dibenzothio-*phene*.** A typical experiment was performed as follows: in the glovebox, a 50 mL Schlenk flask was charged with [Pt(dippe)H]<sub>2</sub> (0.002 g, 0.0031 mmol) and DBTO<sub>2</sub> (0.067 g, 0.31 mmol), added in a 10:2 v/v mixture of toluene (10 mL) and THF (2 mL). The resulting solution was stirred for 30 min at room temperature, venting all the released gases in the drybox. After this time, a 3.0 M solution of MeMgBr (0.62 mL, 1.86 mmol) was added to the mixture, a color change being observed from red to orange. The reaction mixture was then heated to reflux for 4 days under argon in a Schlenk line. A blend of precipitates (beige to brown) was observed to form gradually. After that time, the reaction mixture was then acid-hydrolyzed at room temperature. A strong effervescence was observed upon addition of mineral acid (HCl, 10 mL, 10% vol), due to the release of H<sub>2</sub>S (*caution poisonous gas!*), which was bubbled into a trap with a Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> solution, thereby precipitating PbS as a black solid. After venting all gases, the remaining mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 7 mL), and the organic layers were separated, dried, and analyzed by GC-MS. To note, if a characterization of the solid was required, acid hydrolysis was avoided and the reaction mixture was centrifuged and washed with hexanes and acetone. The solid was dried for 4 h under high vacuum and analyzed by powder-XRD, confirming the presence of MgO, MgBr<sub>2</sub>, and MgS.

**Preparation of [Pt(dippe)(η<sup>2</sup>-(C,S-DBTO<sub>2</sub>))] (**4**).** A representative experiment was carried out as follows: in a drybox a Schlenk tube with a Teflon valve was charged with [(dippe)PtH]<sub>2</sub> (0.04 g, 0.0436 mmol) dissolved in 1 mL of benzene and DBTO<sub>2</sub> (0.018 g, 0.0872 mmol)

suspended in the same solvent (3 mL). The mixture was sealed and warmed at 120 °C in a silicone oil bath. After 24 h, the heating was stopped and the solution was filtered through a 2 cm column of alumina, yielding a yellow solution. After solvent evaporation a yellow solid was obtained, which was vacuum-dried for 6 h. <sup>1</sup>H NMR: δ 8.5–8.45 (m, 1H), 7.443–7.180 (m, 2H), 7.05–6.95 (m, 1H), 6.9–6.85 (m, 1H), 6.75–6.7 (m, 2H), 2.5–1.5 (br m, 4H), 1.5–1.2 (m, 4H), (m, 24 H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.32 MHz): δ 71.597 (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1941 Hz), 55.29 (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2473 Hz). IR [cm<sup>-1</sup>]: 1269m, 1079s, 1022s. [FAB<sup>+</sup>]: *m/z* 675. Mp: 141–142 °C; dec above 180 °C. Anal. Calcd: C 49.35, H 6.9. Found: C 49.13, H 6.80. Yield: 80%.

Compounds **5** (yield 76%) and **6** (yield 43%) were prepared and monitored in a completely similar way. Key <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} signals in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (121.32 MHz): δ 54.54, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2426 Hz, 69.73, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1932 Hz, for **5**; 54.54, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2426 Hz, 69.73, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1932 Hz, for **6**.

**Thermolysis Reaction for Complex 4.** A NMR tube with a J. Young valve was loaded with 0.04 g of complex **4** and 0.75 mL of benzene-*d*<sub>6</sub>, monitored every 4 h for 10 d, heating from room temperature to 120 °C. The relative yields of **7** (60%), **8** (10%), and **9** (30%) were obtained by integration of the characteristic signals by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR. An authentic sample of **7** was prepared as described (*vide infra*). Crystals for **9** were obtained on cooling the reaction mixture at –20 °C in the freezer within the drybox.

**Preparation of [Pt(dippe)(η<sup>2</sup>-(C,C-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))] (**7**).** A stirred solution of 2,2'-dibromobiphenyl (0.05 g, 0.16 mmol) in 10 mL of THF was reacted by dropwise addition of *n*-butyllithium (0.147 mL of a 2.5 M solution of THF) in an ice/acetone bath. Then the mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. A suspension of [(dippe)PtCl<sub>2</sub>] (0.84 g, 0.16 mmol) in THF (3 mL) was then added, and the resulting solution was stirred at room temperature for 2 h and the solvent was then removed under vacuum. The resulting residue was extracted with toluene and filtered. Toluene was then evaporated under vacuum, and the residue yielded a yellow powder. Yield: 87%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.32 MHz): δ 63.32 (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1676 Hz).

