



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**REACTIVIDAD DE PALADIO EN SISTEMAS DE DESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:  
Diego Andrés Roa Ardila

DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CD. MX.

NOVIEMBRE DE 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal: Dra. Verónica García Montalvo	Instituto de Química, UNAM
Vocal: Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Vocal: Dr. Jose Ivan Castillo Perez	Instituto de Química, UNAM
Secretario: Dr. Ilich Argel Ibarra	Inst. de Inv. en Materiales, UNAM

Este trabajo fue desarrollado en el laboratorio 304 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Ubicado en el edificio B de la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino José García Alejandro.

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitir ampliar mi formación académica y profesional, recibiendo la mejor educación académica y el desarrollo de investigación excelente. Además de mi crecimiento personal, con su pluralidad cultural e histórica.

A las instancias encargadas del financiamiento de este proyecto: DGAPA-UNAM con número de proyecto IN-200119, CONACYT con el proyecto A1-S-7657 y al PAIP de la Facultad de Química.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM y al CONACYT por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de maestría con número de becario 609095.

Al Dr. Juventino García Alejandre, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, su invaluable asesoría, su paciencia y constante apoyo que hicieron posible la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado asignado para la revisión de esta tesis, por sus sugerencias, correcciones y comentarios, que contribuyeron a la versión final de esta.

A la Dra. Alma Arévalo Salas, por su constante apoyo, sus enseñanzas y consejos durante la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros del laboratorio 304 (Dr. Gerson Eliad, M. en C. Elia Islas, M. en C. Jorge Garduño, Q. Javier Pérez, Q. César Gómez, Q. Alfredo Rodríguez, Q. Tania González, Jacobo Vázquez), y ex – miembros (Dra. Nahury Castellanos, M. en C Ruben Gutiérrez, M. en C Raymundo Esquer, M. en C. Alonso García y M. en C. Tamara Jurado) por las experiencias compartidas a través de estos años, así como sus sugerencias que contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

## ABREVIATURAS

°C: Celsius.

(PhBO)<sub>3</sub>: Trifenilboroxina

4-MeDBT: 4-metil dibenzotiofeno.

dippe: 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano.

dippeO: Monóxido de 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano.

dippeO<sub>2</sub>: Dióxido de 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano.

DBT: Dibenzotiofeno.

Et<sub>3</sub>SiH: Trietil silano.

g: Gramos.

GC-EM: Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas.

h: Horas.

HCl: Ácido clorhídrico.

HDS: Hidrodesulfuración.

HDSAC: Hidrodesulfuración y acoplamiento cruzado.

<sup>i</sup>Pr: Isopropilo.

KCl: Cloruro de potasio

mL: Mililitro.

o-terfenilo: Orto-terfenilo

[Pd(dba)<sub>2</sub>]: Bis(dibencilidenacetona)paladio (0)

[Pd(OAc)<sub>2</sub>]: Bis(acetato)paladio (II)

PhB(OH)<sub>2</sub>: Ácido fenilborónico.

PhSiH<sub>3</sub>: Fenilsilano.

t: tiempo.

t-BuO<sup>-</sup>: Ión terbutóxido.

t-BuOK: Terbutóxido de potasio.

TBAB: Bromuro de tetrabutil amonio.

TBAF: Fluoruro de tetrabutil amonio.

THF: Tetrahidrofurano.

## ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	<b>I</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b> .....	<b>3</b>
2.1. La remoción de azufre en el refinamiento de petróleo a nivel industrial .....	3
2.1.1. Hidrodesulfuración .....	4
2.2. Activación del enlace C-S mediante el uso de compuestos organometálicos .....	6
2.2.1. Coordinación de tiofenos a centros metálicos .....	7
2.2.2. Activación del enlace C-S de dibenzotiofenos .....	9
2.3. Reacciones de acoplamiento cruzado .....	10
2.4.1. Reacción de Suzuki-Miyaura .....	12
2.5. Activación del enlace C-S en sistemas catalíticos homogéneos .....	13
2.5.1. Desulfuración de dibenzotiofeno .....	14
2.5.2. Desulfuración vía acoplamiento cruzado .....	18
<b>3. Hipótesis</b> .....	<b>20</b>
<b>4. Objetivos</b> .....	<b>21</b>
4.1. Objetivos Generales.....	21
4.2. Objetivos Particulares .....	21
<b>5. Resultados y discusión</b> .....	<b>22</b>
5.1. Reactividad en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki- Miyaura .....	22
5.1.1. Desulfuración de DBT en THF/H <sub>2</sub> O .....	22

5.1.2. Reactividad de Hidrodesulfuración-Acoplamiento Cruzado en ausencia de agua. .....	23
5.1.2.1 Uso de $[Pd(dba)_2]$ como precursor de paladio (0) junto con diferentes ligantes .....	24
5.1.2.2 Uso de Acidos de Lewis .....	25
5.1.2.3 Uso de tert-butóxido de Potasio como base .....	27
5.2 Reactividad del dibenzotiofeno en sistemas alternativos de Hidrodesulfuración .....	28
5.2.1. Uso de silanos sin metales de transición .....	28
5.2.2. Inducción fotoquímica de Silanos .....	30
5.2.3. Uso de $[Pd(dba)_2]$ con $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ .....	32
5.2.4. Uso de PVP como estabilizante de nanopartículas .....	34
5.2.5. Uso agentes reductores con $[Pd(dippe)Cl_2]$ .....	35
5.3.1. Uso de $NaBH_4$ como agente reductor .....	35
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>37</b>
<b>7. Sección experimental.....</b>	<b>38</b>
7.1. Consideraciones generales.....	38
7.2. Reactivos y materiales .....	38
7.3. Caracterización usando CG-EM .....	38
7.4. Procedimientos .....	39
7.4.1. Experimentos de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura en sistemas bifásicos .....	39
7.4.2. Experimentos de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura en ausencia de agua. ....	40



7.4.3. Reacciones con el sistema [Pd(dba) <sub>2</sub> ]/ Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	40
7.4.4. Uso de PVP como estabilizante de nanoparticulas .....	41
7.4.5. Reacciones con el sistema [Pd(dippe)Cl <sub>2</sub> ]/ Silanos .....	41
7.4.6. Reacciones con el sistema [Pd(dippe)Cl <sub>2</sub> ]/ NaBH <sub>4</sub> .....	41
7.4.7. Reacciones con silanos en ausencia de metal .....	42
7.4.8. Reacciones inducidas fotoquímicamente .....	42
7.4.6. Reacciones a alta temperatura .....	43
<b>8. Referencias .....</b>	<b>44</b>
<b>9. Anexos.....</b>	<b>49</b>
9.1. Anexo I: Resultados de reacciones blanco .....	49
9.2. Anexo II: Espectros de masas de sustratos.....	50
9.3. Anexo III: Espectros de masas de los productos de hidrogenación de DBT .....	52
9.4. Anexo IV: Espectros de masas de productos colaterales .....	54

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudiaron diferentes alternativas para la desulfuración de dibenzotiofeno (DBT) usando complejos de paladio en bajos estados de oxidación vía reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura (HDSAC) e hidrogenación (HDS) con diversos agentes reductores no estudiados hasta el momento.

Para la desulfuración vía HDSAC se exploró la reactividad con diferentes ligantes, bases, agente transmetalante, temperaturas, aditivos y disolventes además de estados de oxidación del complejo metálico. Asimismo para las reacciones con agentes reductores se exploraron las variables involucradas tales como; agente reductor, aditivos, temperatura de reacción, disolventes y estados de oxidación del metal.

Se obtuvieron bajos rendimientos en las reacciones exploradas; en la reacción de HDSAC no se obtuvieron los productos de acoplamiento cruzado libres de azufre con las condiciones estudiadas. Los agentes reductores usados luego de discriminar entre las variables estudiadas, se logró la hidrogenación del DBT, obteniéndose una mezcla de productos parcialmente hidrogenados y desulfurados con conversiones bajas. Por lo tanto se encontraron nuevos sistemas reductores, aun por explorar, que permiten la desulfuración del DBT y contribuye al conocimiento de la HDS profunda.

# 1. Introducción

Investigadores de catálisis química a nivel mundial han centrado su atención en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, capaces de disminuir la cantidad de azufre presente en combustibles procedentes del petróleo hasta los niveles mundialmente establecidos por las recientes normas de protección ambiental.<sup>[1]</sup> A este respecto, la máxima cantidad de azufre permitida por la Unión Europea desde el año 2005 en el diésel ultra bajo de azufre (ULSD por sus siglas en inglés) debe ser menor a 10 ppm y desde el año 2010 por debajo de 15 ppm para el estándar aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA).<sup>[2,3]</sup> Así mismo la legislación mexicana establece que se debe usar ULSD desde el 2006, no obstante son pocas las regiones en el país cuyo diesel contenga una cantidad de azufre que sea menor o igual a los 15 ppm.<sup>[4]</sup> Este continuo interés se debe a que a menores concentraciones de azufre, se reduce las emisiones de SO<sub>x</sub>, producto de la combustión de los compuestos azufrados, que son nocivas para la salud humana y un agente causante de la lluvia acida.<sup>[1]</sup> Además existe un gran interés en la remoción de los compuestos azufrados en las fracciones del petróleo destinadas a combustibles debido a que estos envenenan los catalizadores usados en el proceso de refinación, tales como el reformado y el craqueo, los cuales están compuestos por metales preciosos.<sup>[5]</sup> Combustibles con altos niveles de azufre no solo causan un impacto ambiental a causa de la lluvia acida, sino que además obstaculiza el desarrollo de catalizadores en vehículos que disminuyan otros contaminantes, dado que de igual forma que con el proceso de refinación hay desactivación del catalizador a causa de los compuestos azufrados.

La demanda actual de combustibles provoca una disminución acelerada de las reservas de petróleo ligero, fácil de procesar, de manera que se ha hecho necesaria la utilización de petróleo pesado, el cual contiene una mayor cantidad de heteroátomos entre los que

## 1. Introducción

destacan S, N y O, pero de ellos el azufre es el que presenta una mayor concentración formando una gama de compuestos amplia. En fracciones pesadas del petróleo prevalecen los compuestos heteroaromáticos de azufre como el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (DBT) junto con sus derivados alquílicos, estos compuestos persisten incluso después del tratamiento hidrotérmico.<sup>[6]</sup> Su poca reactividad radica en su alto carácter aromático, debido a una mayor deslocalización de la densidad electrónica a través de enlaces  $\pi$  en la molécula. Siendo la electronegatividad del azufre más cercana a la del carbono permite una mayor deslocalización, comparada con sus análogos de cinco miembros de oxígeno y nitrógeno, lo que le otorga a los compuestos tiofénicos una gran estabilidad y por lo tanto una menor reactividad.<sup>[7]</sup>

Las metodologías de uso actual para la remoción de los compuestos azufrados en combustibles no son procesos completamente eficientes, no hay remoción total del azufre, requieren de altas presiones y temperaturas, lo que conlleva a un incremento del costo del proceso.<sup>[8]</sup> Por consiguiente es necesaria la continua investigación de diferentes alternativas y la generación de conocimiento básico que permita el desarrollo de nuevas metodologías más eficaces en la eliminación del azufre en los compuestos derivados del DBT de manera que permita cumplir con las exigencias actuales y futuras.

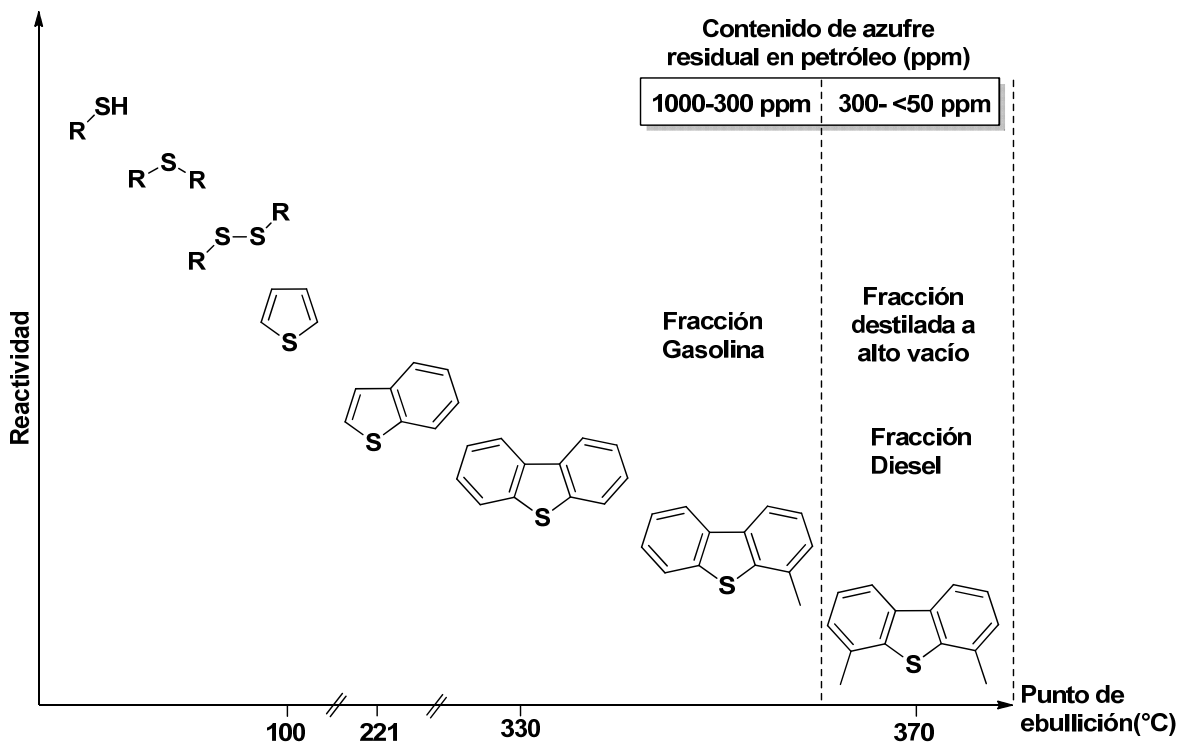
## 2. Antecedentes

### 2.1 Remoción de azufre en el hidrotratamiento del petróleo

Los crudos de petróleo son mezclas complejas en las cuales cada heteroátomo (S, N y O) forma una amplia gama de compuestos, entre los cuales el azufre se encuentra en una mayor concentración, entre el 0.05 % en peso (petróleo ligero) hasta un 8 % (petróleo pesado) dependiendo del lugar de la extracción, y por consiguiente se encuentra en una amplia variedad de compuestos que van desde tioles hasta tiofenos benzofusionados.<sup>[1]</sup> La cantidad de azufre así como su naturaleza varía entre las distintas fracciones del crudo, siendo la fracción más pesada la más rica en azufre y la menos reactiva a la hidrogenación. Durante la refinación del petróleo se separan las fracciones según su temperatura de ebullición produciendo de esta forma diferentes crudos de diferentes pesos moleculares de diferentes usos como combustibles.

Para su tratamiento, debido a su compleja composición, el petróleo se separa por columnas de destilación, separando los componentes de cadena corta en las primeras etapas (fracción ligera) hasta llegar a fracciones residuales por encima de 350 °C (fracción pesada).

El contenido de azufre como impureza al igual que el tipo de compuestos azufrados depende de la fracción a tratar, el contenido aumenta conforme incrementa el peso general de la fracción. Los sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos son compuestos que predominan en las fracciones ligeras, mientras que las fracciones pesadas están compuestas principalmente por compuestos tiofenicos benzofusionados, tales como el dibenzotiofeno y sus derivados alquílicos.<sup>[9]</sup>

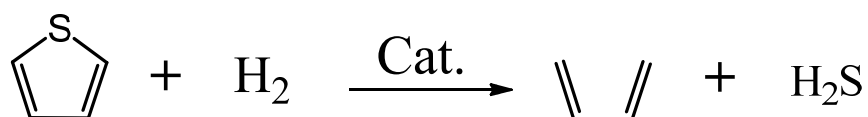


Esquema 1. Relación entre el punto de ebullición y la reactividad de los compuestos azufrados presentes en las fracciones ligeras y pesadas del petróleo (tomado y modificado de la referencia [10]).

