

12
Zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENADO POR EL CONSEJO
FAC. DE QUIMICA

**MODELOS HOMOGENEOS DE LA REACCION DE HDS.
REACTIVIDAD DE TIOFENDS SOBRE COMPUESTOS DE
NIQUEL (0) CON TRIETILFOSFINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ALEXANDER CHEHATA GOMEZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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).

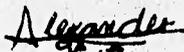
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO PARA EL TEMA:

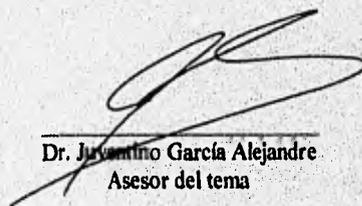
Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Vocal:	Dr. José Antonio Chamizo Guerrero
Secretario	Dr. Juventino García Alejandre
1er. Suplente	Dr. Plinio Jesus Sosa Fernández
2do. Suplente	M. en C. Jorge Morgado Moreno

Lugar donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México.



Alexander Chehata Gómez
Sustentante



Dr. Juventino García Alejandre
Asesor del tema

A Papá, Mamá

y Dani

Porque todo lo que soy

es gracias a ellos

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar un especial agradecimiento a Juve, alias el Dr. García, por permitirme participar en este proyecto, en el que conocí la fascinante vinculación que puede haber entre la ciencia y la tecnología.

A Fede por su importante participación en este proyecto.

A todos los miembros del jurado por su tiempo y sugerencias para la realización de este trabajo.

Al laboratorio 304 y sus pobladores.

A Erika con quien hice mis primeros pininos organometálicos.

A TODOS los cuates que hicieron divertidos estos años de estudios.

A Alejandra por su ayuda, apoyo y cariño.

Tabla de Abreviaturas:

Abreviatura	Significado
BF:	Bifenilo
BT:	Benzotiofeno
COD	Ciclooctadieno
Cp	C_5H_5
Cp*	C_5Me_5
DBT:	Dibenzotiofeno
Et	Etilo
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
HDS:	Hidrodesulfurización
HPLC:	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IR	Infrarojo
J	Constante de acoplamiento
Me	Metilo
PEt ₃	Trietilfosfina
Ph	Fenilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
T:	Tiofeno
t. a.	Temperatura ambiente
δ	Desplazamiento químico
η	Hapticidad
μ	Puente

INDICE

Introducción	1
Objetivos	4
Antecedentes	5
Catalizador y catálisis	5
Clasificación de las reacciones catalíticas	7
Algunas propiedades de los metales de transición	10
Activación molecular	13
La aproximación empleada	17
¿Porqué se utiliza Ni en el modelo?	17
¿Porqué se utilizaron fosfinas como ligantes?	21
Substratos Azufrados: Moléculas tiofénicas	22
Compuestos η^1 -S.	24
Metalaciclos	26
Hipótesis	30
Procedimiento Experimental	31
Reactivos e instrumentación	31
Técnica experimental	32
Resultados y Discusión	34
Reacciones con dibenzotiofeno	37
Reacciones con tiofeno	44
Reacciones con benzotiofeno	47
Reacciones de HDS	51
Conclusiones	61
Bibliografía	63
Anexos	66

INTRODUCCIÓN

La reacción de hidrodesulfurización o HDS, consiste en la eliminación de azufre presente en una molécula como ácido sulfídrico. Generalmente este tipo de reacciones se llevan a cabo en moléculas orgánicas, como podrían ser tioles, tioeteres, mercaptanos y tiofenos entre otras. Su fórmula general es:



Para llevar a cabo esta reacción se emplea un catalizador metálico, que se encuentra soportado generalmente en alúmina, es decir, es una reacción en fase heterogénea (ocurre en la interfase sólido-líquido o sólido-gas). Estas reacciones se utilizan frecuentemente en química orgánica, ya que algunos compuestos azufrados son intermediarios en la síntesis de otros¹.

A nivel industrial el proceso es considerado uno de los de mayor importancia en la actualidad². Tan solo es necesario tener presente que todo el petróleo crudo -decenas de millones de barriles diarios- y el carbón, son sometidos a esta reacción para eliminar el azufre presente. Esto es debido a dos motivos principalmente:

- El ecológico: El petróleo crudo contiene grandes cantidades de impurezas, en particular impurezas azufradas, las cuales al permanecer en los combustibles son eliminados a la atmósfera como óxidos de azufre (SO_x), después de la combustión. Una vez en la atmósfera entran en contacto con el agua dando lugar a la lluvia ácida. Por lo

tanto, una gasolina es considerada de mayor calidad, mientras menor sea la cantidad de azufre presente en ella.

- El económico: el petróleo da lugar a una gran industria que es la petroquímica, en la cual, muchos de los preciados y caros catalizadores utilizados son metálicos, estos, al tener contacto con compuestos azufrados se envenenan, desactivándose en forma irreversible.

Si bien, se ha mencionado que los catalizadores utilizados a nivel industrial se encuentran en fase heterogénea, recientemente ha aumentado el número en fase homogénea. Resultan de suma importancia los estudios que se hacen en esta última, utilizando sistemas modelo, ya que resulta mucho más sencillo hacer el seguimiento -análisis de intermediarios y productos- de la reacción, lo cual facilita -en principio- el establecimiento de un mecanismo. Este, puede ser extrapolado a fase heterogénea, con relativa certeza a lo que ocurre en la realidad³.

Cabe hacer mención de la importancia que tiene la investigación en esta área para México. El país es uno de los principales productores petroleros del mundo y el contenido de azufre en el crudo es bastante alto (crudo tipo maya), restándole valor. De ahí que el desarrollo de una tecnología que permita reducir costos en la HDS sería de gran importancia.

Hasta ahora, se han mencionado algunos detalles de importancia de HDS, pero las condiciones y el rendimiento de la reacción están principalmente en función del catalizador que se utilice. Gran parte de los estudios, se enfocan al proceso petroquímico, de manera que los reactivos y productos ya son conocidos, una variable que adquiere importancia es qué compuesto será utilizado como catalizador.

Una importante área de estudio es la que se realiza alrededor de la reactividad de los tiofenos, más específicamente con compuestos metálicos (posibles catalizadores). De hecho, hasta donde sé solo se encuentra publicado un artículo de HDS en fase homogénea, donde se ha conseguido que la reacción sea catalítica⁴.

Este trabajo se puede ubicar como la búsqueda de un modelo aceptable para el estudio de la reacción de HDS con tiofenos en presencia de un compuesto metálico rico en electrones en fase homogénea.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es estudiar la reacción de HDS para tiofenos -dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT) y tiofeno (T)- mediante un sistema modelo. Para lo cual se estudió la reactividad de éstos ante un compuesto de Ni(0), el Ni(PEt₃)₂. Buscándose las condiciones óptimas para llevar a cabo la hidrosulfuración e intentando identificar algunos intermediarios de la reacción.

ANTECEDENTES

A continuación se presentan algunos conceptos de utilidad para el presente trabajo.

CATALIZADOR Y CATÁLISIS.

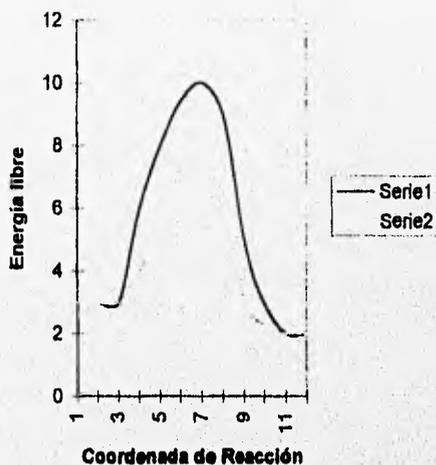
Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final sin que haya sufrido cambios químicos (pueden presentarse cambios físicos)⁵. La cantidad de este compuesto debe de ser la misma al principio que al final de la reacción.