**Reactivity of Complex 7 with SO<sub>2</sub>.** A benzene-*d*<sub>6</sub> solution of **7** (0.039 g, 0.068 mmol) was bubbled with SO<sub>2</sub> (*caution, poisonous gas!*) at –70 °C for 10 min. Then the system was sealed and gently heated from room temperature to 120 °C during 10 days without any changes in the reaction mixture, monitored by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.32 MHz): δ 63.32 (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1676 Hz).

**X-ray Structure Determination.** The crystals for compounds **4** and **9** were first cryoprotected using Paratone-N and mounted on glass fibers; immediately, the crystals were cooled at 193(2) K using a Cryojet cryostream (Oxford Cryosystems device). Diffraction data were collected on an Oxford Diffraction Gemini diffractometer with a CCD-Atlas area detector using a graphite-monochromated radiation source, λ<sub>Mo Kα</sub> = 0.71073 Å. CrysAlisPro and CrysAlis RED software packages<sup>39a</sup> were used for data collection and data integration. All data sets consisted of frames of intensity data collected with a frame width of 1° in ω, a counting time of 27 to 30 s/frame, and a crystal-to-detector distance of 55.00 mm. The double pass method of scanning was used to exclude any noise. The collected frames were integrated by using an orientation matrix determined from the narrow frame scans. Final cell constants were determined by a global refinement; collected data were corrected for absorbance by using analytical numeric absorption correction<sup>39b</sup> using a multifaceted crystal model based on expressions of the Laue symmetry using equivalent reflections.

Structure solution and refinement were carried out with the programs SHELXS97 and SHELXL97; for molecular graphics, ORTEP-3 for Windows was used.<sup>39d</sup> The software used to prepare material for publication was WinGX.<sup>39e</sup>

Full-matrix least-squares refinement was carried out by minimizing (F<sub>o</sub><sup>2</sup> – F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. H atoms attached to C atoms were placed in geometrically idealized positions and refined as riding on their parent atoms, with C–H = 0.95–1.00 Å and U<sub>iso</sub>(H) = 1.2U<sub>eq</sub>(C) or 1.5U<sub>eq</sub>(C) for aromatic, methylene, methyne, and methyl groups. Crystal data and experimental details of the structure determination are listed in the Supporting Information.



**■ ASSOCIATED CONTENT****■ Supporting Information**

This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

**■ AUTHOR INFORMATION****Corresponding Author**

\*E-mail: [juvent@unam.mx](mailto:juvent@unam.mx).

**Notes**

The authors declare no competing financial interest.

**■ ACKNOWLEDGMENTS**

We would like to thank DGAPA-UNAM (IN201010) and CONACYT for grant 0178265. A.O. also thanks CONACYT for a Ph.D. studies grant. We also thank Q. Adán Reyes-Sánchez for technical assistance.