La fracción con mayor punto de ebullición es conocida como petróleo crudo pesado, y una vez separada es sometida a procesos de hidrotreamiento, para obtener de aquella fracción materias primas o combustibles de mayor capacidad energética con bajo contenido de azufre. Entre las etapas de este hidrotreamiento se encuentra la hidrosulfuración.

### 2.1.1 Hidrosulfuración

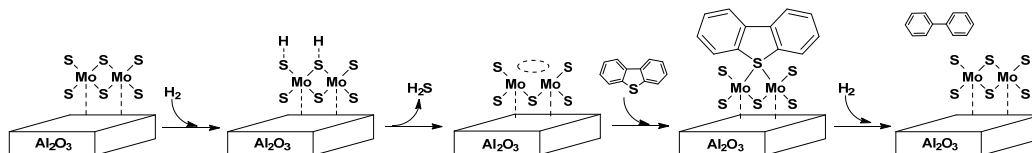
La hidrosulfuración (HDS) es un proceso químico, usado en las refinerías, para remover el azufre del petróleo, en el cual mediante un catalizador heterogéneo se hace reaccionar los compuestos azufrados con hidrogeno gaseoso a alta temperatura para producir  $H_2S$  y el hidrocarburo correspondiente.



Esquema 2. Reacción de hidrosulfuración (HDS).

## 2. Antecedentes

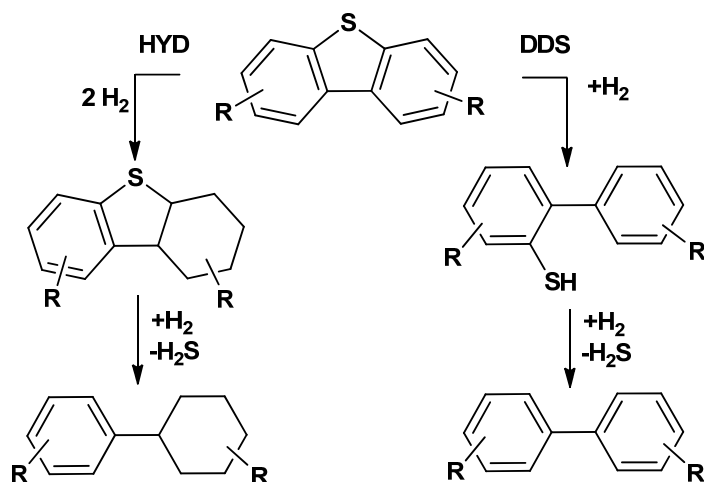
Los catalizadores heterogéneos empleados comúnmente en las refinerías consisten en una mezcla de sulfuro de molibdeno con cobalto o níquel (CoMoS y NiMoS), usualmente soportados sobre alúmina o sílice. Aun hoy en día no se sabe con certeza el mecanismo por el cual sucede la hidrodesulfuración. El mecanismo propuesto más aceptado consiste en la formación de un sitio vacante sobre la superficie del catalizador por acción del hidrogeno. Una vez generado el sitio vacante se lleva a cabo la adsorción del sustrato, donde posteriormente hay la ruptura del enlace C-S y la posterior hidrogenación del sustrato, con la correspondiente sulfuración de la superficie del catalizador, e inicio del ciclo catalítico (ver Esquema 3).<sup>[6]</sup>



**Esquema 3. Mecanismo propuesto para la HDS con catalizadores de tipo Co(Ni)MoS soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**<sup>[6]</sup>

No obstante luego de la adsorción del sustrato no siempre conlleva la activación del enlace C-S y su hidrogenación (hidrodesulfuración directa, DDS), por haber impedimento estérico o ser sustratos más estables y por consiguiente menos activos a la HDS, sino la hidrogenación parcial del sustrato, por ejemplo un benceno fusionado, lo que modifica la distancia de enlace C-S, facilitando su activación, a este mecanismo se le llama hidrogenación – desulfuración (HYD), tal como se ilustra en el Esquema 4.

Sin embargo, las condiciones de este proceso para la hidrodesulfuración de fracciones pesadas, hidrodesulfuración profunda, requieren presiones de hidrogeno mayores a 250 atm y temperaturas superiores a los 400 °C.<sup>[8]</sup> Además la conversión de productos disminuye a medida que la fracción es más pesada. Dado que como antes se mencionó predominan los derivados del dibenzotiofeno, entre ellos los sustituidos en las posiciones 4 y 6, lo que dificulta la absorción y activación del enlace C-S.



Esquema 4. Rutas de HDS de derivados de DBT: hidrodesulfuración directa (DDS) e hidrogenación – Desulfuración (HYD).

## 2.2 Activación del enlace C-S mediante el uso de compuestos organometálicos

Análisis teóricos y experimentales han dado evidencia de ambos mecanismos y que podrían ocurrir simultáneamente (DDS y HYD), y como se mencionó anteriormente depende de gran medida del sustrato absorbido sobre la superficie del catalizador.

El mecanismo de la DDS implica la ruptura de un enlace C-S del ciclo aromático y la adición de hidrógeno una vez realizada la apertura de anillo, mientras que HYD implica la hidrogenación parcial producto de la adsorción de un anillo aromático de 6 miembros sobre el catalizador.<sup>[6]</sup>

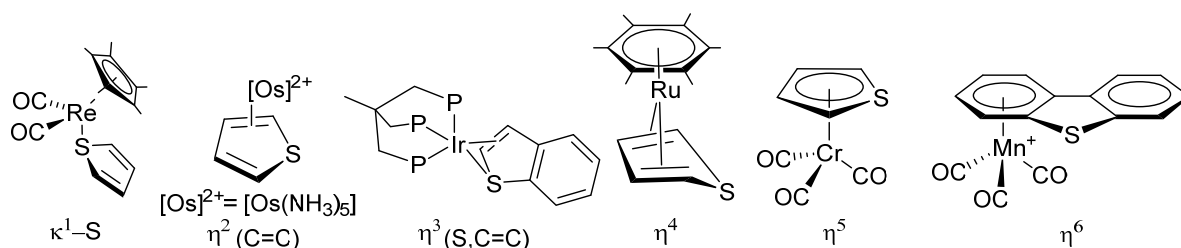
Debido a las condiciones de operación (alta presión y temperatura), el uso de diversas técnicas analíticas para el monitoreo y elucidación del mecanismo de la reacción, así como el aislamiento de intermediarios del proceso se ven limitados. Con la finalidad de dilucidar el modo en que el dibenzotiofeno y compuestos derivados interactúan con los centros metálicos de la superficie del catalizador, se han empleado diversos compuestos organometálicos; logrando incluso el aislamiento y caracterización de diversos



intermediarios, lo que ha permitido un mayor entendimiento el mecanismo de las reacciones de hidrodesulfuración.

### 2.2.1 Coordinación de tiofenos a centros metálicos

El fragmento de tiofeno puede coordinarse de distintos modos a los centros metálicos. Estos pueden involucrar solamente al heteroátomo o mediante los enlaces  $\pi$  de la molécula, presentando diversos modos de coordinación; desde la coordinación con solo el átomo de azufre ( $\kappa^1\text{-S}$ ), hasta la coordinación  $\eta^5$  a manera de hetero-areno, y en el caso del benzo y dibenzotiofeno puede presentarse el modo de coordinación  $\eta^6$  (Esquema 5). Existen reportados en la literatura tales compuestos de coordinación con estos modos de coordinación, con diferentes centros metálicos.<sup>[8]</sup>



**Esquema 5. Modos de coordinación del fragmento tiofeno y de dibenzotiofeno en diferentes centros metálicos.**

A continuación, se comentan algunos aspectos relevantes sobre cada modo de coordinación:

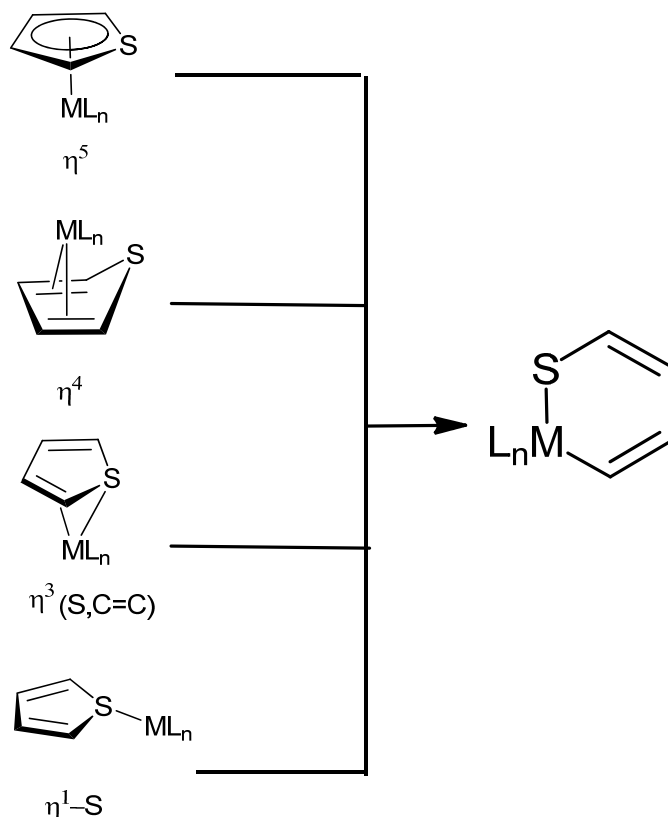
- $\kappa^1\text{-S}$ : Comúnmente relacionado con la adsorción en un sitio de los catalizadores heterogéneos. Datos estructurales obtenidos por difracción de rayos X indican que el átomo de azufre presenta un ligero carácter  $sp^3$  presentando un ángulo de hasta  $40^\circ$  entre el plano del anillo aromático y el vector definido por el enlace M-S.

## 2. Antecedentes

- $\eta^2$  (C=C): La coordinación de tipo  $\eta^2$  tiene como consecuencia un incremento en la reactividad del enlace  $\pi$  hacia la adición de electrófilos. Este tipo de coordinación favorece la activación del enlace C-H del sistema  $\pi$  en vez de la activación del enlace C-S.
- $\eta^3$  (S, C=C): Sirve como analogía a la adsorción en múltiples puntos en catalizadores homogéneos. En compuestos de no más de 14 electrones, puede evolucionar en la ruptura del enlace C-S vía adición oxidativa.
- $\eta^4$ : En este modo de coordinación el fragmento de tiofeno presenta una reactividad similar a un dieno coordinado a un centro metálico y es resultado del reordenamiento del modo de coordinación  $\eta^5$  para permitir la adición de otros ligantes. Aunque este modo de coordinación del sustrato no ha sido detectado en los estudios de mecanismos de HDS heterogénea, se sabe que puede ocurrir la apertura del heterociclo mediante este modo de coordinación.
- $\eta^5$ : En este modo de coordinación en complejos neutros la desprotonación del tiofeno es la reactividad más común. Por otra parte, los compuestos catiónicos son susceptibles a ataques nucleofílicos e inclusive, puede ocurrir la apertura del heterociclo.

Los centros metálicos en los cuales se lleva a cabo la coordinación del fragmento tiofeno son, de manera general, metales en bajo estado de oxidación. Por lo tanto, son sistemas ricos en densidad electrónica, entre los cuales puede existir retrodonación del centro metálico hacia los orbitales de antienlace del fragmento de tiofeno una vez coordinado. Con lo cual puede ocurrir la adición oxidativa del fragmento tiofeno en el centro metálico y por lo tanto la ruptura de un enlace C-S del heterociclo (Esquema 6).<sup>[8]</sup> Sin embargo a pesar de que esto es un proceso concertado, se ha observado que los compuestos con una coordinación de tipo  $\eta^1$  y  $\eta^3$ , después de un tratamiento térmico, dan como resultado los

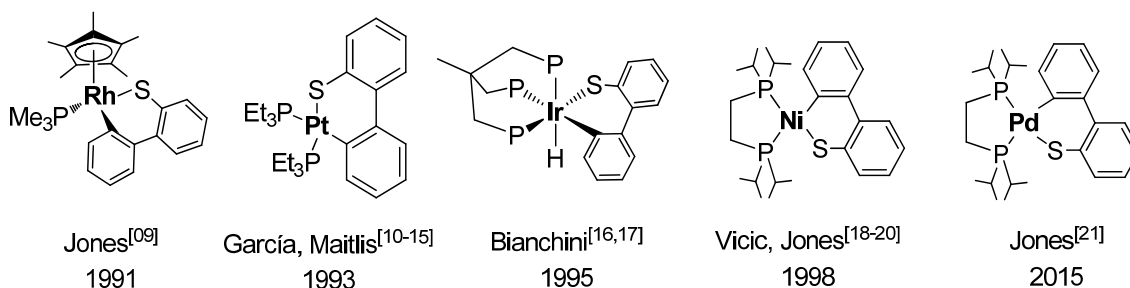
tiometalaciclos correspondientes, debido a la retrodonación sobre los orbitales de antienlace del tiofeno, por lo tanto se podría afirmar que son etapas posteriores a la adición oxidativa del enlace C-S. Lo que hace a este tipo de coordinación de trascendental interés para las reacciones de hidrodesulfuración.



Esquema 6. Modos típicos de coordinación del tiofeno que favorecen la activación del enlace C-S. [8]

### 2.2.2 Activación del enlace C-S de dibenzotiofenos

A diferencia del tiofeno que se tienen numerosos reportes de la activación de su enlace C-S, los reportes de la obtención de los tiometalaciclos producto de la adición oxidativa del dibenzotiofeno son pocos. En el Esquema 7 se muestran de forma cronológica los primeros informes sobre la formación de tiometalaciclos de dibenzotiofeno con complejos organometálicos de distintos metales de transición.



**Esquema 7. Activación del enlace C-S en dibenzotiofeno con diversos centros metálicos.**

Algunos de estos trabajos han derivado en el desarrollo de sistemas de HDS, sin embargo, en su mayoría involucran metales nobles y su mayor interés radica en el modelado de la reacción de HDS, permitiendo dilucidar el mecanismo de la reacción y los obstáculos que se tienen en la práctica. <sup>[09-21]</sup>

Algunos de estos trabajos han derivado en el desarrollo de sistemas de HDS, sin embargo, en su mayoría involucran metales nobles de alto costo. Es por ello que los estudios de la reactividad de DBT con metales de la primera serie de transición son más atractivos debido a las ventajas que estos metales presentan comparados con los metales nobles; un primer ejemplo fue desarrollado por García y colaboradores, donde se describe la activación de dibenzotiofeno con compuestos de níquel, no obstante el aislamiento y caracterización de algún intermediario de reacción no fue posible. Posteriormente, en 1998 Jones y colaboradores informaron sobre la activación de dibenzotiofeno y sus derivados metilados en presencia de compuestos organometálicos de Ni<sup>[18]</sup> y Pt<sup>[19, 20]</sup>.

#### 2.4 Reacciones de acoplamiento cruzado

Entre los sistemas catalíticos más versátiles que involucran metales de transición, son sin duda las reacciones de acoplamiento cruzado, dado que es una de las metodologías más útiles y sencillas que permiten la formación de enlaces C-C. Los cuales no son fácilmente accesibles mediante las rutas de síntesis tradicionales sin metales. <sup>[21-23]</sup>

## 2. Antecedentes

De forma general este tipo de reacciones ocurren entre un electrófilo que puede ser un halogenuro o pseudo-halogenuro (tosilatos, triflatos, etc) y un nucleófilo (agente transmetalante). Dependiendo del agente transmetalante la reacción de acoplamiento cruzado recibe un nombre particular (Esquema 8) <sup>[24,25]</sup>.