Criterio de catálisis⁶:

- 1) La existencia de un catalizador (cumpliendo con la definición antes mencionada).
- 2) Se requiere una pequeña cantidad de catalizador para llevar a cabo la reacción (la proporción en que se adiciona el catalizador es del orden 10^{-3} - 10^{-6} molar)⁷. Ya que este regresa a su composición original, es posible que vuelva a ser utilizado.
- 3) El catalizador no altera la posición del equilibrio termodinámico en una reacción reversible. Es decir, la k_{eq} no cambia, lo que cambia es la velocidad con la que se llega al equilibrio.

Vale la pena aclarar, la manera en que el catalizador acelera la velocidad de reacción. Su función general, es la de suministrar un mecanismo adicional, por medio del cual los

reactivos puedan transformarse en productos. Este mecanismo alternativo debe tener una energía de activación menor que la del mecanismo en ausencia del catalizador, como se observa en la gráfica 1.



Gráfica 1. En esta gráfica se observa que la energía libre de los intermediarios es mayor que la de los reactivos y los productos. De tal forma, que si disminuye esta energía la reacción ocurre más rápidamente, que es lo que ocurre generalmente cuando se cuenta con un catalizador.

De manera que la reacción catalizada se lleva a cabo más rápidamente, sin que esto indique que a través del otro mecanismo no ocurra la reacción. Ambos mecanismos se presentan simultáneamente, siendo la velocidad de reacción la suma de las velocidades de ambas reacciones⁵.

El mecanismo más simple por medio del cual actúa un catalizador está dado por las siguientes reacciones:



Donde el reactivo S se llama sustrato; C es el catalizador, P el producto y SC un compuesto intermediario.

Un ejemplo de un catalizador son las enzimas, las cuales hacen posibles todas las reacciones que ocurren en nuestro cuerpo, se podría decir que son los catalizadores biológicos.

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES CATALÍTICAS

Las reacciones catalíticas dependiendo si hay una interfase entre reactivos y catalizador se dividen en 2 grandes grupos :

Reacciones en fase heterogénea

La catálisis heterogénea se presenta cuando los productos y los reactivos se encuentran en distinta fase que el catalizador. En estos procesos las moléculas reaccionantes son adsorbidas sobre la superficie del catalizador y la reacción se verifica sobre ésta. La adsorción es un proceso en el cual las moléculas se adhieren a la superficie del sólido. La quimisorción o adsorción química se presenta en este tipo de catálisis, donde las moléculas se mantienen en la superficie por enlaces similares en fuerza a los de un enlace químico. Cuando se forman estos enlaces, las moléculas adsorbidas sufren modificaciones electrónicas, de manera que algunos enlaces se debilitan y otros se fortalecen, cuestión que ayudará a realizar una reacción en particular⁸.

Generalmente en estas reacciones el catalizador suele estar en fase sólida, mientras que los reactivos están en fase líquida o gaseosa.

Entre las ventajas que presenta este tipo de catálisis, tenemos que resulta bastante sencillo separar el catalizador de los productos y que los catalizadores resultan bastante estables a altas temperaturas.

Reacciones en fase homogénea

Este tipo de reacciones se presenta cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase, generalmente líquida. Buena parte de estos catalizadores son compuestos organometálicos .

Al estar en disolución las moléculas catalíticas pueden interactuar más eficazmente que si estuvieran en otra fase. Esta situación les da una serie de propiedades que resultan de suma importancia, a saber:

- Su actividad aumenta: al no haber una interfase, cada molécula catalítica es capaz de interactuar con los reactivos de manera que se aprovecha mejor el catalizador.

- La selectividad aumenta: al estar en disolución los compuestos catalíticos pueden, de acuerdo a su estructura y propiedades electrónicas, hacer una distinción entre moléculas de tal forma que las reacciones se vuelven altamente selectivas. Estas reacciones pueden ser:

1) Quimioselectivas: puede seleccionar cierta estructura o posición para llevar a cabo la reacción

2) Regioselectivas: pueden determinar la estructura del producto, según el catalizador a partir de un mismo reactivo.

3) Estereoselectivas: se puede favorecer la formación de un estereoisómero sobre otro.

- Son relativamente fáciles de modificar: a los compuestos organometálicos se les puede modificar los ligantes y observar los efectos en la reacción, permitiendo una mayor comprensión de la misma.

- Fácil estudio: el uso de técnicas analíticas (IR, HPLC, GC y RMN) permite tener un mayor conocimiento de los compuestos y sus estructuras presentes en disolución, permitiendo profundizar en la comprensión del mecanismo.

Las principales características de ambos sistemas se resumen en la tabla 1¹⁰:

	Homogénea	Heterogénea
Actividad	Excelente	Regular
Selectividad	Buena	Regular-Buena
Tiempo de uso	Horas-Días	Meses-Años
Facilidad de Separación	Difícil	Generalmente fácil
Estabilidad	Posible desactivación por descomposición	Estable en un intervalo amplio de temperatura
Facilidad de Estudio	Fácil. Métodos espectroscópicos comunes	Difícil de estudiar.
Transferencia de masa y calor	Buena. Agitación suave	Regular. Restringida, Agitación Violenta
Temperatura de operación	Baja. Temperatura ambiente a 200°C	Alta. Temperaturas mayores a 200°C

Tabla 1: Tabla comparativa entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Como se observa en la tabla 1 cada una de ellas presenta ventajas y desventajas.

Dependiendo del proceso en particular, se utiliza el sistema más adecuado.

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Ya se ha mencionado que la mayor parte de los catalizadores están formados por uno o varios átomos de metales de transición. Gran parte de estos compuestos, que participan estando en disolución, son organometálicos. Las principales propiedades por las que se les usa como catalizadores son las siguientes¹¹:

a) Capacidad de enlace:

Los metales de transición cuentan con nueve orbitales (a saber: uno s, tres p y cinco d) que son energéticamente accesibles para formar enlaces (al menos en un estado de oxidación). Los tipos de enlace formados pueden ser de dos tipos: coordinado, cuando una molécula (ligante) participa con un par de electrones para formar un enlace, o covalente cuando para formar el enlace cada átomo participa con un electrón.

Además de la facilidad energética, existe el factor geométrico, es decir, la forma y orientación de los orbitales al formar enlaces, los cuales pueden ser σ y/o π . Con algunas moléculas se presenta un fenómeno de retrodonación¹², en el cual, al tiempo que el ligante le cede densidad electrónica al metal a través de cierto orbital, por otro lado el metal también cede densidad electrónica al ligante. Con ciertos ligantes como el CO, esto genera un debilitamiento del enlace C-O. La retrodonación, resulta de gran importancia para la actividad catalítica que se presenta en el grupo carbonilo, ya sea en ataques nucleofílicos al carbono o electrofílicos al oxígeno. De igual importancia es la capacidad que presentan los metales para reaccionar con especies muy reactivas (H⁺ y R⁺), siendo capaces de hacerlas reaccionar en condiciones moderadas y altamente específicas.

b) Variedad y efecto de ligantes:

La gran cantidad de ligantes con los que se pueden enlazar los átomos metálicos, da lugar a un sin número de compuestos que presentan distintas propiedades tanto estructurales como electrónicas. Si además, se considera que pueden unirse a una amplia gama de compuestos orgánicos, se pueden tener presentes a un gran número de

complejos con posibilidades catalíticas. Los ligantes se pueden dividir como participativos y no participativos, los primeros son los que forman o formarán parte de el (los) producto(s). Los segundos consisten en los que no participan en la reacción, pero están enlazados al metal permitiendo modificar las propiedades electrónicas y estructurales del sitio activo. Se sabe que cada uno de estos factores es importante, pero no se puede determinar qué tanto lo es cada uno.