**■ REFERENCES**

- (1) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>).
- (2) (a) European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998. (b) <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=0CDFB7C6-1&offset=2&toc=show>. (c) Künzli, N.; Kaiser, R. S.; Medina, S.; Studnicka, M.; Chanel O.; Filliger, P.; Herry, M.; Horak, F., Jr.; Puybonnieux-Texier, V.; Quénel, P.; Schneider, J.; Seethaler, R.; Vergnaud, J.-C.; Sommer, H. *Lancet*. **2000**, 356, 795. (d) <http://www.sbg.ac.at/ipk/avstudio/pierofun/mexico/air.htm>; [http://www.idrc.ca/en/ev-29135-201-1-DO\\_TOPIC.html](http://www.idrc.ca/en/ev-29135-201-1-DO_TOPIC.html). (e) Molina, T. L.; Molina, M. J. *Air Quality in the México Megacity. An Integrated Assessment*, 1st ed.; Springer-Kluwer Academic Publishers, 2002; p 286.
- (4) (a) Levy, R. E., Rappas, A. S. (Unipure Corporation) Decanio, S. J., Nero, P. V. (Texaco Inc.) World Refining, Annual Meeting in March 2001, NPRA. [www.unipure.corp.com/wrefine.pdf](http://www.unipure.corp.com/wrefine.pdf). (b) Levy, R. E., Rappas, A. S. (Unipure Corporation) Decanio, S. J., Nero, P. V. (Texaco Inc.) presentation at AIChE 2002 spring meeting New Orleans, March 2002, NPRA. [www.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf](http://www.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf).
- (5) Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A. *Energy Fuels* **2005**, 19, 28.
- (6) Sharipov, A. Kh.; Nigmatullin, V. R. *Chem. Technol. Fuels Oils* **2005**, 41, 225.
- (7) García-Gutierrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernández-Teran, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 305, 15.
- (8) Cheng, S. S.; Yen, T. F. *Energy Fuels* **2008**, 22, 1400.
- (9) Skov, E. R.; England, D. C. *Hydrocarbon Eng.* **2007**, May, 1–5.
- (10) Biagini, P.; Calderazzo, F.; Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Ramello, S.; Salvalaggio, M.; Santi, R.; Spera, S. *Dalton Trans.* **2004**, 2364.
- (11) Dikarev, E. V.; Becker, R. Y.; Block, E.; Shan, Z.; Curtis, R.; Haltiwanger, C.; Petrukina, M. A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7098.
- (12) Linnert, M.; Bruhn, C.; Wagner, C.; Steinborn, D. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2358.
- (13) Champan, C. J.; Frost, C. G.; Mahon, M. F. *Dalton Trans.* **2006**, 2251.
- (14) O'Connor, J. M.; Brunker, K. D.; Rheingold, A. L.; Zakharov, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4180.
- (15) Chou, T. S.; You, M. L. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2224.
- (16) Yu, Z.; Verkade, J. G. *Phosphorous, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1998**, 133, 79.
- (17) (a) Caubère-Kuehm, C.; Guilmar, A.; Becker-Adach, S.; Fort, Y.; Caubère, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8987.
- (18) (a) Katritzky, A. R.; Barcock, R. A.; Ignatchenko, E. S.; Allin, S. M.; Siskin, M.; Hudson, C. W. *Energy Fuels* **1997**, 11, 150. (b) Varga, T. R.; Ikeda, Y.; Tomiyasu, H. *Energy Fuels* **2004**, 18, 287.
- (19) Kevan, L.; Hall, P. L.; Kaiser, E. J. *Phys. Chem.* **1966**, 70, 853.
- (20) Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I. *Energy Fuels* **2003**, 17, 95.
- (21) See for instance: Arévalo, A.; García, J. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4063–4074.
- (22) Oviedo, A.; Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 293, 65.
- (23) (a) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García-Gutierrez, P.; Acosta-Ramirez, A.; García, J. J. *Organometallics* **2004**, 23, 4534. (b) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, 26, 2228.
- (24) Uddin, J.; Morales, M. C.; Maynard, J. H.; Landis, C. R. *Organometallics* **2006**, 25, 5566.
- (25) Ateşin, T. A.; Oster, S. S.; Skugrud, K.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2798.
- (26) (a) García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179. (b) García, J. J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12200. (c) Vicić, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, 17, 3411. (d) Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1999**, 18, 1680–1685.
- (27) Kubas, J. G. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 182.
- (28) Ritchey, J. M.; Moody, D. C.; Ryan, R. R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2276.
- (29) Moody, D.; Ryan, R. R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1823.
- (30) Kronfeld, R. L.; Sass, R. L. *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 981.
- (31) Morton, S. M.; Lachicotte, R. J.; Vicić, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, 18, 227.
- (32) Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Murtas, S. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1633.
- (33) Klinger, R. J.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2147.
- (34) Wojcicki, A. *Advances in Organometallic Chemistry*; Academic Press: New York, 1974; Vol. 12, p 32.
- (35) Alessio, E. *Chem. Rev.* **1990**, 104, 4203.
- (36) (a) Gerdil, R.; Lucken, E. A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 20, 213. (b) Gilman, H.; Wilder, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 22, 523.
- (37) Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227.
- (38) Schwartz, D. J.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4014–4025.
- (39) (a) *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*; Oxford Diffraction Ltd: Abingdon, England, 2010. (b) Clark, C.; Ried, J. S. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 887. (c) Sheldrick, G. M. *SHELXS97 and SHELXL97*; University of Göttingen: Germany, 2008. (d) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565. (e) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.