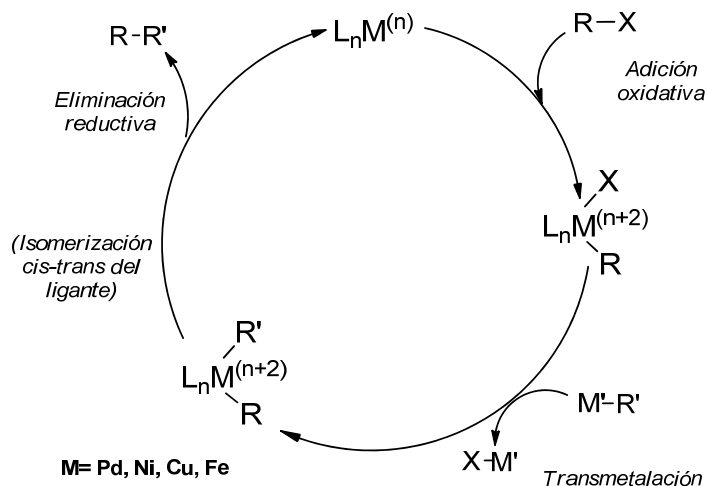


R ó R'= alquil, aril, alquenil	M'= Mg	Kumada-Tamao-Corriu
X= I, Br, Cl, OTf	M'= Li	Murahashi
<b>[M]<sub>cat</sub> = [Ni], [Pd], [Cu]</b>	M'= Al, Zr, Zn	Negishi
	M'= Sn	Miyatake-Kosugi-Stille
	M'= B	Suzuki-Miyaura
	M'= Si	Hiyama

**Esquema 8. Reacción general de acoplamiento cruzado y clasificación de acuerdo al agente transmetalante [M'] usado.**

Este tipo de reacciones son catalizadas típicamente con compuestos de paladio. No obstante, en los últimos años se ha logrado el desarrollo de reacciones catalizadas con compuestos de cobalto, hierro y níquel. <sup>[26]</sup> El mecanismo general por el cual se lleva a cabo este tipo de reacción se presenta en el Esquema 16 y consiste generalmente en 4 pasos:

1. Generación de la especie activa.
2. Adición oxidativa del sustrato electrofílico sobre la especie catalítica.
3. Transmetalación entre el compuesto organometálico y el intermediario producto de la adición oxidativa.
4. Eliminación reductiva del producto de reacción, que en algunas ocasiones necesita de una isomerización previa, regenerando la especie activa.



Esquema 9. Mecanismo general para reacciones de acoplamiento cruzado.

### 2.4.1 Reacción de Suzuki-Miyaura

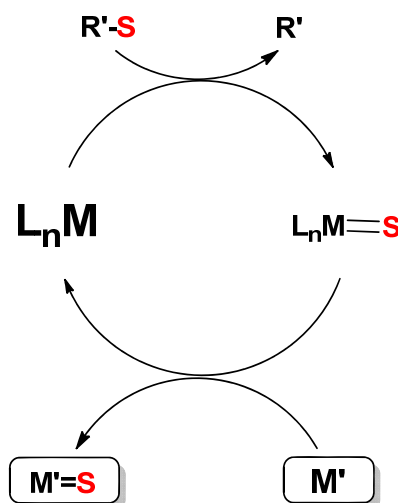
El uso de compuestos de organoboro, especialmente los ácidos borónicos o sus derivados presentan grandes ventajas con respecto a otros agentes transmetalantes, debido a que presentan baja toxicidad, son estables al aire y humedad, son tolerantes a una gran gama de grupos funcionales y además accesibles comercialmente. [25, 26] Esta serie de ventajas ha convertido a la reacción de Suzuki – Miyaura en uno de los sistemas más conocidos y más empleada en la industria farmacéutica. [24]

Por lo tanto el desarrollo de sistemas de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura es un campo de estudio dentro de la catálisis homogénea que continúa vigente, centrándose en el uso de otros metales, en el desarrollo de nuevos catalizadores más activos frente a electrófilos pobres o enlace inerte o grupos funcionales estables por estas metodologías<sup>[31]</sup> (C-F, COOR, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), el desarrollo de sistemas de reacción en medio acuoso,<sup>[32, 33]</sup> estables al aire, o en la formación de enlace carbono – heteroátomo C-P, C-N, C-O, C-S).<sup>[29,30]</sup> Estas áreas de estudio proveen de estrategias únicas y eficientes para la conversión de fragmentos simples o poco reactivos hacia productos de valor agregado.

### 2.5 Activación del enlace C-S en sistemas catalíticos homogéneos

El enlace C-S está presente en diversos compuestos de origen natural (e.g. proteínas o productos naturales), por lo que la activación del enlace C-S puede modificar las moléculas de manera muy precisa. Sin embargo, el principal inconveniente en este tipo de sistemas es que el azufre puede formar enlaces muy robustos con los metales de transición, lo cual provoca la pérdida de actividad de los catalizadores empleados.<sup>[34,35]</sup> De hecho, las publicaciones sobre la activación de este enlace en sistemas catalíticos no son tan abundantes.

Por el contrario, la activación de enlaces C-S usando compuestos con metales de transición en proporciones estequiométricas ha sido ampliamente estudiada.<sup>[36,37]</sup> Siendo conocida la reactividad de compuestos azufrados hacia reacciones de adición oxidativa sobre compuestos organometálicos en bajo estado de oxidación. A partir de estos estudios se ha concluido que el paso clave para el desarrollo de sistemas catalíticos, radica en la activación del enlace M-S generado, particularmente con metales blandos como resultado de la adición oxidativa y su posterior transformación (Esquema 17). Una estrategia para esta activación es el uso de reactivos organometálicos nucleofílicos para llevar a cabo la transmetalación y así transferir el azufre con facilidad hacia la formación de un enlace M'-S más estable.



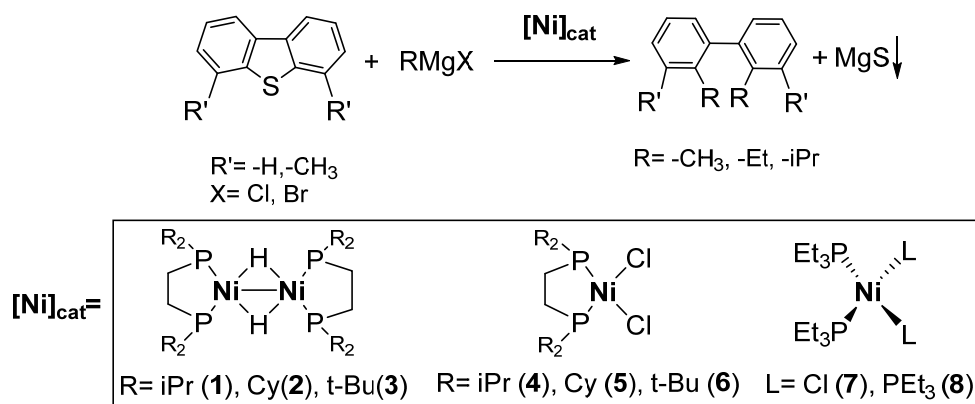
Esquema 10. Paso clave para el desarrollo de sistemas catalíticos de la activación C-S.

Otra estrategia para la activación de enlaces C-S, de manera catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado se centra en el uso de agentes desulfurantes de sacrificio (ADS); es decir el uso en cantidades estequiométricas de metales como  $Ag^{[35]}$  y  $Cu^{[38]}$  para formar los correspondientes sulfuros metálicos y evitar así la formación de los sulfuros correspondientes del catalizador. Mientras que en el caso de nucleófilos organometálicos se encuentran informados sistemas de acoplamiento cruzado con reactivos de organozinc ( $R-Zn-R$ ) y organomagnesio ( $R-MgX$ ).<sup>[35]</sup>

### 2.5.1 Desulfuración de dibenzotiofeno

Esta estrategia permitió en 2007 dentro del grupo de García<sup>[39]</sup> desarrollar un sistema de desulfuración de DBT y sus derivados metilados, usando precursores catalíticos de níquel y platino en diferentes estado de oxidación y con diferentes fosfinas, usando reactivos de organomagnesio mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Kumada (Esquema 11).<sup>[40]</sup>





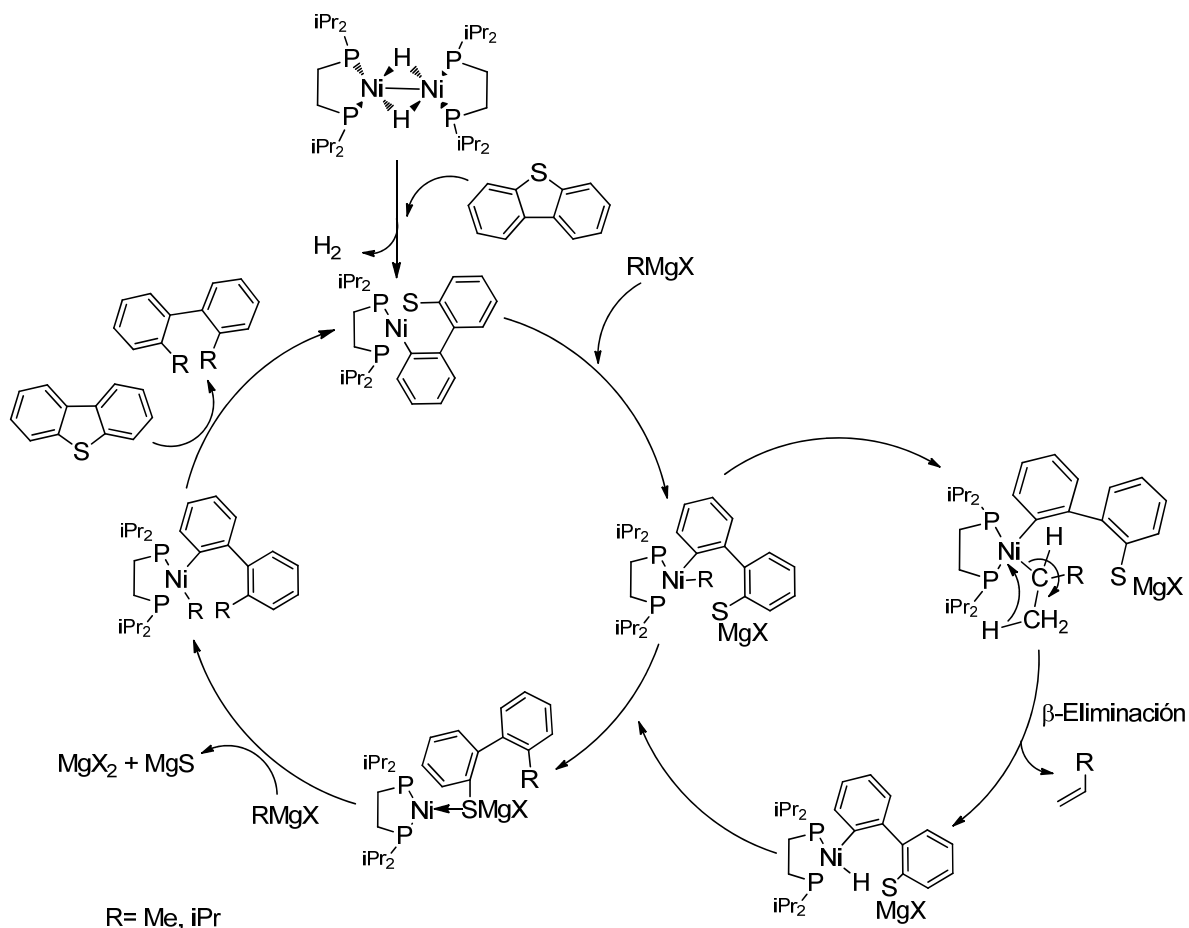
**Esquema 11. Desulfuración catalítica de DBT y derivados mediante reacciones de acoplamiento cruzado con compuestos de organomagnesio y diferentes precursores catalíticos empleados.**

Las conversiones obtenidas en el sistema usando DBT como sustrato fueron superiores al 90% con bajas cargas de catalizador y con distintos reactivos de alquilmagnesio, siendo los casos donde se obtiene un decremento en la conversión debido al uso de ligantes con sustituyentes tertbutilo. La alta actividad de este sistema catalítico se debe en gran medida a que la fuerza motriz de la reacción es la formación de MgS ( $\Delta H^{\circ}_{\text{formación}} \sim -347$  kJ/mol). Debido a la alta conversión obtenida usando DBT se evaluó la reactividad de los sustratos 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, obteniéndose en el caso del 4,6-Me<sub>2</sub>DBT una disminución en la conversión total en los sistemas en los que se usaron precursores de níquel(II) y precursores catalíticos con fosfinas bidentadas, además de que se obtuvo una nula reactividad al usar bromuro de etilmagnesio (EtMgBr) y cloruro de isopropilmagnesio (iPrMgCl).

Esta disminución drástica en la conversión de productos está fuertemente relacionada con la dificultad que presenta a la adición oxidativa el sustrato (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), debido al alto impedimento estérico generado por los sustituyentes, siendo que la formación del tioníquelacido correspondiente es fundamental en el mecanismo de la reacción. El mecanismo propuesto para la reacción de desulfuración de DBT partiendo del precursor catalítico  $[\text{Ni}(\text{dippe})\mu\text{-H}]_2$  se muestra en el Esquema 12, y consta de los siguientes pasos:

## 2. Antecedentes

- ❑ Activación del precursor catalítico y formación de la especie catalíticamente activa: [Ni(dippe)], que es una especie de níquel(0) de 14 electrones, por lo tanto es sumamente reactiva.
- ❑ Activación C-S vía la adición oxidativa de DBT al complejo de 14 electrones generando así el tioníquelaciclo correspondiente.
- ❑ Escisión del enlace Ni-S vía el ataque nucleofílico de un equivalente de alquilmagnesio hacia el tiometalaciclo, formando un bifeniltiolato.
- ❑ Formación de un aducto tiolato-níquel: puede ocurrir después de la adición del fragmento alquilo hacia el enlace Ni-C, o en el caso de que el reactivo de alquilmagnesio posea al menos un átomo de hidrógeno en el carbono  $\beta$  del fragmento alquílico ocurre una  $\beta$ -eliminación, la cual genera un hidruro de níquel y libera el alqueno correspondiente. Posteriormente, ocurre la transferencia del hidruro sobre el enlace Ni-C generando el tiolato correspondiente, el cual forma un aducto con el fragmento [Ni(dippe)].
- ❑ Transmetalación del azufre y adición oxidativa: un nuevo equivalente de alquilmagnesio reacciona generando MgS, adicionando el fragmento bifenilo y alquilo al centro de níquel.
- ❑ Eliminación reductiva del bifenilo correspondiente, regeneración de la especie catalíticamente activa de 14 electrones que reacciona con otro equivalente de DBT.



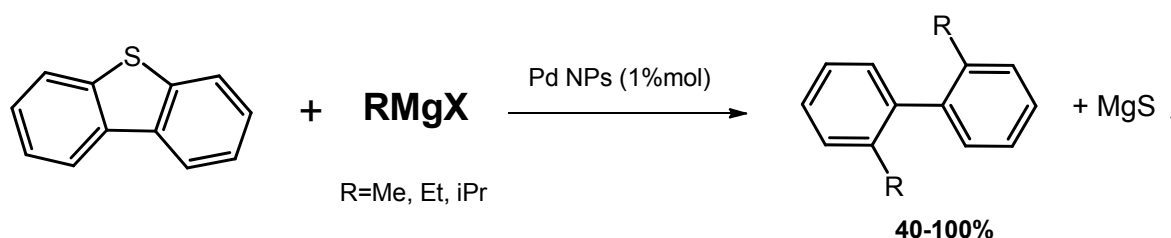
**Esquema 12. Propuesta mecanística para la desulfuración catalítica de DBT con compuestos organomagnesianos.<sup>[40]</sup>**

La propuesta mecanística anterior ofrece una explicación sobre la selectividad de la reacción de según el compuesto organomagnesiano utilizado. El que el producto mayoritario sea el bifenilo al usar EtMgBr y <sup>i</sup>PrMgCl, a causa de una β-eliminación de hidruro, al contrario de cuando se usa MeBrMg, donde el bifenilo no es detectado y solo se obtiene 2,2'-dimetil-1,1'-bifenilo como producto de la reacción de acoplamiento cruzado.

## 2.6.1 Desulfuración vía acoplamiento cruzado

### 2.6.1.1 Desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de paladio

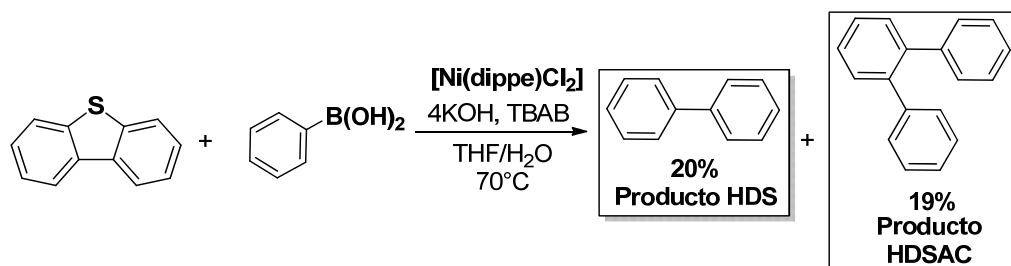
Existen pocos reportes de la activación catalítica de tiofenos o benzotiofenos a partir de compuestos de paladio. Uno de ellos fue desarrollado por nuestro grupo de investigación; el trabajo consistía en la desulfuración catalítica de dibenzotiofeno vía acoplamiento cruzado de compuestos organomagnesianos usando nanopartículas de paladio, con excelentes rendimientos.<sup>[39]</sup>



Esquema 13. Sistema de desulfuración usando reactivos de Grignard y nanopartículas de paladio.