Uno de los aspectos electrónicos de importancia es lo que se conoce como el efecto *trans*¹³. Este consiste en que cada ligante se ve principalmente afectado por el que se encuentre opuesto a él. Esto se debe, al tipo de orbitales de los metales de transición que participan en el enlace, donde la interacción máxima se presenta cuando el ángulo entre los ligantes es de 180°.

Para la cuestión estérica, C. A. Tolman estableció un parámetro que llamó el ángulo de cono y es una medida aproximada del espacio que ocupa el ligante en la esfera de coordinación del metal. Esta puede resultar fundamental, ya que es determinante que los reactivos se puedan acercar al sitio catalítico para que se lleve a cabo la reacción¹⁴.

c) Distintos estados de oxidación:

Se sabe que los metales tienen la posibilidad de adoptar distintos números de oxidación, pero no en todos ellos forman complejos estables. Los ligantes que forman enlaces π como podrían ser el CO, las fosfinas terciarias y aminas, prefieren metales en bajos estados de oxidación; mientras que los ligantes aniónicos como el F⁻ y el H⁻ que forman enlaces σ , prefieren los estados de oxidación altos. La posibilidad de cambiar de estados

de oxidación del metal entre otras propiedades es fundamental para que puedan actuar como catalizadores.

d) Distintos números de coordinación:

La posibilidad de los metales de transición de enlazarse a varios ligantes resulta importante para catalizar una reacción. Uno de los aspectos importantes es el que puedan adoptar distintos números de coordinación, lo cual hará que se modifique la geometría en torno al metal para efectuar transformaciones en los substratos coordinados.

Cabe mencionar que las reacciones catalíticas proceden en general por un mecanismo de asociación-disociación de ligantes. Este proceso, generalmente cumple con la regla de los 16 y 18 electrones (especial para metales de transición). El tener esta regla presente ayuda a discernir entre distintos mecanismos de reacción. Los diversos tipos de reacciones que se presentan en los procesos catalíticos son los mismos que se presentan en la química de coordinación y la organometálica.

ACTIVACIÓN MOLECULAR

Se ha mencionado anteriormente que la ruta catalítica ofrece una menor energía de activación, para lo cual se utilizan compuestos organometálicos. Las reacciones que se presentan para formar el complejo activado son dos:

1) Activación por coordinación: Este tipo de activación se presenta cuando una molécula XY se enlaza al centro catalítico. En la reacción es posible que cambie la distribución electrónica de la molécula y se debiliten ciertos enlaces, pero no se romperá ninguno de ellos.

2) Activación por adición: En esta activación, al unirse el ligante al centro metálico, los enlaces de la molécula (XY) se rompen, siendo que sólo una parte (X o Y) o todas las partes como distintas entidades (X y Y) se unen al metal. En sistemas homogéneos existen tres tipos de adición:

a) Adición oxidativa: Ambas partes del sustrato XY se adicionan, de manera que tanto el número de coordinación como el de oxidación aumentan en 2 unidades.



La reacción inversa se conoce como eliminación reductiva.

b) Adición homolítica: Se adiciona la molécula (XY), de manera que sólo aumente en una unidad el estado de oxidación, para lo cual se requieren dos centros metálicos.



c) Adición heterolítica: es la adición de un sustrato de manera que no hay un cambio en el número de coordinación y de oxidación. Solo X o Y se une al metal.



Una vez que la especie es activada resulta necesario que interactúe con otra especie. Para lo cual es necesario que el reactivo se acerque al compuesto metálico o bien, que forme parte de él. Dentro de este grupo de reacciones tenemos dos tipos: la migración - inserción intramolecular y la eliminación.

Migración-inserción intramolecular

En esta reacción los sustratos son ligantes, (no necesariamente del mismo centro metálico) que posteriormente se enlazan el uno con el otro, formando un intermediario, el cual sigue unido al metal.



Como se observa, uno de los ligantes ha migrado, dejando un sitio de coordinación libre, el cual, puede ser ocupado por otro ligante o por un disolvente coordinante.

Eliminación

En esta reacción, dos ligantes unidos a un centro metálico (no necesariamente el mismo) se combinan para dar un producto, el cual sale de la esfera de coordinación del metal. Para que esto ocurra, el compuesto debe de ser más estable al estar disociado. Esta reacción es frecuentemente considerada como el final de un ciclo catalítico.

Ciclo catalítico

Un sistema catalítico se puede describir como una serie de reacciones, durante las cuales un reactivo se convierte en producto, en forma cíclica, caracterizándose por la regeneración del compuesto conocido como catalizador.

Se ha explicado la importancia de los metales de transición en los procesos catalíticos, ya que reúnen una serie de condiciones que ningún otro átomo cumple. Dentro de esta serie de elementos hay una gran variedad, pero se decidió trabajar con níquel por las siguientes razones:

LA APROXIMACIÓN EMPLEADA

¿Porque se utiliza Ni en el modelo?

Las razones se pueden resumir en tres factores fundamentales:

1) El Ni ha probado ser muy importante en las reacciones de HDS en fase heterogénea¹⁵, formando parte fundamental de algunos catalizadores comerciales.

2) La revisión bibliográfica realizada dio como resultado que han sido informados algunos trabajos en el área de HDS, empleando níquel en fase homogénea, mismos que por la importancia en relación al presente trabajo se describirán más adelante.

3) Recientemente se reportaron por nuestro grupo de trabajo reacciones de modelaje de HDS con Pt(0) -el cual se encuentra en la misma familia que el Ni- con muy buenos, e igualmente interesantes resultados empleando Pt(PEt₃)₃ y DBT, BT y T,¹⁶ por lo que resulta de interés explorar la reactividad con otro elemento de la misma familia.

1) Reacciones de Ni en fase heterogénea:

Desde hace más de 50 años, se descubrió que el níquel Raney era capaz de desulfurar el tiofeno¹⁵, posteriormente este método de desulfuración reductora encontró aplicación en la química orgánica preparativa. La reacción ocurre a bajas temperaturas (entre 25 y 80°C) utilizando disolventes inertes como tolueno, etanol o éter. Pero la condición necesaria para tener altos rendimientos es la presencia de hidrógeno disuelto en níquel

Raney (al preparar la aleación de Ni-Al). El azufre se queda adsorbido en la superficie, desactivando el níquel Raney, desprendiéndose en fase gaseosa compuestos alifáticos saturados (resultantes de la reacción de HDS). En este caso los autores establecen que no era una reacción catalítica, y proponen que el mecanismo es vía radicales libres.^{17,18}

En la catálisis heterogénea se utilizan catalizadores de Mo y W, agregándose además un cocatalizador o promotor de Ni o Co. Uno de los mecanismos más ampliamente aceptado, es que el tiofeno se adsorbe en el promotor, y el catalizador se encarga de disociar el H₂, para posteriormente hidrogenar la molécula rompiendo el enlace C-S. Por último el promotor libera el S en forma de H₂S, aprovechando que el enlace S-M es muy lábil.

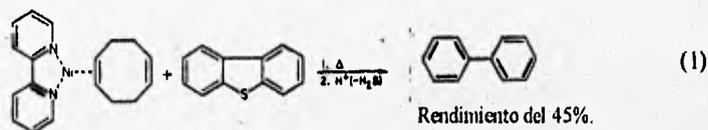
Cabe mencionar, que por medio de este tipo de reacción es posible hidrodesulfurar cualquier compuesto, pero el rendimiento con los tiofenos no es del todo satisfactorio.