# **11.-ANEXO CRISTALOGRAFICO.**

Resumen de datos cristalográficos de los compuestos [(**dcype**)Ni( $\eta^1$ -((C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S))]. y [(**dippe**)Pt( $\eta^2$ -(C,S)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>)] (16).

	[( <b>dcype</b> )Ni( $\kappa^1$ -((C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S))].	[( <b>dippe</b> )Pt( $\eta^2$ -(C,S)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub> )] (16).
Fórmula empírica	C <sub>41</sub> H <sub>59</sub> NiP <sub>2</sub> S	C <sub>29</sub> H <sub>43</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt S
Peso molecular	704.59	712.72
Temperatura (K)	100(2) K	193(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å	0.71073
Systema cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo especial	P2(1)/c	P21/n
	a = 18.772(2) Å	a = 12.30300(10) Å
	b = 11.9971(14) Å	b = 17.4680(2) Å
	c = 17.096(2) Å	c = 13.8190(2) Å
Dimensiones de la celda unitaria		
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 105.280(2)^\circ$	$\beta = 98.4850(10)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3714.0(8) Å <sup>3</sup>	2937.32(6)
Z	4	4
Densidad (calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.260	1.612
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.693	4.981
F(000)	1516	1428
Color del cristal	naranja	inoloro
Medida del cristal (mm)	0.21 x 0.19 x 0.11	0.4267 x 0.1653 x 0.1393
Rango $\theta$ (deg)	1.12 to 25.08	3.12 to 26.04
No. reflns colectadas	35044	21594
No. reflns independientes	6588 [R(int) = 0.0334]	5794 [R(int) = 0.0254]
Corrección de absorción	ninguna	Analítica
Método de refinación	Matriz completa en minimos cuadrados de $F^2$	Matriz completa en minimos cuadrados de $F^2$
Datos / restricciones / parámetros	6588 / 0 / 406	5794 / 0 / 324
GOF on $F^2$	1.061	0.988
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0720	R1 = 0.0154, wR2 = 0.0339
Índices R (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0733	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0346

Resumen de datos cristalográficos de los compuestos **(17)** y **[(dippe)Pt( $\mu^2$ -((S)(SO<sub>2</sub>))<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> **(19)**.**

	<b>[(dippe)Pt(<math>\eta^2</math>-2,2'- (C,C)C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)](17)</b>	<b>[(dippe)Pt(<math>\mu^2</math>-((S)(SO<sub>2</sub>))<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (19).</b>
Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Peso molecular	609.61	1553.57
Temperatura (K)	177(2)	193(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å	0.71073
Systema cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P21/n	P21/n
Dimensiones de la celda unitaria	a= 10.1132(4) Å	a = 11.10870(10) Å
	b = 13.4243(4) Å	b = 16.7375(2) Å
	c = 18.4809(6) Å	c = 17.0714(2) Å
	$\alpha$ = 90°	$\alpha$ = 90°
	$\beta$ = 105.639(4)°	$\beta$ = 93.1390(10)°
	$\gamma$ = 90°	$\gamma$ = 90°.
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2416.13(14)	3169.36(6)
Z	4	2
Densidad (calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.676	1.628
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.951	4.692
<i>F</i> (000)	1216	1556
Color del cristal	amarillo	amarillo
Medida del cristal (mm)	0.5827 x 0.1183 x 0.0705	0.3 x 0.25 x 0.15
Rango $\theta$ (deg)	3.24 to 26.06	3.05 to 29.46
No. reflns colectadas	8163	24035
No. reflns independientes	4437 [R(int) = 0.0213]	7721 [R(int) = 0.0244]
Corrección de absorción	Analítica	Semiempírica apartir de equivalentes
Transmisión max. and min.	0.68 y 0.217	0.5 y 0.26319
Método de refinación	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>
Datos / restricciones / parámetros	4437 / 23 / 252	7721 / 0 / 343
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.923	0.975
Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	R1 = 0.0188, wR2 = 0.0354	R1 = 0.0201, wR2 = 0.0369
Índices <i>R</i> (all data)	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0359	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0380