### 2.6.1.1 Desulfuración vía acoplamiento cruzado tipo Suzuki - Miyaura

Recientemente fue desarrollado dentro del grupo de investigación un sistema de desulfuración via reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura (esquema 14)<sup>[43]</sup>. Partiendo desde una especie de níquel en bajo estado de oxidación  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$  en sistema binario THF/ $\text{H}_2\text{O}$ .



Esquema 14. Reactividad de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$  frente a DBT y ácido fenilborónico en medio acuoso.

En este sistema, se identificaron dos productos derivados de la HDS de DBT: bifenilo y *o*-terfenilo, siendo este último producto de una reactividad conjunta entre hidrodesulfuración y acoplamiento cruzado (HDSAC). Posteriormente mediante la adición de ácido clorhídrico

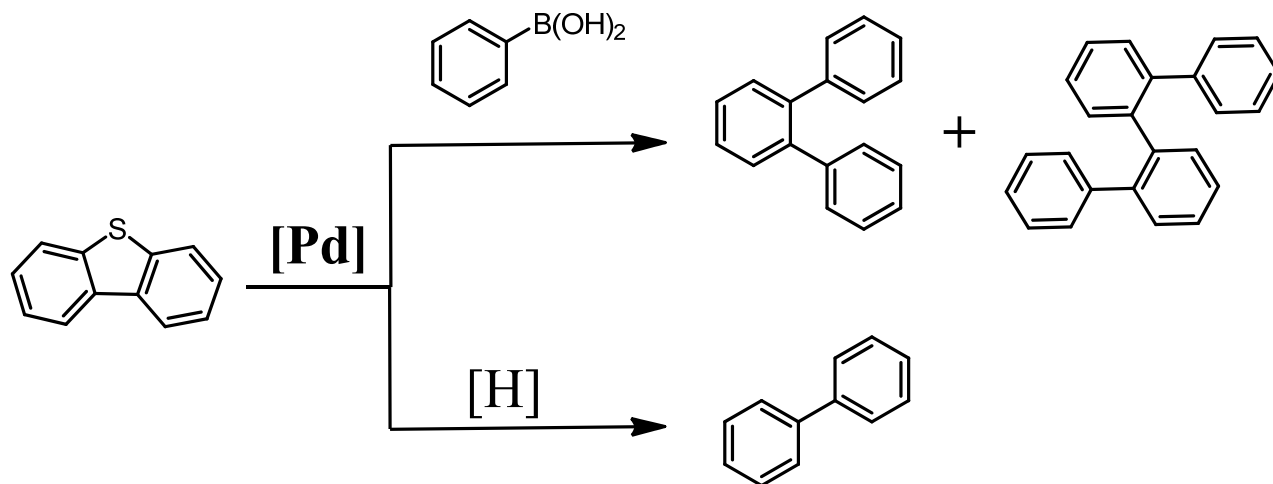
## 2. Antecedentes

concentrado a la fase acuosa al final de la reacción se confirmó de manera cualitativa la presencia de sulfuros en la reacción, por el desprendimiento del gas  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>[43]</sup>

Se probaron otros derivados del ácido fenilborónico, verificándose que los terfenilos obtenidos son producto de la reacción de acoplamiento cruzado y dependen como tal de la nucleofilia del ácido borónico utilizado. Pero estos productos a su vez dependen igualmente de la incorporación de hidrogeno procedente del medio de reacción, que mediante experimentos de marcaje isotópico con  $\text{D}_2\text{O}$ , se confirmó que provenían del agua del medio. A partir de estos resultados es probable la existencia de un intermediario común para la obtención de ambos productos (bifenilo y *o*-terfenilo) y, por lo tanto, la competitividad entre las reacciones de HDS y HDSAC.

## 3. Hipótesis

El uso de paladio en bajo estado de oxidación con ligantes donadores realizara la adición oxidativa del enlace carbono-azufre del dibenzotiofeno formando el tiometalaciclo correspondiente. Que en presencia de un nucleófilo como derivados del ácido fenilborónico, llevara a cabo la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki - Miyaura para formar productos libres de azufre. O asimismo el tiometalaciclo formado en presencia de agentes reductores llevara a cabo la extrusión del azufre generando productos de hidrosulfuración.



Esquema 15. Hipótesis de reactividad potencial de DBT en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura e Hidrosulfuración.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivos generales

Evaluar nuevos métodos de desulfuración con paladio y determinar cuál de ellos posee una mayor reactividad y potencial uso con el fin de aportar información para el proceso de desulfuración profunda.

### 4.2 Objetivos particulares

Con la información generada se busca:

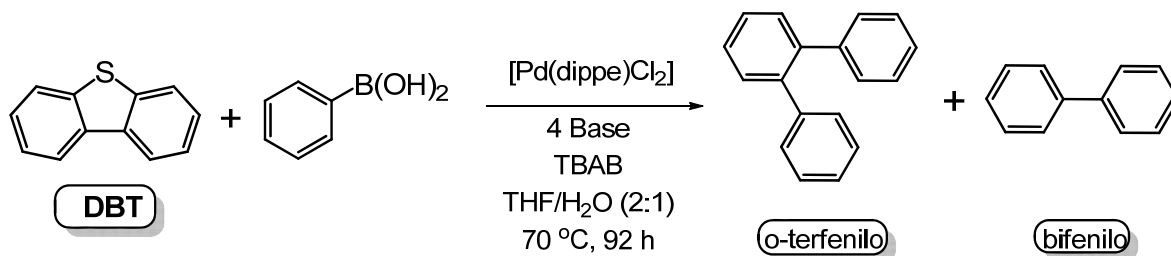
- Establecer si las condiciones de la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura promueven la desulfuración de dibenzotiofeno.
- Cualificar la eficiencia de diversos sistemas reductores definiendo cual posee una mayor actividad en la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno.

# 5. Resultados y discusión

## 5.1 Reactividad en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki- Miyaura

### 5.1.1 Desulfuración de DBT en THF/H<sub>2</sub>O

Con base en las condiciones de reacción desarrolladas en el grupo de trabajo para la hidrodesulfuración-acoplamiento cruzado (HDSAC) de dibenzotiofeno con complejos de níquel,<sup>[43]</sup> se llevó a cabo una serie de experimentos con el propósito de investigar la reactividad del dibenzotiofeno con complejos de paladio en proporciones estequiometrias, en una mezcla de THF/H<sub>2</sub>O (2:1 v/v) como medio de reacción.



Esquema 16. Reacción general de Hidrodesulfuración acoplamiento cruzado (HDSAC)

Inicialmente se estudió la influencia de la base en la conversión del DBT hacia los productos de desulfuración. Cada mezcla de reacción fue analizada por CG-EM, donde se identificaron el biphenilo (producto de homoacoplamiento) y el benceno, siendo este último, producto de la reacción secundaria de la protodeboración del ácido fenilborónico <sup>[44]</sup>. Los resultados obtenidos de estas reacciones se muestran a continuación en la Tabla 1.

La protodeboración es una reacción secundaria de los ácidos fenilborónicos en las reacciones de acoplamiento cruzado que se ve favorecida en medios acuosos ácidos o básicos, que puede llegar a ser incluso el producto mayoritario de la reacción. <sup>[44]</sup> Como se observa en la Tabla 1, a medida que aumenta el pKa de la base utilizada aumenta la



## 5. Resultados y discusión

cantidad de benceno obtenido, lo cual es consistente con una reacción de protodeboración catalizada por base.<sup>[45]</sup>

**Tabla 1. Resultados exploratorios usando diferentes agentes transmetalantes usadas en las reacciones de acoplamiento tipo Suzuki – Miyaura**

Entrada	Base	pKa	% Rendimiento	
			Bifenilo	Benceno
1	KOH	15,70	2	28
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,25	3	25
3	BnNH <sub>2</sub>	9,34	0,5	15
4	Et <sub>3</sub> N	11,01	1	27

\*Valores obtenidos vía CG-EM

### 5.1.2 Reactividad de Hidrodesulfuración-Acoplamiento Cruzado en ausencia de agua.

Debido a que la reacción de protodeboración de ácidos fenilborónicos se da en medio acuoso ácido o básico, para evitar esta reacción secundaria y que se favorezca los productos de desulfuración del DBT se decidió hacer las reacciones en condiciones anhidras, variando la base utilizada para establecer su influencia en la reacción de acoplamiento cruzado. Dichos resultados se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2. Resultados exploratorios usando diferentes agentes transmetalantes usadas en las reacciones de acoplamiento tipo Suzuki – Miyaura en ausencia de agua**

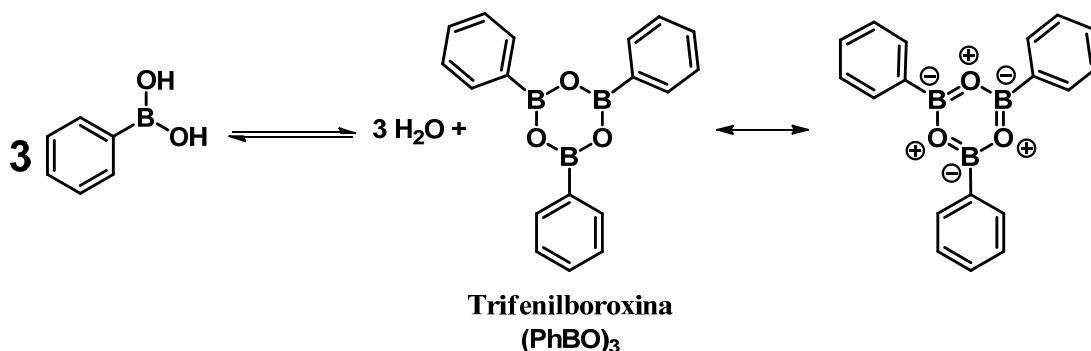
Entrada	Base	% Rendimiento		
		Bifenilo	Benceno	Trifenilboroxina
1	KF	0,5	1	24
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	2	25
3	Et <sub>3</sub> N	1	0	26
4	Ninguna	0	0	56

\*Valores obtenidos vía CG-EM

Como puede observarse en la tabla 2 hay una disminución importante del benceno formado pero hay la formación de un nuevo producto, la trifenilboroxina, producto de la reacción de condensación del ácido fenilborónico. En condiciones anhidras, el ácido fenilborónico establece un equilibrio con la trifenilboroxina, un proceso favorecido entrópicamente que libera tres equivalentes de agua (esquema 17). Asimismo las boroxinas son estabilizadas

## 5. Resultados y discusión

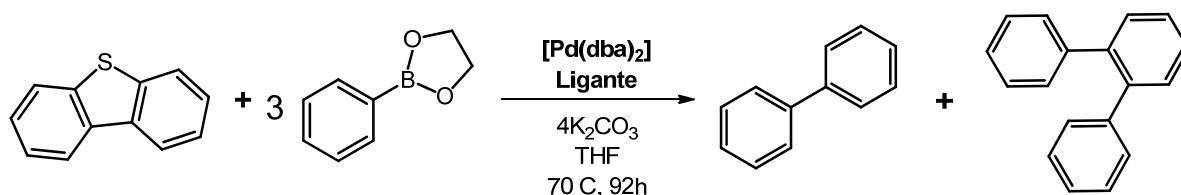
por un carácter parcial de aromaticidad a través de una estructura mesomérica triplemente zwitterionica, lo que la hace menos reactiva a la transmetalación en la reacciones de acoplamiento cruzado.<sup>[46]</sup>



Esquema 17. Formación de trifenilboroxina (PhBO)<sub>3</sub> mediante la deshidratación de ácido fenilborónico

### 5.1.2.1 Uso de [Pd(dba)<sub>2</sub>] como precursor de paladio (0) junto con diferentes ligantes.

Para evaluar el efecto del ligante en la activación del DBT, se empleó el método de la preparación *in situ* de la especie activa ([L<sub>2</sub>Pd(0)] o [(PP)Pd(0)]), usando [Pd(dba)<sub>2</sub>] como precursor con una serie de ligantes. Para esta serie de experimentos se usó el etilenglicol fenilboronato, dado que los ésteres derivados de los ácidos fenilborónicos son inertes a la formación de boroxinas y son más reactivas que estas últimas en las reacciones de acoplamiento cruzado.<sup>[44]</sup> Usando como base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que fue con la que hubo mayor conversión a bifenilo producto de la transmetalación.



Esquema 18. Reacción general de HDSAC con [Pd(dba)<sub>2</sub>] y diferentes ligantes.

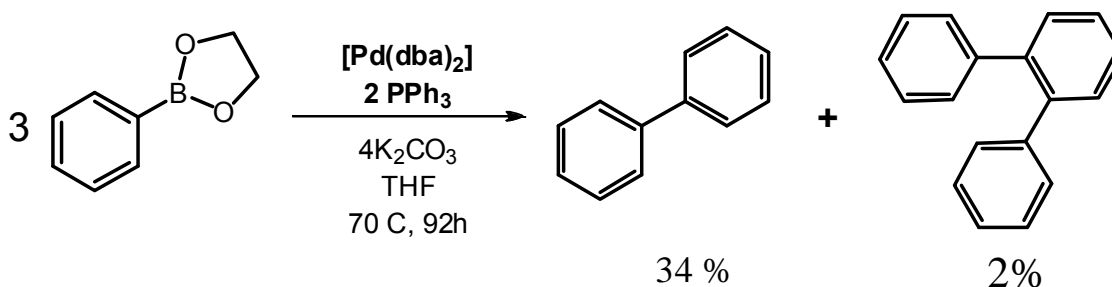
## 5. Resultados y discusión

Como se observa en la Tabla 3, solo al usar la trifenilfosfina como ligante hay la formación de terfenilo, posible producto de HDSAC. Para confirmar que el terfenilo obtenido sea producto de desulfuración del DBT se realizó la reacción blanco, es decir las mismas condiciones de reacción pero sin el DBT como reactivo.

Tabla 3. Estudio del efecto del ligante en la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki - Miyaura

Entrada	Ligante	% Rendimiento	
		Bifenilo	Terfenilo
1	PPh <sub>3</sub>	34	2
2	dippe	1	0
3	diphos	17	0
4	P(Cy) <sub>3</sub>	19	0
5	P(OEt) <sub>3</sub>	1,4	0
6	dcype	0,2	0
7	Ninguno	0,1	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

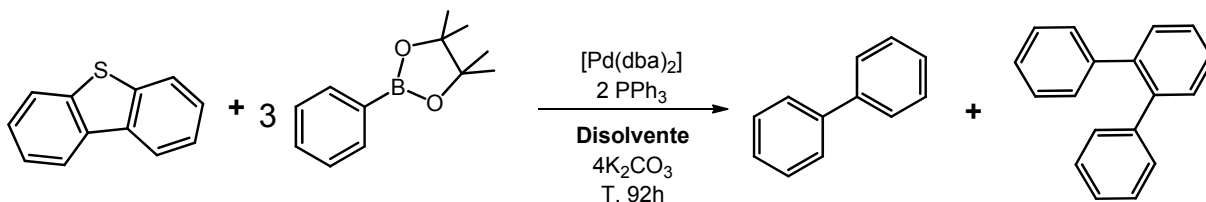


Esquema 19. Reacción sin DBT con el uso de trifenilfosfina como ligante.

Del resultado de la reacción sin DBT (ver Anexo I) se puede concluir que el terfenilo obtenido previamente se obtiene principalmente de la reacción de la degradación de la trifenilfosfina <sup>[47]</sup> y no un producto de desulfuración derivado del DBT.

Se optó por usar pinacol fenilboronato, un éster derivado más nucleófilico y por lo tanto más reactivo que el etilenglicol fenilboronato en las reacciones de acoplamiento cruzado en dos diferentes disolventes; THF y Tolueno como disolvente no coordinante.