2) Reacciones de Ni en fase homogénea:

Las reacciones de hidrodesulfuración con compuestos de Ni se han conseguido para muchos compuestos alifáticos - tioles, tioéteres, sulfóxidos y sulfonas -¹⁹, para lo cual, se utilizan compuestos como NiBr₂(PPh₃)₂ y Cp₂Ni/LiAlH₄. También se han utilizado compuestos de Ni en presencia de reactivos de Grignard.

Sin duda uno de los trabajos más importantes que se han hecho con níquel son los de J. Eisch^{20,21}, quien obtuvo uno de los complejos más reactivos para la HDS homogénea.

de tiofenos.²² J. Eisch utilizó dibenzotiofeno para llevar a cabo la reacción y utilizó inicialmente (2-2'-bipiridina)(1,5-ciclooctadieno) de níquel (0) (ver reacción 1), con el cual tuvo un rendimiento de 45%²⁰ en HDS.



Reacción 1. El DBT es hidrodesulfurado en presencia de un complejo de Ni, para formar el bifenilo.

Posteriormente al complejo de níquel J. Eisch le agregó (en proporción 1:1) LiAlH_4 y calentó durante 48 hrs. a 55-60°C con un rendimiento de 95%. El análisis de los resultados obtenidos con DBT, 2,8-dimetilDBT y 3,7-dimetilDBT, los cuales hidrodesulfuraron en ese orden de reactividad, le permiten proponer un mecanismo de transferencia de un electrón²¹ (figura 1).

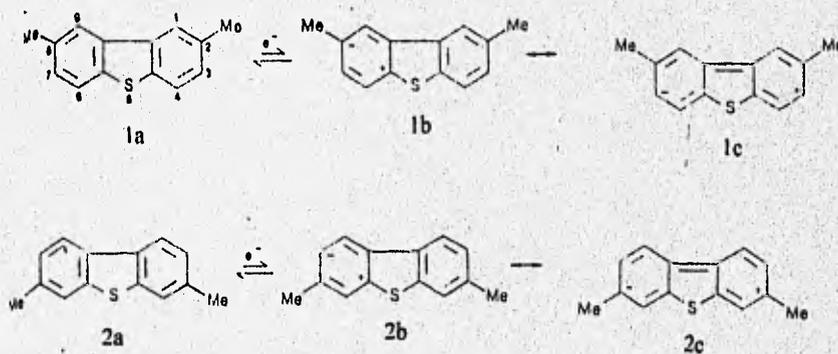


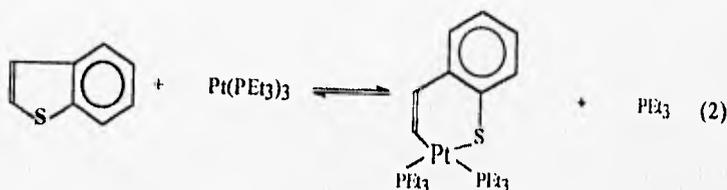
Figura 1. Mecanismo de transferencia de electrones propuesto por J. Eisch para la HDS del DBT.

En principio, este mecanismo le permite explicar los resultados, al considerar que los compuestos 1c y 2c son los más estables de las estructuras resonantes (figura 1), por estar deslocalizada la carga y el radical entre los dos anillos aromáticos; sin embargo estas estructuras siguen siendo menos estables que la correspondiente para el DBT por contar con sustituyentes electrodonadores. Se observa que la carga y el radical quedan en las posiciones 3 y 7, al encontrarse en esa posición un sustituyente electrodonador (Me), se reduce la estabilidad del intermediario (1c). Mientras que en el caso del 2c los metilos no se encuentran en las posiciones antes mencionadas, por lo que resulta ser más estable que el compuesto 1c.

En la bibliografía también se encuentran informados compuestos denominados como Ni₂B formado a partir de NiCl₂ y NaBH₄, que han funcionado en HDS tanto con compuestos alifáticos²³, como aromáticos²⁴. Los rendimientos fueron mejores para los compuestos alifáticos; para el benzotiofeno se reporta un rendimiento del 83%. Las ventajas de este reactivo es que no requiere calentamiento (reacciona a 0°C) y no es sensible al aire, además que la reacción es inmediata (15 min.); sin embargo, una desventaja es que el reactivo tiene que ser usado inmediatamente después de prepararlo, de lo contrario disminuye el rendimiento.

3) El grupo de investigación en el que se desarrollo este trabajo, publicó recientemente un trabajo en el cual hidrodesulfuró el T, BT y DBT con platino, obteniendo los siguientes rendimientos: para dibenzotiofeno (60%), benzotiofeno (61%) y tiofeno (4%). Si bien, estos rendimientos no son altos, es debido a que los metalociclos [Pt(η^2 -S-C_xH_y)(PEt₃)₃] presentan un equilibrio reversible a los reactivos de partida estableciéndose

una relación proporcional entre el desplazamiento del equilibrio hacia estos heterociclos y el rendimiento de la reacción (reacción 2)¹⁶.



Reacción 2. Ilustra la formación de un tiometalaciclo correspondiente al BT.

¿Porqué se utilizaron fosfinas como ligantes en el modelo?

Los catalizadores para hidrogenación (que generalmente son útiles para HDS también), dimerización y carbonilación de olefinas, suelen tener bajos estados de oxidación -por lo cual se trabajó con $\text{Ni}(0)$ -. Para que éstos sean más estables se utilizan ligantes como podrían ser: CO y fosfinas¹¹. Estos ligantes suelen ser donadores σ y aceptores π . Para las fosfinas, sus características varían según sus sustituyentes, de tal manera que el PF_3 es un fuerte aceptor π , mientras que las fosfinas alquílicas son buenas donadoras σ pero pobresceptoras π (aumentando de manera importante la densidad electrónica del metal, lo cual resulta importante en la formación del metalacielo). Considerando lo anterior, se puede considerar al complejo $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ como un centro rico en densidad electrónica.

Substratos Azufrados: Moléculas tiofénicas.

Un estudio estructural del tiofeno nos permite observar que se trata de un compuesto aromático, ya que las distancias entre sus átomos en todos los casos son mayores que las que se presentan en un enlace sencillo y menores a las de un enlace doble. De hecho, el tiofeno es considerada una molécula análoga al benceno²⁶.

De los compuestos a hidrodesulfurar que se encuentran presentes en el petróleo, los tiofenos -dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT) y tiofeno (T)- son de las especies más difíciles para llevar a cabo este tipo de reacción¹ al igual que sus análogos alquilados, por lo que recientemente han sido muy estudiados.

El tiofeno se coordina a los metales de muy diversas formas entre ellas η^1 -S, η^2 , η^4 , η^5 , existen otras formas pero en ellas interviene más de un metal (figura 2). La mayor densidad electrónica presente entre los enlaces C(2)=C(3) y C(4)=C(5) y en el azufre favorece la formación de enlaces en estos sitios. Para BT y DBT además existe la coordinación η^6 al anillo bencénico. El siguiente es un esquema general de tipos de coordinación observados para tiofeno:

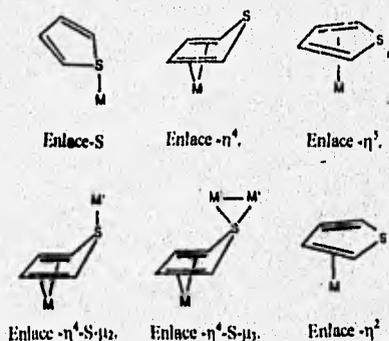
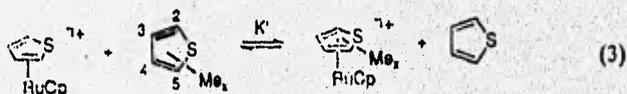


Figura 2. Diversas formas de coordinación observadas para tiofeno.