## 5. Resultados y discusión



Esquema 20. Uso de otro disolvente a diferente temperatura en la reacción de HDSAC con pinacol fenilboronato como nucleófilo.

Tabla 4. Uso de un disolvente no coordinante a una mayor temperatura en la reacción de HDSAC usando pinacol fenilboronato como nucleófilo.

Entrada	Disolvente	Temperatura ( °C)	% Rendimiento	
			Bifenilo	Terfenilo
1	THF	70	10	0
2	Tolueno	100	0	0

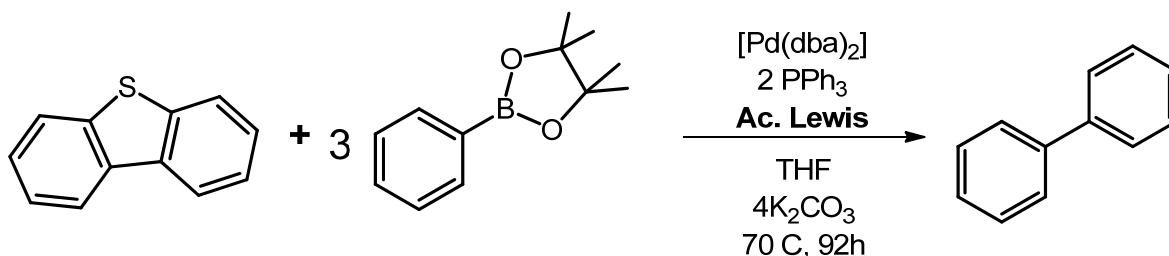
\*Valores obtenidos vía CG-EM

De los rendimientos corregidos con sus reacciones blanco (ver Anexo I), se concluye que aunque se use un éster borónico más nucleofílico o un disolvente no coordinante no se promueve la reacción de acoplamiento cruzado.

### 5.1.2.2 Uso de ácidos de Lewis.

Una de las causas de la poca reactividad del dibenzotiofeno es la estabilidad que le otorga su aromaticidad. El azufre participa en la resonancia aportando dos electrones, cumpliendo de esta forma con el criterio de aromaticidad ( $4n+2$ , con  $n=3$  para el dibenzotiofeno).

Teniendo en cuenta lo anterior se propuso comprometer los electrones del azufre con ácidos de Lewis, disminuyendo así su carácter aromático y volviéndolo más reactivo. De forma análoga con el trabajo desarrollado por Osuka *et. al* <sup>[48]</sup>; donde se usó un halogenuro electrófilo para generar de esta forma la respectiva sal de sulfonio y su posterior activación C-S con una reacción tipo Suzuki-Miyaura.



Esquema 21. Reacción general del uso de ácidos de Lewis en la reacción de HDSAC

Tabla 5. Uso de ácidos de Lewis en la reacción de HDSAC.

Entrada	Acido de Lewis	% Rendimiento	
		Bifenilo	Terfenilo
1	AlCl <sub>3</sub>	3	0
2	ZnCl <sub>2</sub>	6	0
3	CoCl <sub>3</sub>	4	0

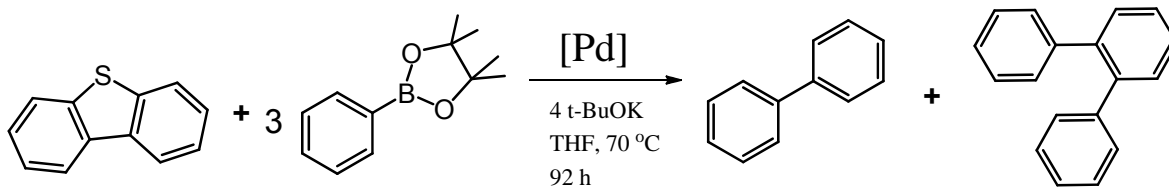
\*Valores obtenidos vía CG-EM

De los resultados obtenidos se puede concluir que los ácidos de Lewis no son los adecuados para disminuir la fuerza del enlace C-S y pueda ocurrir adición oxidativa para la formación del tiopaladacilo correspondiente, condición necesaria para la reacción de acoplamiento cruzado.

### 5.1.2.3 Uso de tert-butóxido de potasio como base

En la reacción análoga de Hidrodesulfuración-Acoplamiento Cruzado (HDSAC) con níquel desarrollada en nuestro grupo de investigación se encontró que al usarse el tert-butóxido de potasio como base hubo un incremento sustancial en la conversión total del dibenzotiofeno en comparación con otras bases ensayadas. <sup>[49]</sup> Se han reportado otros casos en los que el uso de otras bases diferentes al tert-butóxido de potasio han sido menos efectivas o ineficientes en las reacciones de acoplamiento cruzado. <sup>[50]</sup> Probablemente una base fuerte extrae un protón del ácido fenilborónico (ácido fenilborónico, pK<sub>a</sub> = 8.8) o ataca al boro electrofílico. En cualquiera de las dos posibilidades el anión boronato resultante es más nucleofílico y por lo tanto más reactivo en la reacción de transmetalación. Por lo anterior se optó por probar el tert-butóxido de potasio en el sistema con paladio.

## 5. Resultados y discusión



Esquema 22. Reacción general del uso de t-BuOK como base en la reacción de HDSAC

Tabla 6. Resultados usando t-BuOK como base en la reacción de HDSAC.

Entrada	[Pd]	% Rendimiento	
		Bifenilo	Terfenilo
1	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]/2PPh <sub>3</sub>	33	2
2	[Pd(dippe)Cl <sub>2</sub> ]	30	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

De acuerdo a los resultados obtenidos (ver Anexo I) el uso de una base más fuerte no promovió la reacción de acoplamiento cruzado. Solo la formación de bifenilo, posible producto de la reacción de homoacoplamiento.

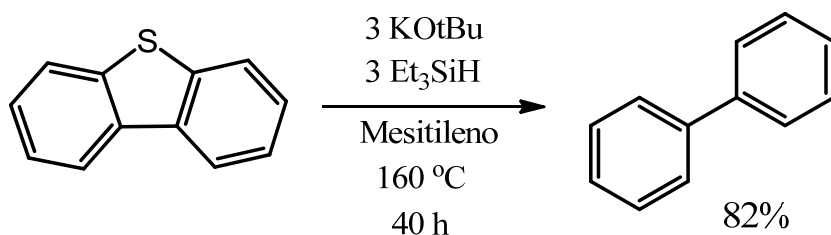
### 5.2 Reactividad del dibenzotiofeno en sistemas alternativos de Hidrodesulfuración

Una vez estudiada la reactividad del DBT con diferentes condiciones en el medio de reacción de Hidrodesulfuración-Acoplamiento Cruzado, se decidió realizar estudios exploratorios sobre la reactividad del DBT en presencia de reactivos reductores, para llevar a cabo la activación y posterior hidrogenación del enlace C-S.

#### 5.2.1 Uso de silanos sin metales de transición

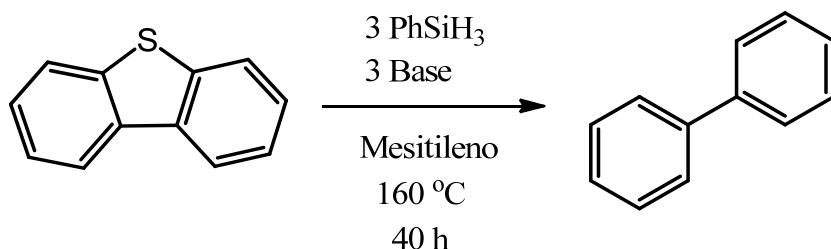
En un artículo reciente de Grubbs *et. al.*<sup>[51]</sup> se reporta muy buenos rendimientos de hidrodesulfuración profunda de DBT y derivados alquílicos usando trietilsilano como agente reductor en presencia de tert-butoxido de potasio. En este artículo no definen detalladamente la acción del tert-butoxido de potasio, lo cual es esencial para que la reacción proceda favorablemente hacia los productos de HDS.

## 5. Resultados y discusión



Esquema 23. Desulfuración de DBT con trietilsilano y terbutoxido de potasio *Grubbs et al.* [51]

Con base en lo anterior se decidió analizar la reactividad del DBT frente a fenilsilano, un silano más reactivo, con una mayor hidricidad, en presencia de tert-butoxido de potasio y de una base más débil (KOH).



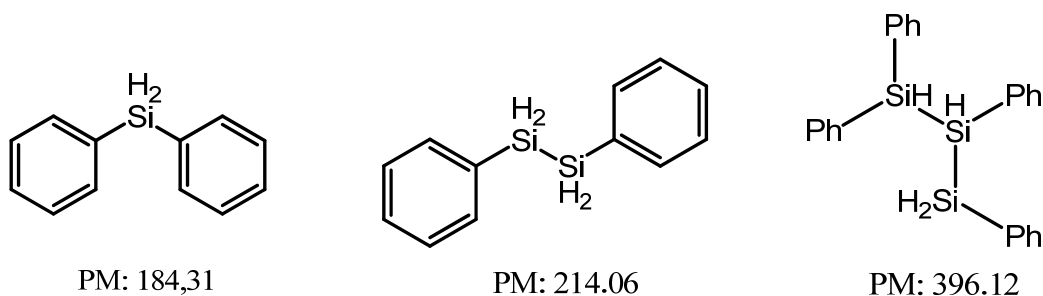
Esquema 24. Uso de fenilsilano con una base en la hidrodesulfuración de DBT.

Tabla 7. Resultados del uso de fenilsilano con bases en la reacción de HDS del DBT.

Entrada	Base	% Rendimiento Bifenilo
1	Ninguna	0
2	KOH	0
3	t-BuOK	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

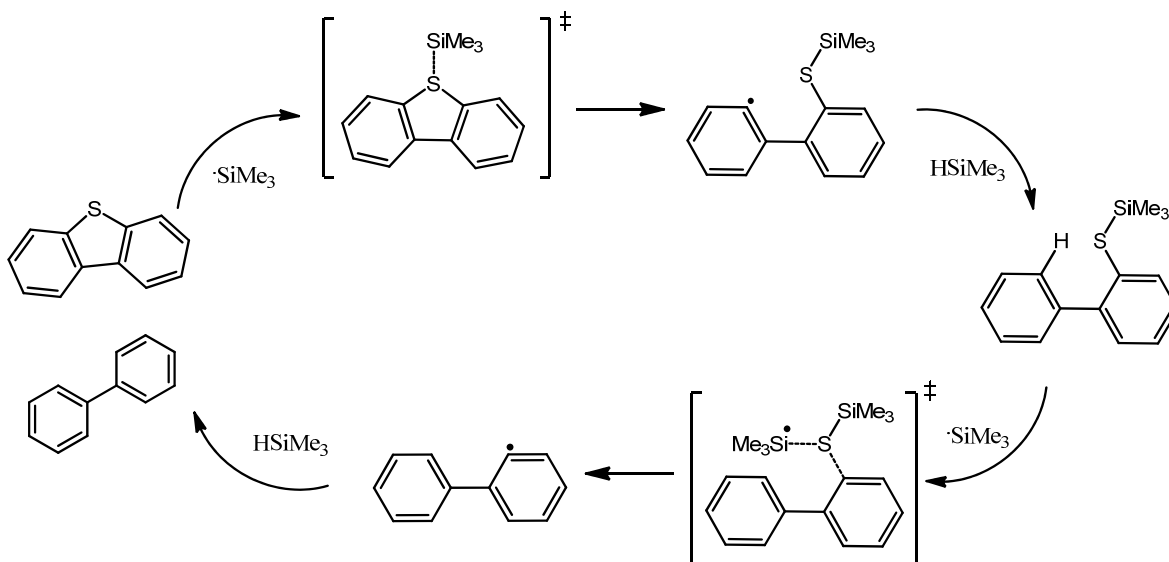
De acuerdo a los resultados obtenidos por CG-EM, en las reacciones donde se usó el fenilsilano se promovieron las reacciones de desproporción en lugar de los productos de hidrogenación de DBT. Este tipo de productos ya han sido reportados anteriormente para el fenilsilano, donde su formación es detectada incluso a más baja temperatura [52].



Esquema 25. Productos de descomposición del fenilsilano.

### 5.2.2. Inducción fotoquímica de silanos

De acuerdo al mecanismo propuesto por Grubbs *et. al.*<sup>[51]</sup> la reacción se inicia por la formación del radical trietilsilil, el cual produce la ruptura del enlace carbono – azufre y da inicio a la reacción de hidrogenación del DBT. Siendo en principio el silano el destino final del azufre, según su propuesta, por la estabilidad termodinámica del enlace silicio – azufre.

Esquema 26. Mecanismo propuesto por Grubbs *et. al.* en la reacción de HDS del DBT con silanos.<sup>[51]</sup>

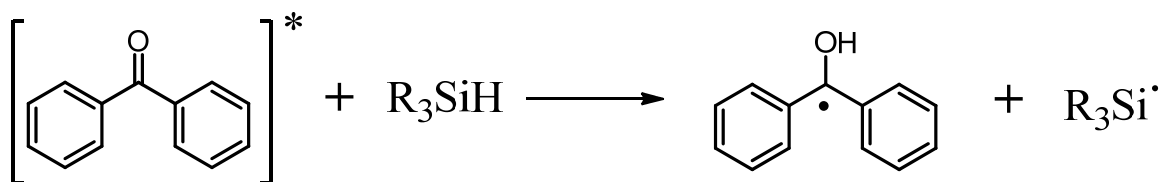
De acuerdo a lo anterior se propuso la inducción fotoquímica de la reacción homolítica de silanos de acuerdo a lo reportado <sup>[53]</sup>, produciendo el radical silil dando inicio a la reacción



## 5. Resultados y discusión

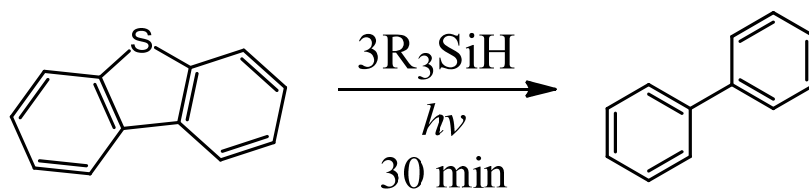
de hidrodesulfuración, en ausencia de la base, demostrándose de manera indirecta el mecanismo propuesto por Grubbs *et. al.*

Como fuente de radiación se usó una lámpara de mercurio de presión media (450 w) de amplio espectro, todas las reacciones se realizaron en tubos de resonancia magnética nuclear equipados con tapas Young. Las reacciones se realizaron con y sin benzofenona como fotoinductor tipo II. [54]



**Esquema 27. Mecanismo de reacción fotoinducida de la generación del silil radical usando benzofenona como fotoinductor tipo II.**

La reacción hecha en mesitileno como disolvente se detectó la activación C-H del disolvente por tal motivo se cambió a hexano, un disolvente con una menor absorbanza y un enlace C-H más fuerte. En las reacciones hechas con fenilsilano se vio favorecido nuevamente los productos de desproporción, dado que su mecanismo de formación es vía radicales. En ninguno de los sistemas analizados se detectaron productos de hidrogenación del dibenzotiofeno, ver tabla 8.



**Esquema 28. Reacción general de la inducción fotoquímica de la reacción de HDS con silanos**

## 5. Resultados y discusión

Tabla 8. Resultados de las reacciones de HDS inducidas fotoquímicamente usando silanos.

Silano	disolvente	Fotoinductor <sup>a</sup>	% Rend. Bifenilo
PhSiH <sub>3</sub>	Mesitileno	Si	0
PhSiH <sub>3</sub>	Hexano	No	0
Et <sub>3</sub> SiH	Hexano	No	0
Et <sub>3</sub> SiH	Hexano	Si	0
Et <sub>3</sub> SiH	ter-butanol	No	0

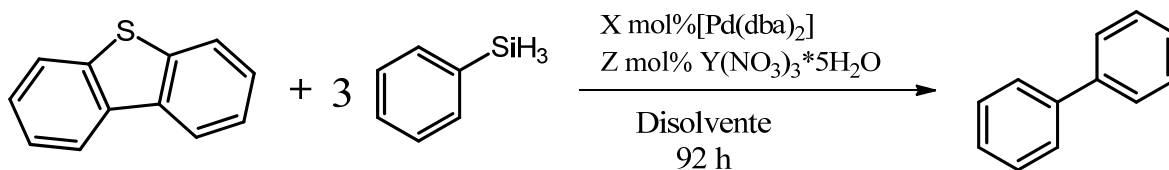
\*Valores obtenidos vía CG-EM

<sup>a</sup> En cada reacción se usó 1 equivalente de benzofenona

### 5.2.3. Uso de silanos con [Pd(dba)<sub>2</sub>] / Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O

Recientemente se informó que el uso de sales de itrio ha mejorado la conversión y/o selectividad en reacciones de hidrogenación reportadas, entre ellas la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno [55]. En un artículo publicado el año pasado por *Semagina et. al.* de hidrodeshidrosulfuración de DBT con nanopartículas de paladio dopadas con Itrio, lograron una mayor selectividad hacia la DDS (desulfuración directa) de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.[56]

Con base en este reporte se propuso el uso de [Pd(dba)<sub>2</sub>] como fuente de Pd (0), Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O y silanos como agentes reductores. Se usaron diferentes cargas de paladio e itrio, a diferentes temperaturas y disolventes. Se exploró además de la energía térmica la inducción fotoquímica de la reacción.