Una parte importante en la determinación del mecanismo de reacción de HDS en fase heterogénea es la adsorción del metal al sitio activo. A continuación se presentan algunos ejemplos de las propuestas mecanísticas que se han considerado para la adsorción del tiofeno: por medio de un enlace de la nube π del tiofeno ya sea η^2 o η^5 , o por un enlace coordinado por azufre²⁷.

Estudios de las constantes de adsorción en fase heterogénea presentan el siguiente orden²⁸: 2,5-dimetiltiofeno > 3-metiltiofeno > 2-metiltiofeno > tiofeno. Esta misma tendencia se observa para los compuestos η^5 -tiofenos, en el siguiente sistema $\text{CpRu}(\eta^5\text{Th})^+$ (Th=tiofenos) (reacción 3). La reacción de intercambio del tiofeno por un tiofeno metilado coordinado η^5 en el sistema de rutenio, coincide con lo que ocurre en catálisis heterogénea, por lo que se sugiere que este tipo de coordinación se presente en esta fase.



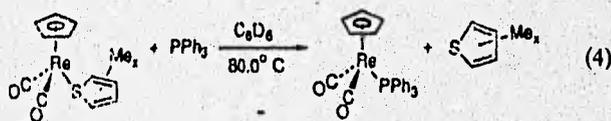
Reacción 3. Constantes de equilibrio para tiofeno η^5 .

Otro tipo de adsorción que se ha considerado se presente en catálisis heterogénea es:

COMPUESTOS η^1 -S

Los resultados obtenidos para el sistema que se muestra en la reacción 4 han hecho analizar la posibilidad de que se presente una coordinación η^1 a azufre en el momento de la adsorción al catalizador. Estos enlaces son lábiles e inestables por lo que no ha sido sencillo aislar y caracterizar a estos compuestos, algunos de los compuestos caracterizados estructuralmente son: $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{T})]$, $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(2\text{-Me-T})]\text{BF}_4$ $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{S-DBT})]$ y $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{DBT})]$ ³⁰. Hasta la fecha no se ha reportado ningún compuesto de este tipo para los elementos de la familia 10.

Estudios cinéticos han demostrado que la disociación de tiofenos para un sistema de $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{T})]$ (reacción 4) sigue el siguiente orden tiofeno > 3-metiltiofeno > 2-metiltiofeno > 2,5-dimetiltiofeno > DBT³¹, este orden de disociación indica que la fuerza del enlace S-M aumenta al metilarse el tiofeno, lo cual coincide con lo que ocurre en catálisis heterogénea.



Reacción 4. Estudio de la disociación de metiltiofenos.

La sustitución del tiofeno (T) por otro tiofeno distinto (T') de acuerdo al siguiente equilibrio:



Las constantes de equilibrio muestran la siguiente tendencia: tiofeno < 2,5-dimetiltiofeno < 2-metiltiofeno < 3-metiltiofeno < BT < DBT. Esta es la misma tendencia que se observa en catálisis heterogénea, a excepción de 2,5-dimetiltiofeno, 2-metiltiofeno y 3-metiltiofeno, que están en sentido inverso, probablemente debido a la repulsión entre los metilos en posición 2 y las trifenílfosfinas.³²

Se han obtenido algunos compuestos que se encuentran coordinados η^1 y posteriormente rompen el enlace C-S, formando tiometalaciclos³³, a las que se les considera especies activadas. W. Jones ha propuesto un mecanismo para este tipo de reacciones con tiofeno, en el cual, una vez que el metal se encuentra coordinado por el átomo de azufre, se presenta una migración del carbono α del azufre al metal, esto es facilitado debido a la presencia del orbital p del carbono, dando el producto de inserción (figura 3). Para que se lleve a cabo esta adición oxidante, es necesario que la velocidad de inserción sea mayor que la de disociación del tiofeno. Es posible que antes de que ocurra la coordinación por azufre, se presente compuesto η^2 a los carbonos (2) y (3); y que ocurra una migración para formar un compuesto η^1 por carbono, para que finalmente migre hacia el azufre. Todo este proceso se realiza de manera intramolecular.

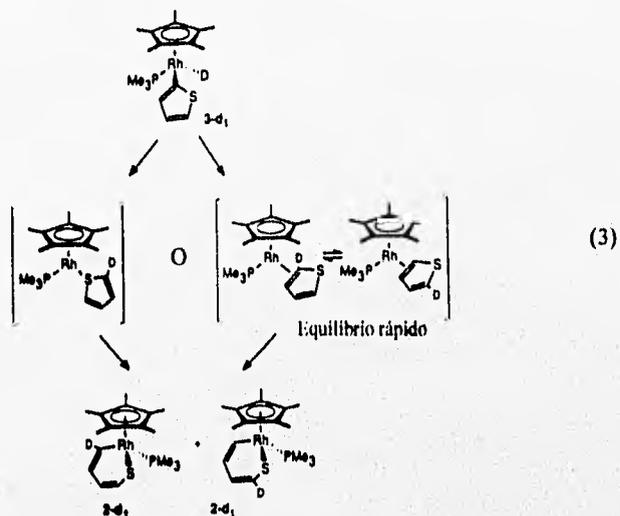


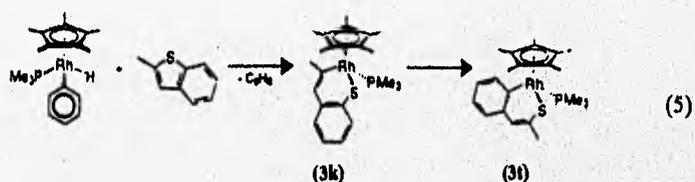
Figura 3. Propuesta mecanística para la formación del tiometalaciclo.

METALACICLOS

Para la formación de metalaciclos (ruptura del enlace C-S) se han obtenido muy buenos resultados utilizando especies de 16-electrones. Para lo cual, generalmente se utilizan ligantes lábiles. Otra característica que presentan estas especies metálicas es que son ricas en electrones, es decir, son especies nucleofílicas³⁴. Algunos autores han sugerido una mayor influencia estérica que electrónica en los metalaciclos formados.³⁵

La cantidad de información generada de este tema en los últimos años es abundante, inclusive a la fecha se han hecho varias recopilaciones ^{2,3,22}; sin embargo, algunos trabajos destacados realizados recientemente no han sido incluidos, siendo importantes dentro del marco del presente trabajo.

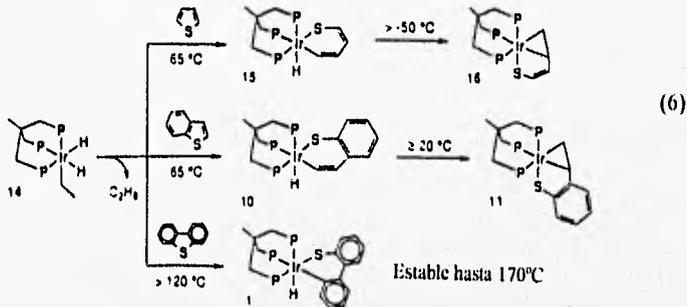
Se ha encontrado que el benzotiofeno, forma el tiometalacilo menos impedido estéricamente, por lo que W. Jones decidió experimentar con el 2-metilbenzotiofeno, y encontró que hay un producto cinético (3k) y otro termodinámico (3t) (reacción 5).³⁵



Reacción 5. Equilibrio entre tiometalacilos.

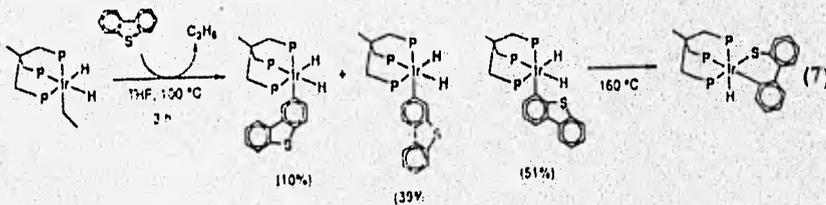
W. Jones establece que el equilibrio entre ambos sistemas es intramolecular, es decir, se disocia la molécula de BT. El producto termodinámico se puede explicar por la preferencia del enlace M-C más fuerte.

Otro sistema donde se han aislado metalacilos como intermediarios es para $[(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$ con BT o T (reacción 6).



Reacción 6. Formación de los correspondientes metalacilos para T, BT y DBT en un sistema de iridio, los 2 primeros no son térmicamente estables formando butadienolatos.

Para DBT solo se forma el metalacilo en condiciones de reacción más severas. C. Bianchini y colaboradores establecen que esto demuestra que la energía de inserción para DBT es mucho mayor que para el BT y T³⁶, también en este sistema fue posible identificar distintos compuestos coordinados η^1 a C, lo cual indica que la energía de activación para estos compuestos es similar, pero la estabilidad termodinámica determina la proporción de los isómeros presentes (reacción 7)³⁶.



Reacción 7. Antes de la formación del metalacilo correspondiente, se forman una serie de compuestos coordinados a los carbonos del anillo benzénico.

Esta interconversión de isómeros también ocurre por un mecanismo intermolecular y a partir de estos isómeros fue posible sintetizar en distintas condiciones los compuestos η^1 -S y el tiometalacido.

HIPOTESIS

Se considera que un ligante trietilfosfina puede disociarse del $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$, para generar una especie de 14 electrones, la cual en presencia de tiofenos reaccionará y formará un metalacido, de la misma manera que se ha encontrado para catalizadores de Pt^{16} . Este metalacido puede fungir como un intermediario, que en presencia de hidruros genere los correspondientes productos de hidrodesulfuración.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN

En este capítulo se describe las técnicas experimentales mediante las cuales se llevaron a cabo las diversas reacciones, así como la instrumentación para el análisis y caracterización de las materias primas y productos de reacción.

Todas las reacciones se realizaron siguiendo las técnicas Schlenk bajo atmósfera de argón.³⁹ Los disolventes fueron secados (utilizando sodio metálico) y destilados previamente a su uso. El dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno, así como el hidruro de litio y aluminio son Aldrich y fueron utilizados tal como fueron recibidos.

El equipo de RMN utilizado fue un aparato Varian Unity plus 300 y 500 y la cromatografía de gases fue en un Hewlett Packard HP5890 serie II acoplado a un detector de espectrometría de masas.

La preparación de $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]$ se realizó siguiendo la técnica previamente informada en la literatura⁴⁰.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Reacciones con dibenzotiofeno y benzotiofeno:

Debido a que se siguió un procedimiento similar para todas las reacciones, a continuación se describe un procedimiento típico seguido con DBT y BT:

Se pesan 0.267g. (0.50 mmol) de $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$, posteriormente se agregan 0.188 g. (1.0 mmol.) de DBT disuelto en 10 ml. de tolueno (relación molar 1:2 Ni:T). Se deja reaccionar a la temperatura y tiempo indicados (tabla 2), con agitación magnética. Una vez terminada la reacción se evapora el disolvente y se seca al vacío. Se sublima el DBT a presión reducida y 60°C, hasta que no se formen más cristales en el condensador. Posteriormente se agregan 10 ml. de hexano, se filtra y se lava con otros 5 ml. del mismo disolvente. Nuevamente se evapora y seca a presión reducida.

Para tiofeno se utiliza la misma técnica exceptuando el paso de sublimación, ya que el tiofeno es un líquido a temperatura ambiente y posee un bajo punto de ebullición por lo que se evapora junto con el disolvente.

Reacciones de HDS:

A la mezcla de reacción antes descrita se le agregan 0.0757 g. (2 mmol) de LiAlH_4 , la proporción molar es 1:2 compuesto de Ni:hidruro, disuelto en 10 ml de THF. Se dejan reaccionar durante 12 hr. y después se agrega agua para hidrolizar el exceso de hidruro. Una alícuota de la fase orgánica es analizado por GC-MS.

<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo de reacción (hr.)</i>
DBT	25	16
DBT	25	63
DBT	60	2
DBT	60	5
DBT	60	8
DBT	102	5
BT	25	5
BT	60	8
T	60	5
T	60	8

Tabla 2. Condiciones de reacción para las reacciones efectuadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de iniciar la presentación de los resultados obtenidos en este trabajo, es importante mencionar que las reacciones efectuadas dieron lugar a mezclas de compuestos, todos ellos sensibles al aire y la humedad. Esta situación complicó la separación de la mezcla de reacción a tal grado que no fue posible su purificación (se intentó por solubilidad en distintos solventes y por cristalización), debido a esto, los análisis fueron efectuados directamente a las mezclas de reacción. La poca estabilidad de estos compuestos ante el aire disminuye las posibilidades de análisis a efectuar, quedando excluidos el análisis elemental, infrarojo y espectroscopía de masas entre otros. El único método espectroscópico que se adecuaba a las necesidades de las muestras fue la resonancia magnética nuclear (RMN), efectuada en tubos de resonancia para muestras sensibles al aire, los cuales se sellan herméticamente bajo atmósfera de argón. Es importante mencionar que las mismas materias primas de partida como $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$, son inestables incluso bajo atmósfera de nitrógeno, por lo que es necesario usarla bajo atmósfera de argón.

En base a la información obtenida a partir de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (todos los espectros de ^{31}P presentados en este trabajo se encuentran desacoplados de ^1H) y complementada con ^1H y en ocasiones con ^{13}C , se sugieren algunas estructuras para los compuestos más abundantes; sin embargo, resulta imposible identificar en forma inequívoca cada compuesto formado en estas complejas mezclas de reacción.

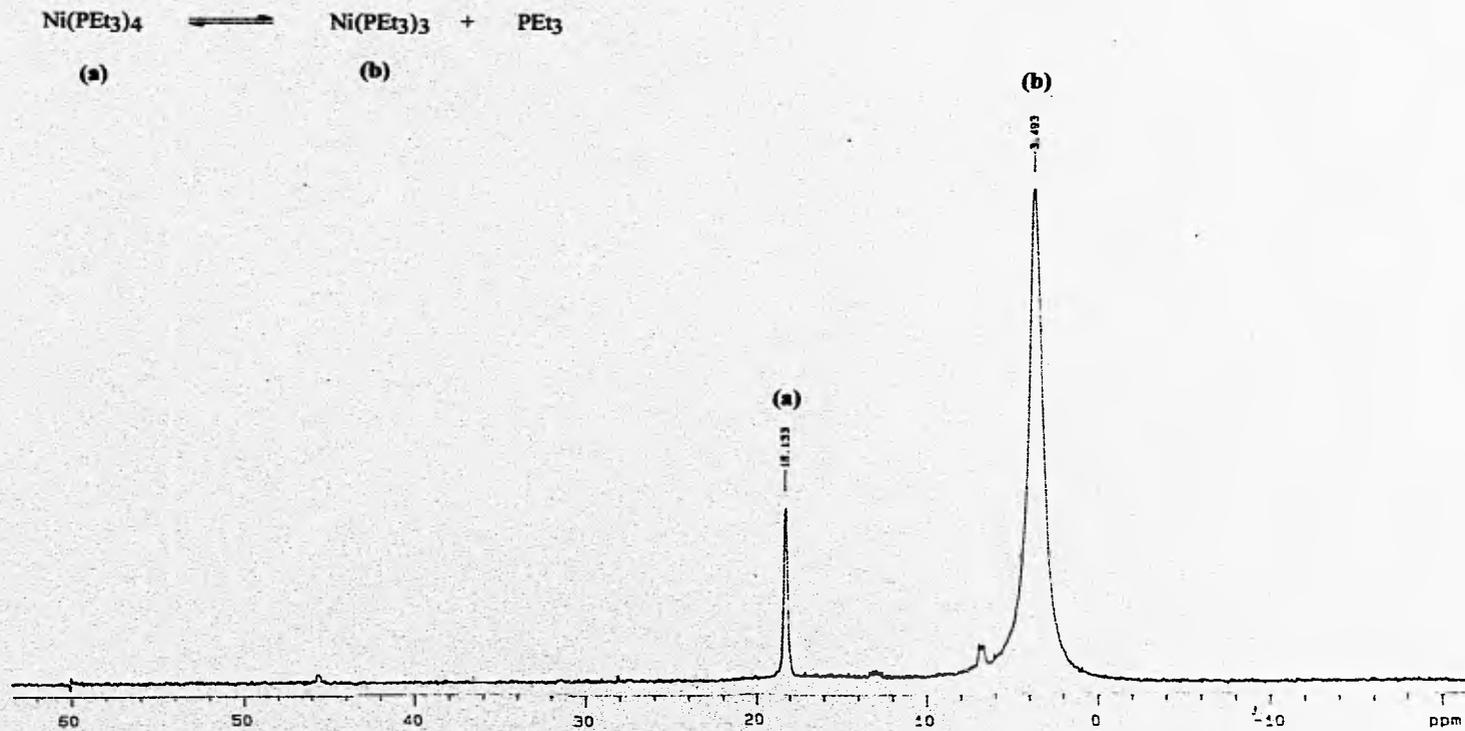
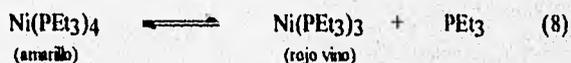