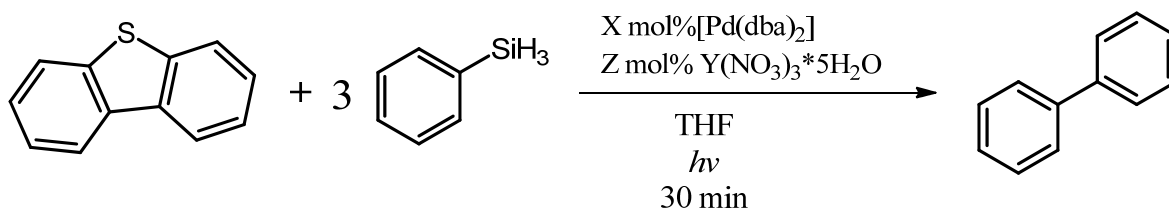
Esquema 29. Reacción general de HDS usando Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

## 5. Resultados y discusión

Tabla 9. Resultados exploratorios usando diferentes cantidades de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con activación térmica.

Entrada	% mol $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$	% mol $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Silano	Disolvente	Temperatura [°C]	% Rend. Bifenilo
1	100	200	$\text{PhSiH}_3$	THF	70	8
2	10	20	$\text{PhSiH}_3$	THF	70	<1
3	10	0	$\text{PhSiH}_3$	THF	70	1
4	10	20	$\text{Et}_3\text{SiH}$	THF	70	0
5	5	10	$\text{PhSiH}_3$	Mesitileno	165	0
6	5	10	$\text{PhSiH}_3$	EG	180	0
7	5	10	$\text{PhSiH}_3$	EG	200	1
8	5	10	$\text{PhSiH}_3$	i-PrOH	200	0
9	5	10	$\text{PhSiH}_3$	EtOH	200	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM



Esquema 30. Reacción general de HDS usando  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  inducida fotoquímicamente.

Tabla 10. Resultados exploratorios usando diferentes cantidades de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con activación fotoquímica.

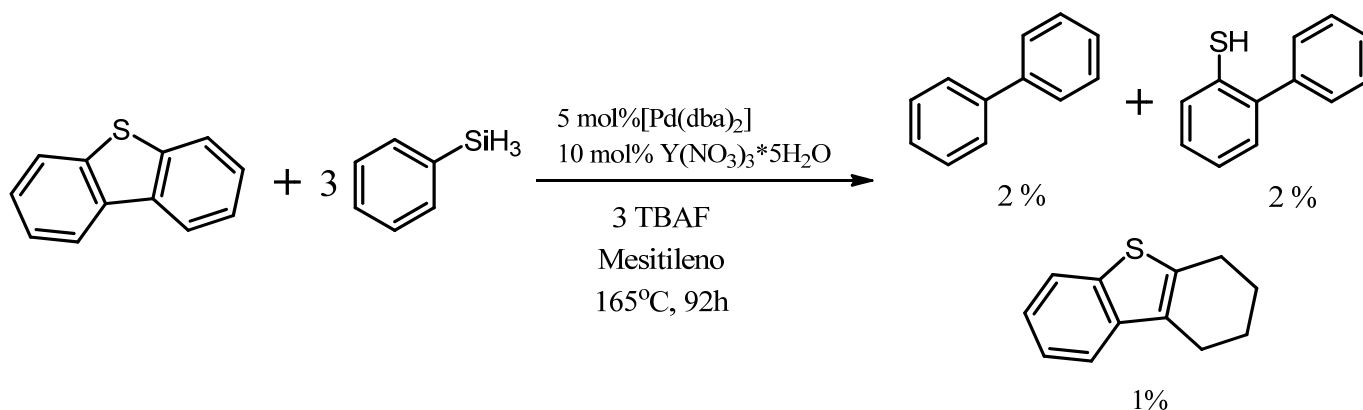
Entrada	% mol $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$	% mol $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	% Rend. Bifenilo
1	100	200	3
2	10	20	1
3	10	50	1
4	100	0	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

De los resultados anteriores se puede observar que a mayor temperatura hay una mayor conversión de dibenzotiofeno, y en sistemas con disolventes polares próticos resultaron ser menos activos a los no próticos. Esto último puede deberse a la posible formación de nanoparticulas y su aglomeración, dado que en disolventes menos polares hay una evidente aglomeración del metal (negro de paladio) o que el disolvente ayude como agente reductor en la reacción.

## 5. Resultados y discusión

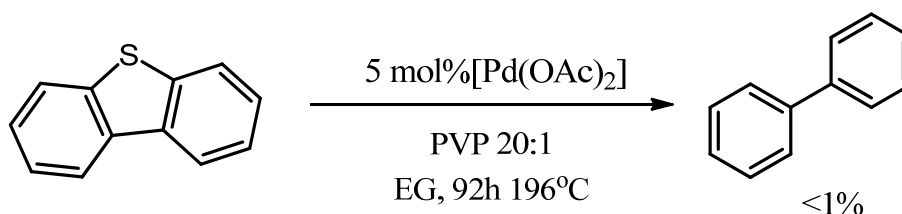
Con el objetivo de tener una mayor hidricidad en el silano, se ensayó el uso de TBAF como fuente de ion fluoruro. Que como se ha visto en numerosos reportes la formación del respectivo anión fluorosilano ( $\text{PhSiFH}_3^-$ ) favorece la transferencia de hidruros.<sup>[57]</sup>



Esquema 31. Uso de un fluoruro (TBAF) para facilitar la transferencia del hidruro.

### 5.2.4. Uso de PVP como estabilizante de nanopartículas

Con el fin de evitar la aglomeración y mantener nanopartículas de un tamaño activo para la reacción se planteó el uso de una metodología reportada para la síntesis *in situ* de nanopartículas de paladio estabilizadas con polivinilpirrolidona (PVP),<sup>[58]</sup> usando etilenglicol como disolvente donador de hidrogeno.

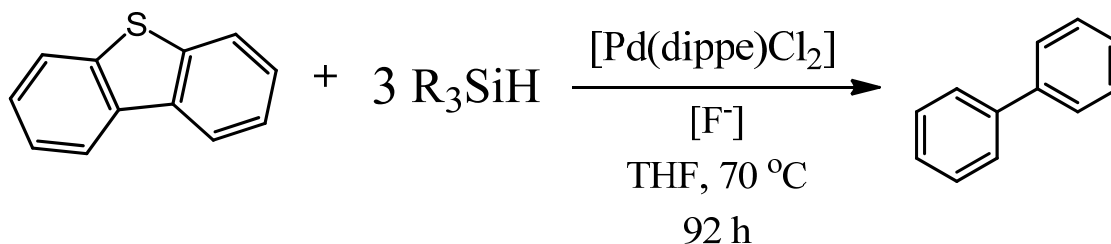


Esquema 32. Uso de Polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante de nanopartículas.

Aunque hubo evidente estabilización del sistema heterogenizado (incluso no hay precipitado al centrifugar), no hay hidrogenación por transferencia del dibenzotiofeno. Posiblemente el tamaño de nanopartícula no sea la adecuada o la fuente de hidruros no sea lo suficientemente reactiva.

### 5.2.5. Uso de silanos con [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>]

Con el objetivo de analizar la influencia del estado de oxidación inicial del paladio, se exploró la reactividad de los silanos con el complejo [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>]. Que potencialmente podría formar la especie altamente reactiva de 14 e<sup>-</sup>, “[Pd(dippe)]”, que se ha propuesto como la especie activa capaz de realizar la adición oxidativa del enlace C-S del dibenzotiofeno según un reporte previo de Jones *et. al.* [20] Se investigó así mismo la influencia de los iones fluoruros en este tipo de reacciones.



Esquema 33. Reacción general de HDS con [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>] y silanos.

Tabla 10. Resultados de las reacciones usando el sistema [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>]/Silanos.

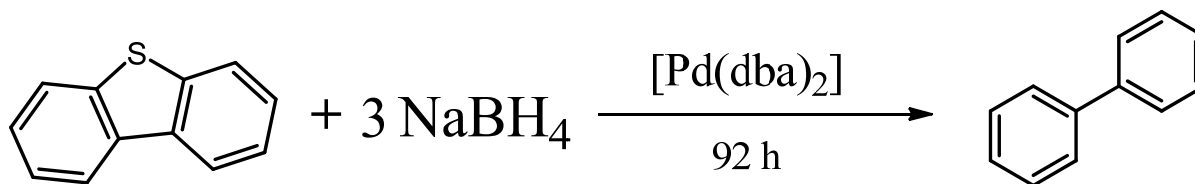
Entrada	Silano	Fluoruro <sup>a</sup>	% Rend. Bifenilo
1	PhSiH <sub>3</sub>	--	1
2	Et <sub>3</sub> SiH	--	0
3	PhSiH <sub>3</sub>	TBAF	0
4	PhSiH <sub>3</sub>	KF	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

<sup>a</sup>En cada reacción se usó 1 equivalente del fluoruro

### 5.2.5. Uso de NaBH<sub>4</sub> como agente reductor

Con el fin de investigar otros agentes reductores alternativos, se probó igualmente el borhidruro de sodio, que además de poseer una mayor hidricidad que los silanos usados, es económico y estable al aire.

Esquema 34. Reacción general de la reacción de HDS del DBT con NaBH<sub>4</sub>Tabla 11. Reactividad del dibenzotiofeno con [Pd(dba)<sub>2</sub>] usando como agente reductor el NaBH<sub>4</sub>

Entrada	%mol [Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Diluyente	Temperatura C	% Rendimiento Bifenilo
1	100%	THF	70	15
2	5%	THF	120	2
3	5%	EG	180	4

\*Valores obtenidos vía CG-EM

El uso de borhidruro de sodio resultó en un aumento de la conversión del dibenzotiofeno, aumentando el rendimiento del bifenilo formado. Lo cual es acorde a lo esperado, que a una mayor hidricidad haya un mayor potencial reductor y la facilidad de formación de hidruros metálicos, que promueven la conversión del dibenzotiofeno al bifenilo, su producto de hidrodesulfuración.

## 6. Conclusiones

- ❑ Bajo las condiciones estudiadas no se lleva a cabo la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura del dibenzotiofeno con o en ausencia de agua. Debido posiblemente a la no formación del tiopaladaciclo correspondiente. En todos los casos se favorecen reacciones parasitas en lugar de la reacción de acoplamiento cruzado.
- ❑ El uso de fenilsilano como agente reductor a altas temperaturas, se favorece los productos de desproporción en lugar de la reacción de hidrodeshulfuración.
- ❑ Se comprobó que el uso de fluoruros en conjunto con silanos facilitan la transferencia del hidruro en las reacciones de HDS.
- ❑ La inducción fotoquímica de radicales silil no es eficiente para llevar a cabo la reacción de hidrodeshulfuración con silanos.
- ❑ Se estudiaron diferentes sistemas reductores para la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno, con el objetivo de cambiar el uso de hidrogeno gas para este tipo de reacciones. Ninguno de los agentes reductores usados dieron buenas conversiones, pero constituyen un punto de partida para posteriores investigaciones en esta área.

# 7. Sección Experimental

## 7.1. Consideraciones generales

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte de argón en una caja de guantes MBraun® Unilab (en condiciones de <1ppm H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>).

## 7.2. Reactivos y materiales

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de Schlenk de vidrio (50 y 25 mL) con válvula J. Young. El argón utilizado (pureza 99.998%) fue suministrado por Praxair®.

Las reacciones fotoquímicas se realizaron con una lámpara de mercurio de presión media HANOVIA de 450 W de amplio espectro.

Las reacciones a temperaturas muy superiores del punto de ebullición del disolvente se llevaron a cabo en mini reactor Parr® de 100 mL.

Todos los disolventes usados fueron adquiridos con grado reactivo y fueron secados y desoxigenados siguiendo metodologías estándar. <sup>[59]</sup>

Los compuestos [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>] y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] fueron sintetizados de acuerdo a la metodología informada en la literatura,<sup>[60,61]</sup> mientras que los demás reactivos fueron adquiridos de Sigma Aldrich® a menos de que se indique lo contrario.

## 7.3. Caracterización usando CG-EM

Los resultados analizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas fueron obtenidos en un equipo Agilent® 5975C con una columna de 30m DB-5MS (diámetro interno 0.32 mm).



## 7. Sección Experimental

El método cromatográfico empleado consiste en un programa de temperatura, el cual inicia a 70 °C por 2 min., seguido de un incremento de temperatura a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min durante 26,5 min hasta llegar a 250 °C en la que se mantiene por 2 min donde finalmente a una rampa de 15,6 °C/min hasta llegar a 300 °C donde se mantiene a esa temperatura por 6 minutos. Las conversiones fueron realizadas mediante el método de normalización de áreas de los picos cromatográficos correspondientes.

### 7.4. Procedimientos

#### 7.4.1 Experimentos de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura en sistemas bifásicos

A continuación se describe un experimento típico de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura en sistemas bifásicos con dibenzotiofeno.

A una disolución de KOH (0.0232 g, 0.4084 mmol) en 2 mL de agua se adicionaron 0.04 g (0.1021mmol) del compuesto [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>]. Posteriormente, se adicionaron 2 mL de THF (o 1,4-dioxano, sección 5.1.1) en agitación; transcurridos aproximadamente 2 minutos de agitación se observa un cambio de coloración en la mezcla de reacción de naranja a ámbar. Una vez observado el cambio se agregó 1 equivalente de DBT (0.0188 g, 0.1021mmol) y 3 equivalentes del ácido fenilborónico (0.0373 g, 0.3063 mmol). Posteriormente, se agregaron 2 mL adicionales de THF o 1,4-dioxano (sección 5.1.1). Finalmente, se adicionó 1 equivalente de TBAB (0.0387 g, 0.1021mmol), la mezcla de reacción se sometió a un calentamiento de 70°C durante 92 horas. Una vez finalizada la reacción el matraz se abrió al ambiente y se realizaron 5 extracciones en la mezcla de reacción con aproximadamente 1 mL de diclorometano. Una vez extraídos los productos orgánicos de la reacción, se concentró hasta alcanzar aproximadamente 3 mL para posteriormente tomar una muestra de 1 µl e inyectar en un equipo de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

### 7.4.2 Experimentos de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura en ausencia de agua.

A continuación se describe un experimento típico de acoplamiento cruzado tipo Suzuki – Miyaura del dibenzotiofeno en ausencia de agua.

El procedimiento experimental consistió en pesar y disolver 0.02 g del complejo  $[Pd(dippe)Cl_2]$  en 1 mL de THF, posteriormente y en agitación, se añadió 1 equivalente de DBT y se adicionó 1 mL de THF en la mezcla de reacción. Finalmente, se adicionaron 3 equivalentes de ácido fenilborónico o de su ester derivado correspondiente y se adicionó 1 mL de THF. El sistema fue cerrado y puesto en agitación y calentamiento en un baño de aceite a 70 °C durante 92 horas. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue centrifugada alrededor de 20 minutos (5000 ciclos/minuto), posteriormente, se extrajo la mezcla de reacción y se tomó una muestra de 1  $\mu$ L para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.3 Reacciones con el sistema $[Pd(dba)_2]/ Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

A continuación se describe un experimento típico usando el sistema de  $[Pd(dba)_2]/ Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  con silanos.

Se preparó una disolución en THF de  $[Pd(dba)_2]$  (0,0022 g, 0,0244 mmol) al cual se le añadió la sal  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (0,0089 g, 0,0244 mmol), a continuación se le adiciono el dibenzotiofeno en disolución de THF (0,0022 g, 0,0122 mmol) y en último lugar 3 equivalentes del silano a usar igualmente en disolución alcanzándose los 3 mL de volumen total de la reacción. La reacción se caliento por 92 h a 70 °C. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue centrifugada alrededor de 20 minutos (5000 ciclos/minuto), posteriormente, se extrajo la mezcla de reacción y se tomó una muestra de 1  $\mu$ L para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.4 Uso de PVP como estabilizante de nanopartículas

A continuación se describe un experimento típico usando el sistema de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]/\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con silanos.

Se agregó poco a poco la polivinilpirrolidona (0,1485 g) al etilenglicol en agitación, luego de disuelto el PVP se adicionó igualmente de a poco el  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  (0,015 g, 0,067 mmol), tornándose en una suspensión oscura, por último se añadió el dibenzotiofeno (0,2462 g, 1,34 mmol) a la suspensión. Finalmente se calentó la reacción a 180 °C durante 92 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue centrifugada alrededor de 20 minutos (5000 ciclos/minuto), posteriormente, se extrajo la mezcla de reacción y se tomó una muestra de 1  $\mu\text{L}$  para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.5 Reacciones con el sistema $[\text{Pd}(\text{dippe})\text{Cl}_2]/$ silanos

A continuación se describe un experimento típico usando el sistema  $[\text{Pd}(\text{dippe})\text{Cl}_2]/$  silanos.

A una suspensión de  $[\text{Pd}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$  (0,043 g, 0,392 mmol) en THF se le adicionó 4 equivalentes del silano a utilizar. La reacción se torna a una coloración ámbar. A continuación se agrega disuelto en THF el dibenzotiofeno (0,018 g, 0,098 mmol), usándose un volumen total de 5 mL de reacción. Finalmente se calienta en un baño de aceite por 92 h a 70 °C. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue centrifugada alrededor de 20 minutos (5000 ciclos/minuto), posteriormente, se extrajo la mezcla de reacción y se tomó una muestra de 1  $\mu\text{L}$  para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.6 Reacciones con el sistema $[\text{Pd}(\text{dippe})\text{Cl}_2]/ \text{NaBH}_4$

A continuación se describe un experimento típico usando el complejo  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor.

## 7. Sección Experimental

A una suspensión de [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>] (0,0239 g, 0,054 mmol) en THF se le adicionó 4 equivalentes (0,0082 g, 0,217 mmol) de NaBH<sub>4</sub> rápidamente, se dejó en agitación hasta tornarse a un color rojo oscuro. A continuación se le adicionó el dibenzotiofeno (0,010 g, 0,054 mmol) disuelto, usando un volumen total de 3 mL de reacción. Finalmente se calienta en un baño de aceite por 92 h a 70 °C. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue centrifugada alrededor de 20 minutos (5000 ciclos/minuto), posteriormente, se extrajo la mezcla de reacción y se tomó una muestra de 1 µL para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.7 Reacciones con silanos en ausencia de metal

A una disolución de dibenzotiofeno (0,0460 g, 0,25 mmol) en mesitileno se agregó 3 equivalentes de la base a usar (0,0336 g, 0,6 mmol KOH ó 0,0673 g, 0,6 mmol) y finalmente se le adicionó 3 equivalentes del silano correspondiente también disuelto en mesitileno, alcanzándose un volumen total de 3 mL en un matraz con tapa Young. Posteriormente se calentó por 40 horas a 165 °C. Una vez transcurrido este tiempo se tomó una muestra de 1 µL para ser analizada mediante CG-EM.

### 7.4.8 Reacciones inducidas fotoquímicamente

Todas las reacciones inducidas fotoquímicamente se realizaron en caja de guantes en tubos para resonancia magnética nuclear con tapa Young, usándose una lámpara de mercurio de presión baja Hanovia de 450 W de amplio espectro. Las cantidades en cada reacción se ajustaron para un volumen de 1 mL en cada caso. Luego de irradiada la reacción, se llevó a cabo el correspondiente tratamiento en cada reacción como sus análogas térmicas.

### 7.4.9 Reacciones a alta temperatura

En las reacciones donde se usaron temperaturas muy por encima del punto de ebullición del disolvente se usó un mini reactor Parr® de 100 ml. Las cantidades en cada reacción se ajustaron a 5 mL en cada caso. Todas las reacciones se prepararon en caja de guantes y posteriormente calentadas en baño de aceite previamente estabilizado a la temperatura deseada. Terminado el tiempo de reacción, al crudo de reacción se llevó a cabo el tratamiento adecuado correspondiente en cada caso.

## 8. Referencias

- [1] Stirling, D.; *The sulfur problem: Cleaning up Industrial Feedstocks.*, First ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge. **2000**, pp 1-9.
- [2] United States Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/regulations-emissions-vehicles-and-engines/final-rule-control-air-pollution-motor-vehicles-tier-3> (consultado el 4 de octubre de 2018)
- [3] European Committee for Standardization, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32009L0030> (consultado el 4 de octubre de 2018)
- [4] “Actualización normativa: Regulaciones sobre emisiones de vehículos pesados en México” en The International Council of Clean Transportation (Diciembre de 2014) [http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate\\_NOM044\\_20141222\\_ESP.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate_NOM044_20141222_ESP.pdf) (Consultado el 04 de octubre de 2018).
- [5] Angelici, Robert J. “Hydrodesulfurization & Hydrodenitrogenation.” *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons: New York. **2005**.
- [6] Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. First Ed. Wiley-VCH, **1999**, pp 161-183.
- [7] Horner, K. E.; Karadakov, P. B.; *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8037–8043.
- [8] Sánchez-Delgado, R. A., *Organometallic modeling of the Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions.*, First ed., Kluwer Academic Publishers, **2002**, pp. 1-24.
- [9] Jones, W. D.; Dong, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 559-564.
- [10] Garcia, J. J.; Maitlis, P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12200-12201.

## 8. Referencias

- [11] Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J. J.; P. M. Maitlis, *Organometallics*, **1999**, 18, 1680-1685.
- [12] Garcia, J. J.; Arevalo, A.; Montiel, V.; Del Rio, F.; Quiroz, B.; Adams, H.; Maitlis, P. M., *Organometallics*, **1997**, 16, 3216-3220.
- [13] Garcia, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2179-2186.
- [14] Iretskii, A.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M., *Cat. Lett.*, **1998**, 51, 129-131.
- [15] Picazo, G.; Arevalo, A.; Bernes, S.; Garcia, J. J., *Organometallics*, **2003**, 22, 4734-4738.
- [16] Bianchini, C.; Casares, J. A.; Jimenez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sanchez-Delgado, R., *Organometallics*, **1995**, 14, 4850-4857.
- [17] Vicic, D. A.; Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855-10856.
- [18] Vicic, D. A.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 3411-3413.
- [19] Vicic, D. A.; Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7606-7617.
- [20] Munjanja, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D., *Organometallics*, **2015**, 34, 1716-1724.
- [21] Hartwig, J. F., *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, First Ed., **2000**, University of Illinois, pp. 877-900.
- [22] Gildner, P. G.; Colacot, T. J., *Organometallics*, **2015**, 34, 5497-5508.
- [23] Hazari, N.; Melvin, P. R.; Beromi, M. M., *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1(3), 0025.
- [24] Magano, J.; Dunetz, J. R., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2177-2250.

## 8. Referencias

- [25] Garnier-Amblard, E. C.; Liebeskind, L. S., *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 363-391.
- [26] Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 412-443
- [27] Magano, J.; Monfette, S., *ACS Catal.*, **2015**, 5 (5), 3120-3123.
- [28] Shields, J. D.; Gray, E. E.; Doyle, A. G., *Org. Lett.*, **2015**, 17(9), 2166-2169.
- [29] Bichler, P.; Love, J.; *C-X Bond Formation, Vol. 31* (Ed.: A. Vigalok), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 39-64.
- [30] Tobisu, M.; Chatani, N.; *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48(6), 1717-1726.
- [31] Muto, K.; Yamaguchi, J.; Musaev, D. G.; Itami, K., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7508.
- [32] Chatterjee, A.; Ward, T. R., *Catal Lett.*, **2016**, 146, 820-840.
- [33] Leseurre, L.; Genet, J. P.; Michelet, V., en *Handbook of Green Chemistry, Vol. 5: Reactions in Water*, **2010**, 151-206.
- [34] Vicic, D. A.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4070-4071.
- [35] Pan, F.; Shi, Z., *ACS Catal.* **2014**, 4, 280-288.
- [36] Wang, L.; He, W.; Yu, Z., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42(2), 599-621.
- [37] Hooper, J. F.; Young, R. D.; Pernik, I.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1568-1572.
- [38] Musaev, D. G.; Liebeskind, L. S.; *Organometallics* **2009**, 28, 4639-4642.
- [39] Torres-Nieto, J.; Arevalo, A.; Garcia-Gutierrez, P.; Acosta-Ramirez, A.; Garcia, J. J., *Organometallics*, **2004**, 23(20), 4534-4536.
- [40] Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J., *Organometallics*, **2007**, 26, 2228-2233.



## 8. Referencias

- [41] Morales-Becerril, I.; Flores-Álamo, M.; Tlahuext-Aca, A.; Arévalo, A.; García, J. J., *Organometallics*, **2014**, 33, 6796-6802.
- [42] Garduno, J. A.; Arevalo, A.; Garcia, J. J., *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13419-13438.
- [43] Gutiérrez Ordaz, Ruben. "Reactividad de complejos de Niquel con Dibenzotiofeno en reacciones tipo Suzuki en medio acuoso" Tesis para optar por el título de Químico, UNAM, 2016.
- [44] Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 412-443
- [45] Paul A. Cox, Andrew G. Leach, Andrew D. Campbell, and Guy C. Lloyd-Jones  
*Journal of the American Chemical Society* **2016** 138 (29), 9145-9157
- [46] Molander, Gary A., and Noel Ellis. *Accounts of chemical research* **2007**, 40 (4), 275-286.
- [47] a. Michman, Mo. *Israel Journal of Chemistry* **1986**, 27 (3), 241-249. b. Macgregor, Stuart A. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36 (1), 67-76.
- [48] Vasu, D., Yorimitsu, H., & Osuka, A.. *Angewandte Chemie* **2015**, 54(24), 7162-7166
- [49] Gutiérrez-Ordaz, R., & García, J. J. *Polyhedron*, **2018**, 154, 373-381
- [50] Zhang, Huichang, et al. *The Journal of organic chemistry* **1998**, 63 (20), 6886-6890.
- [51] Toutov, A.A., Salata, M., Fedorov, A., Yang, Y.F., Liang, Y., Cariou, R., Betz, K.N., Couzijn, E.P., Shabaker, J.W., Houk, K.N. and Grubbs, R.H., *Nature Energy* **2017**, 2(3), 17008.
- [52] Itoh, M., Inoue, K., Ishikawa, J. I., & Iwata, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 629(1-2), 1-6

## 8. Referencias

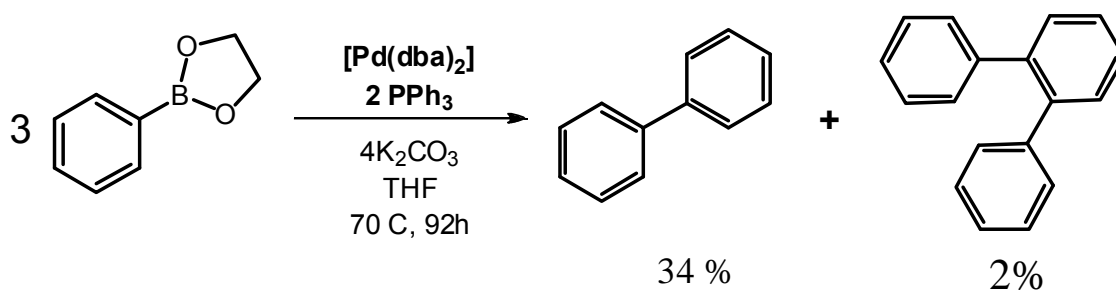
- [53] a. Kosmidis, C., & Philis, J. G. *International journal of mass spectrometry and ion processes* **1998**, 173(1-2), 143-151. b. Baggott, J. E., Frey, H. M., Lightfoot, P. D., & Walsh, R. *Chemical physics letters*, **1986**, 125(1), 22-26.
- [54] Allen, N. S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, **1996**, 100(1-3), 101-107
- [55] a. Luo, L., Songjun, L., & Zhu, Y. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2005**, 70(12), 1419-1425. b. Sakamoto, Y., Kajihara, K., Fukusaki, Y., & Flanagan, T. B. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1988**, 159(1), 61-74. c. Xu, K., Li, Y., Xu, X., Zhou, C., Liu, Z., Yang, F., Xu, C. *Fuel*, **2015**, 160, 291-296.
- [56] Mansouri, A., & Semagina, N. *Applied Catalysis A: General*, **2017**, 543, 43-50.
- [57] Blankenship, C., & Cremer, S. E. *Journal of organometallic chemistry*, **1989**, 371(1), 19-30.
- [58] Chen, L. J., Wan, C. C., & Wang, Y. Y. *Journal of colloid and interface science*, **2006** 297(1), 143-150
- [59] Armarengo, W. L. F.; Chai, C. L. L. "Purification of Laboratory Chemicals, 5a Ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier Science: USA, **2003**.
- [60] Cooper, S. P., & Booker-Milburn, K. I. *Angewandte Chemie*, **2015** 54(22), 6496-6500.
- [61] Portnoy, M., Ben-David, Y., Rousso, I., & Milstein, D. *Organometallics*, **1994** 13(9), 3465-3479.

# 9. Anexos

## 9.2. Anexo I: Reacciones Blanco

Con el objetivo de determinar si los productos obtenidos son derivados del dibenzotiofeno o productos colaterales de los esteres boronicos o ligantes, se realizó una serie de reacciones blanco, es decir sin el sustrato dibenzotiofeno.