Figura 4. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, de $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ disuelto en C_7D_8 a temperatura ambiente.

Una de las primeras cosas realizadas al intentar identificar los compuestos de una mezcla de reacción, es ubicar la presencia de las materias primas (figura 4), en el caso de los espectros de RMN de ^{31}P se observa la presencia de la $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ en $\delta=3.5$ ppm. Existe además una pequeña señal, que es la asignada al $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ que aparece en $\delta=18.0$ ppm. Este compuesto es el intermediario en la formación de la tris trietilfosfina de níquel (0) de acuerdo a la reacción 8, ambas especies coexisten en disolución y a temperatura ambiente el equilibrio está fuertemente desplazado a la derecha.



Reacción 8. Equilibrio en disolución de las especies de níquel (0).

Sin embargo, en las reacciones efectuadas, pocas veces se encontró el $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ en los espectros de ^{31}P , lo cual nos indica la alta reactividad de este compuesto de 16 electrones.

REACCIONES CON DIBENZOTIOFENO.

Formación del compuesto η^1 [Ni(η^1 -SC₁₂H₈)(PEt₃)₂].

En el espectro de RMN de ³¹P de la reacción de DBT con tris (trietilfosfina) de níquel (0) a 60°C durante dos horas (figura 5a), se observa una señal mayoritaria a un $\delta=16.0$ ppm. La presencia de un solo singlete indica que los fósforos son equivalentes, por lo que no se observa un acoplamiento entre ellos. La relación de hidrógenos (aromáticos:alifáticos) calculada si se libera una fosfina es de 1:3.75 de no disociarse la relación es 1:5.6. A partir de las integrales que se obtienen de RMN de ¹H (anexo 1) se puede establecer que se libera una PEt₃ (reacción 9), ya que la relación es de 3.35. Esta pequeña diferencia observada en la integral, puede deberse a los subproductos que se observan en el espectro de ³¹P. En el espectro de ¹³C (figura 5b) se observan 6 señales de carbonos aromáticos presentes (una vez excluidos los del disolvente), lo cual concuerda con que el Ni se encuentre coordinado al azufre, y que es la única forma en que 6 de los 12 carbonos de dicho ligante sean equivalentes. Para asegurarse de la posible formación de este compuesto, se decidió hacer una comparación con otros compuestos η^1 -DBT previamente reportados en la literatura, siendo estos: [CpRu(η^1 -DBT)], [CpRe(η^1 -DBT)] y [Cp*Re(η^1 -DBT)] los cuales presentaron en el espectro de ¹³C desplazamientos similares a los obtenidos (Tabla 3)¹¹.

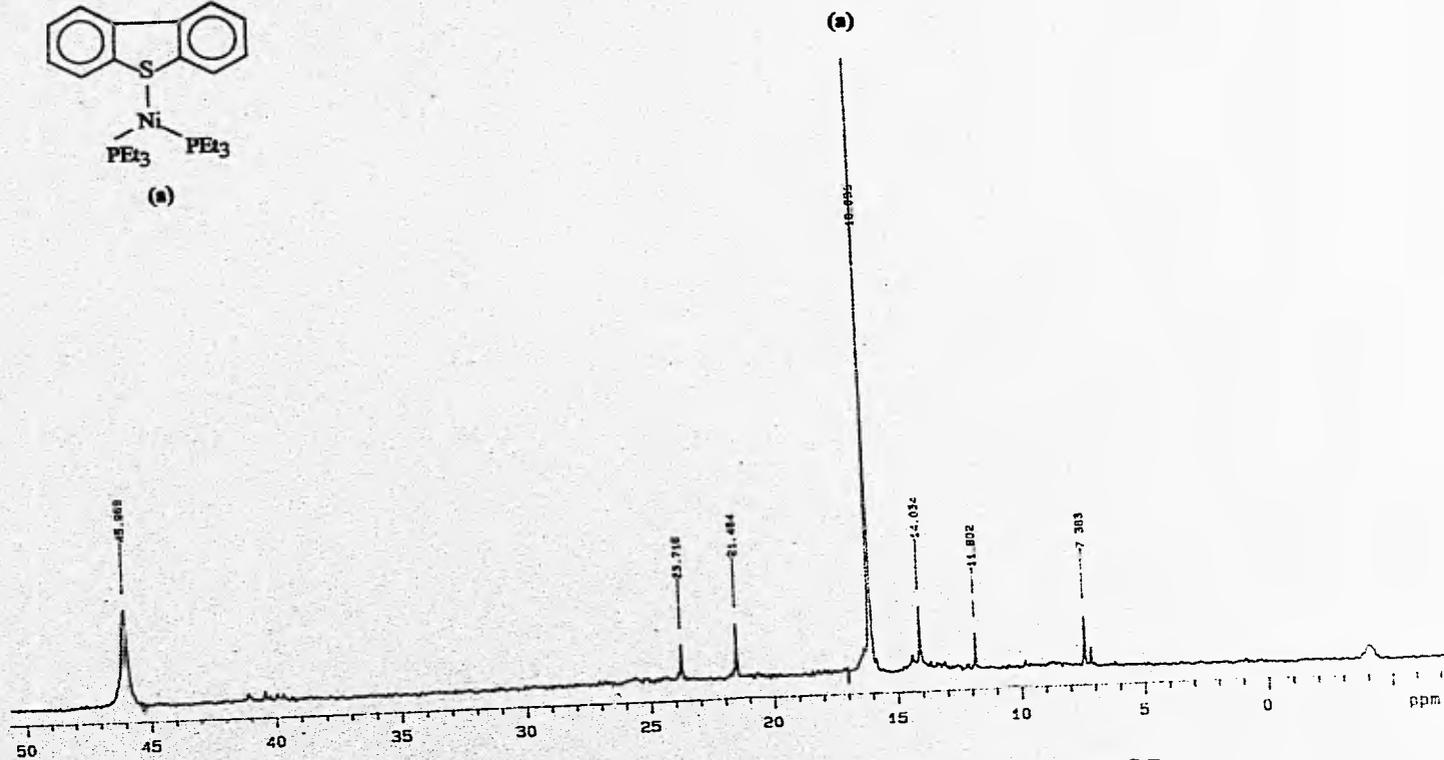
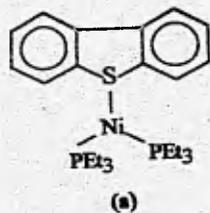


Figura 5a. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ disuelto en C_7D_8 a temperatura ambiente.