### 9.2.1. Reacción blanco con etilenglicol fenilboronato y trifenilfosfina



### 9.2.1. Reacción blanco con etilenglicol fenilboronato y trifenilfosfina a diferente temperatura y disolventes.

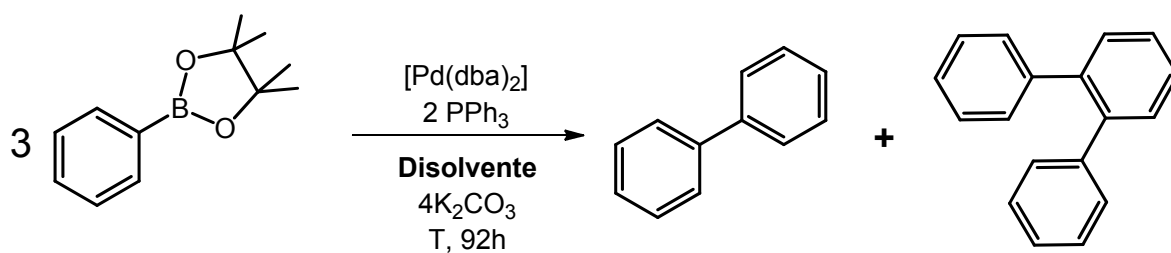


Tabla 11. Resultados de las reacciones blanco para el uso de trifenilfosfina y etilenglicol fenilboronato

Entrada	Disolvente	Temperatura ( °C)	% Rendimiento	
			Bifenilo	Terfenilo
1	THF	70	47	1
2	Tolueno	100	23	2

\*Valores obtenidos vía CG-EM

### 9.2.1. Reacciones blanco usando *t*-BuOK como base

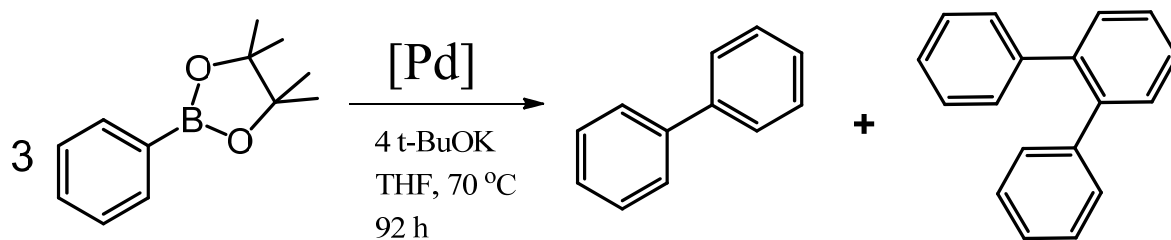
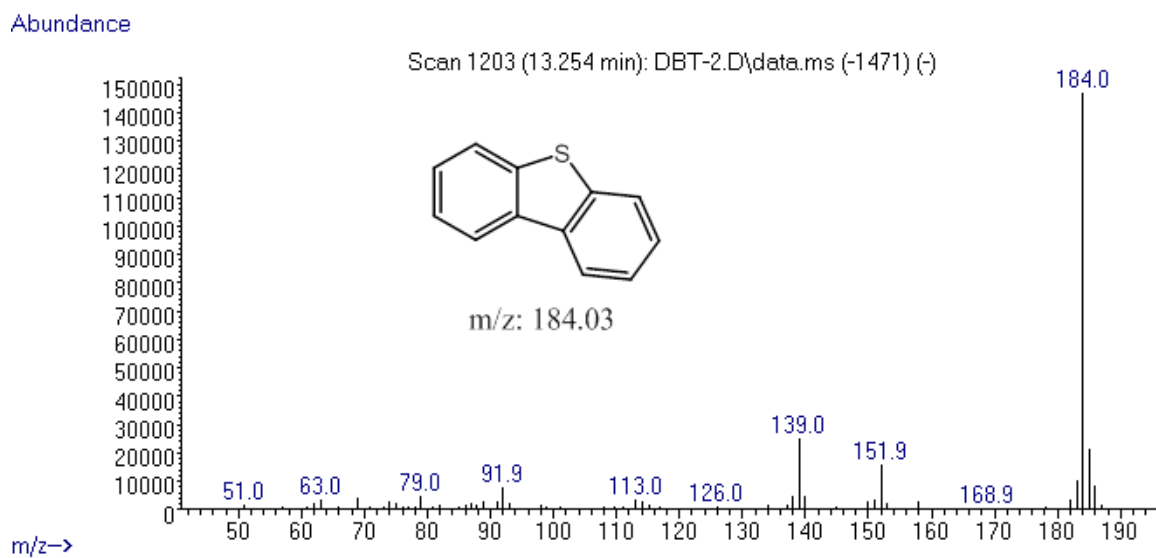


Tabla 11. Resultados de las reacciones blanco usando t-BuOK como base.

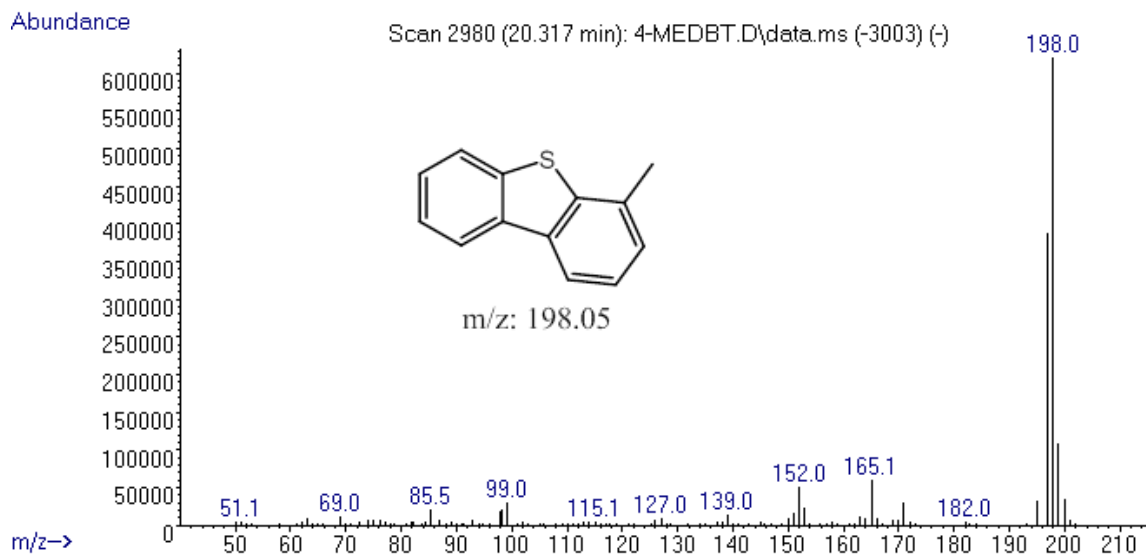
Entrada	[Pd]	% Rendimiento	
		Bifenilo	Terfenilo
1	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]/2PPh <sub>3</sub>	35	3
2	[Pd(dippe)Cl <sub>2</sub> ]	32	0

\*Valores obtenidos vía CG-EM

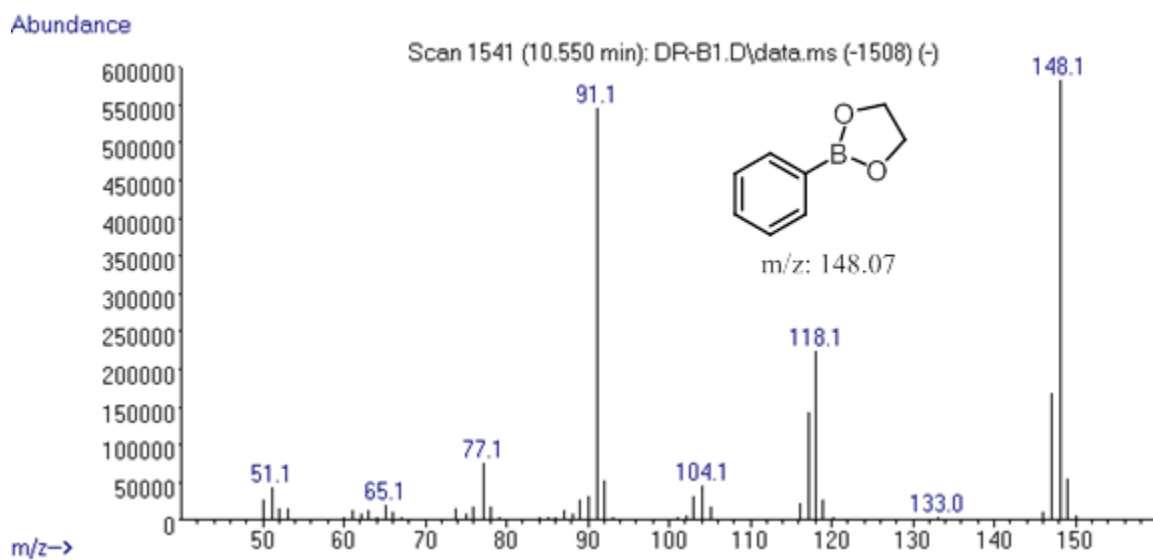
## 9.2. Anexo II: Espectros de masas de sustratos



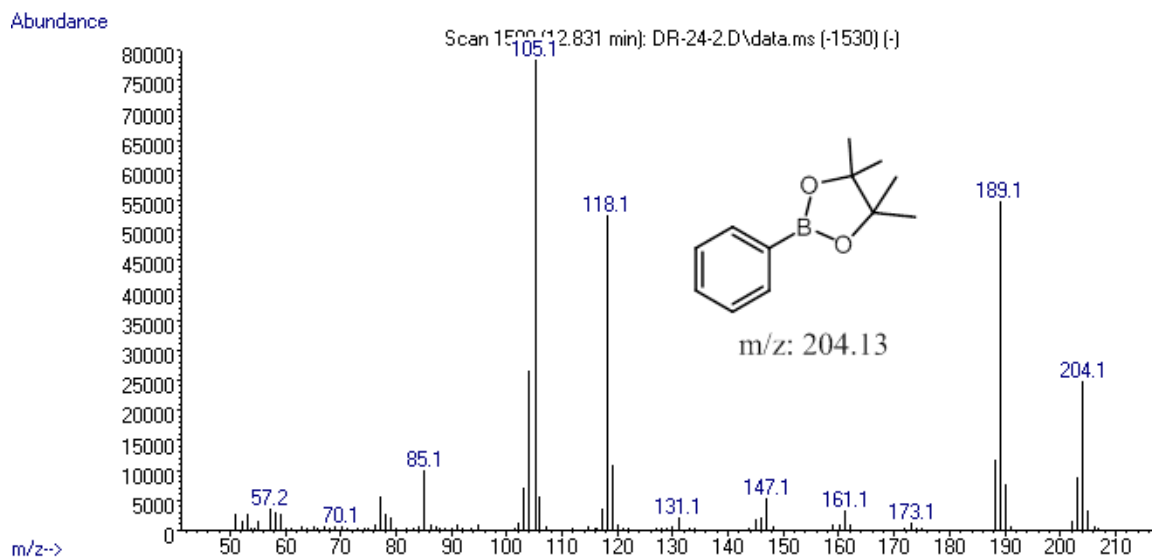
S. 1 Espectro de DBT.



S. 2 Espectro de 4-MEDBT.

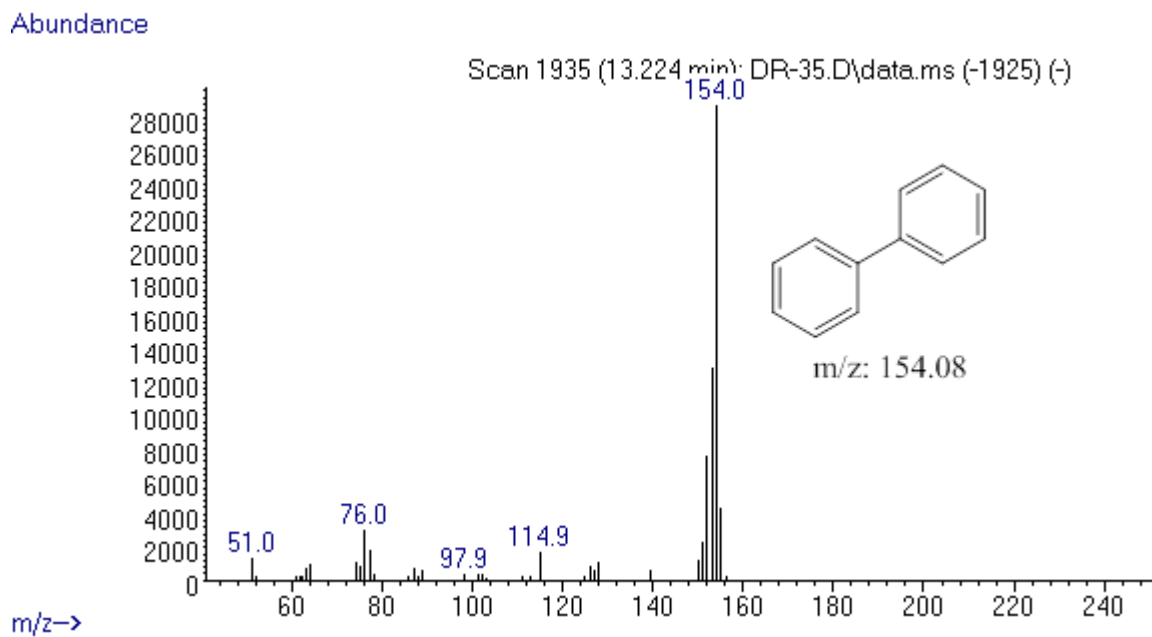


S. 3. Espectro de Etilenglicol fenilboronato.

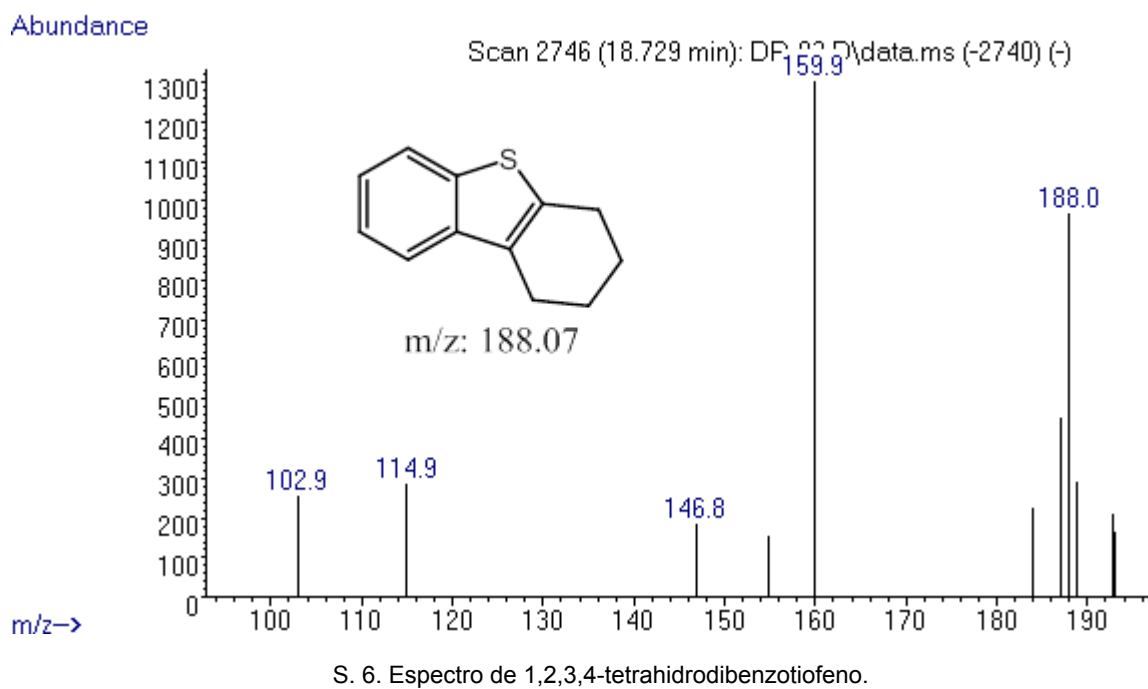
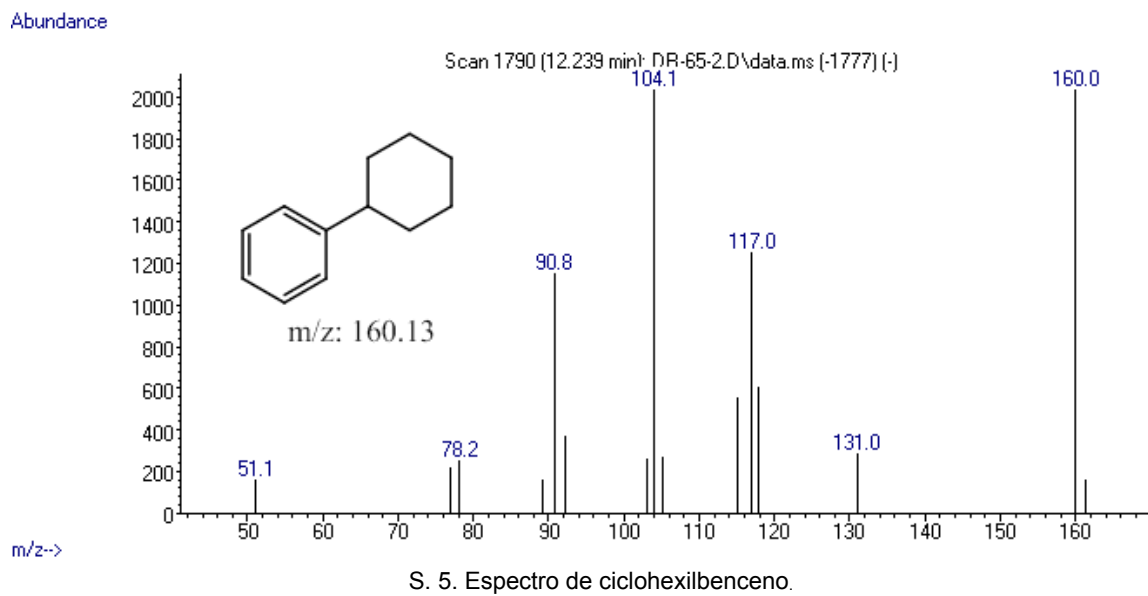


S. 4. Espectro de pinacol fenilboronato.

### 9.3. Anexo III: Espectros de masas de los productos de hidrogenación de DBT



S. 4. Espectro de bifenilo.



## 9.4 Anexo IV: Espectros de masas de productos colaterales.