CpRu(η^1 -DBT)/CDCl ₃	123.7	125.8	130.1	130.3	137.1	140.6
CpRe(η^1 -DBT)/CDCl ₃	121.9	124.9	127.7	128.0	135.5	149.3
Cp*Re(η^1 -DBT)	121.6	124.4	127.3	127.6	137.1	145.4
Ni(η^1 -SC ₁₂ H ₈)(PEt ₃) ₂	121.8	123.0	124.5	126.9	127.6	129.3

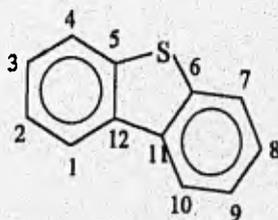
Tabla 3. Desplazamientos químicos en ¹³C (ppm) para compuestos η^1 -DBT. Todas las muestras fueron disueltas en CDCl₃, exceptuando la última en la cual se usó C₇D₈ como disolvente.

Finalmente una comparación con el ligante libre, permitió la asignación de las señales a los correspondientes carbonos (Tabla 4)⁴².

Compuesto/Carbono asignado	1,10	2,9	3,8	4,7	5,6	11,12
DBT	121.9	124.6	127.0	122.9	138.5	134.9
Ni(η^1 -SC ₁₂ H ₈)(PEt ₃) ₂	121.8	124.5	126.9	123.0	129.3	127.6

Tabla 4. Desplazamientos químicos en ¹³C (ppm) -se usó C₇D₈ como disolvente- para compuestos DBT y [Ni(η^1 -SC₁₂H₈)(PEt₃)₂].

La numeración de los carbonos presentada en este esquema es como sigue:



El análisis de todo lo anterior permitió proponer la formación del compuesto [Ni(η^1 -SC₁₂H₈)(PEt₃)₂] (reacción 9).

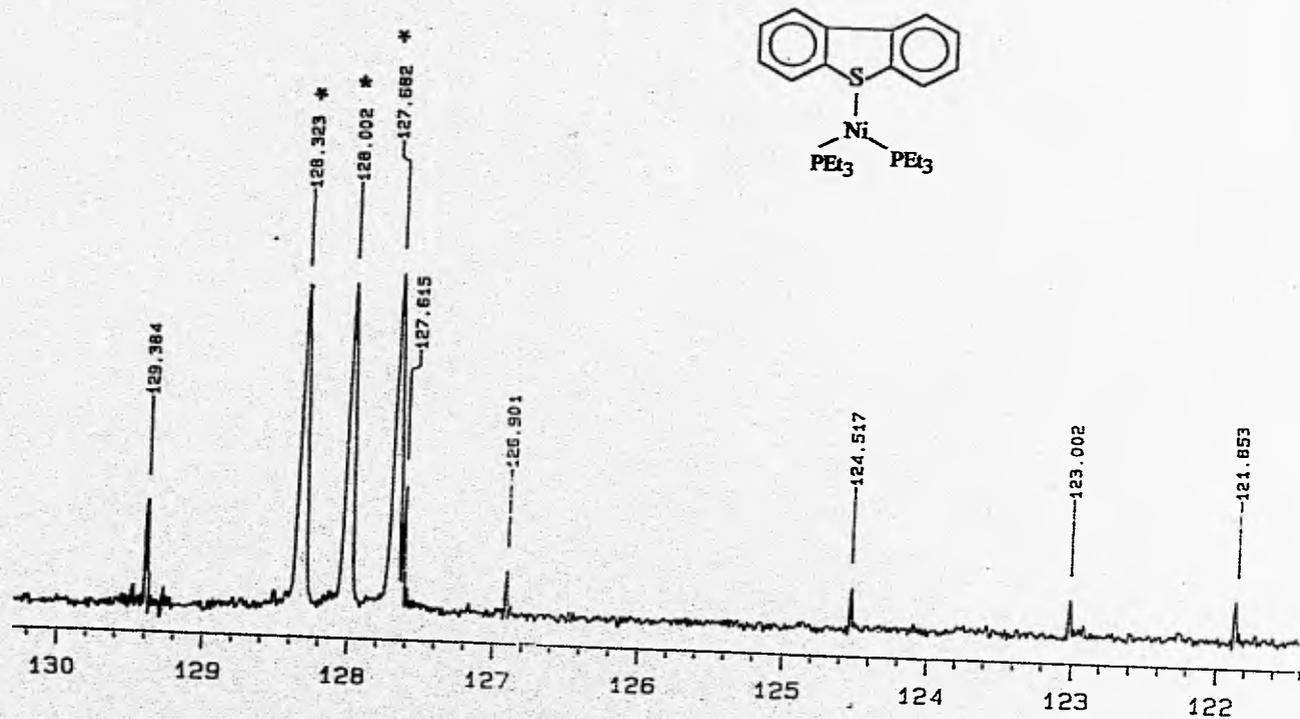
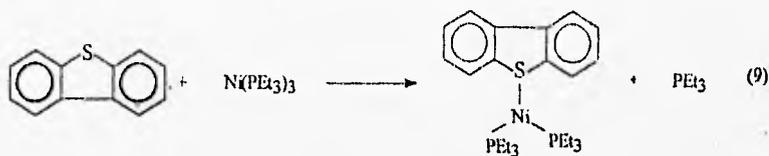


Figura 5b. Espectro de RMN ^{13}C de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ disuelto en C_7D_8 a temperatura ambiente.

(*) Disolvente



Reacción 9. Reacción de formación de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$.

El resultado del experimento permite sugerir que este sistema es el más reactivo de los hasta ahora reportados para los elementos de la familia 10, para su reacción con DBT. Sin embargo, se cambiaron las condiciones en la búsqueda de optimizar la formación de los tiometalacidos.

Con el fin de simplificar el estudio se decidió optimizar las condiciones para el DBT y posteriormente probarlas en los otros dos tiofenos.

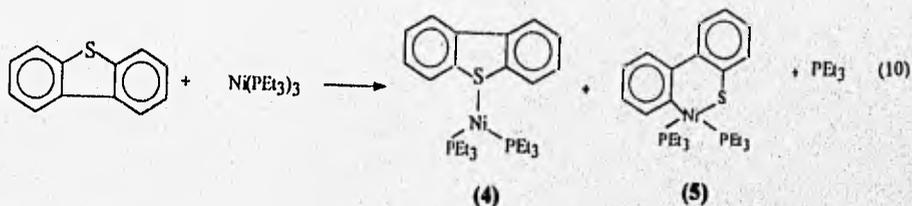
Ruptura del enlace C-S $[\text{Ni}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$.

En la búsqueda de la síntesis del tiometalacido para el DBT con níquel como centro metálico, se modificaron dos variables: el tiempo de reacción y la temperatura.

Inicialmente se decidió explorar el efecto de un mayor tiempo de reacción (se dejó durante 63 hr), reacción 10. A temperatura ambiente, el color de la mezcla cambió de rojo vino a café oscuro. En el espectro de ^{31}P muestra todavía la presencia del compuesto η^1 (4), pero se observan nuevas señales entre 7 y 8 ppm las cuales son dos

señales dobleteadas con una constante de acoplamiento posiblemente fósforo-fósforo de $^2J_{P,P}=31$ Hz, es decir, dos fósforos en distinto entorno químico acoplados entre sí.

Estos resultados pueden ser interpretados asumiendo la formación de un tiometalacido (5), es decir, hubo una ruptura del enlace C-S, de tal forma que uno de los fósforos está *trans* al azufre ($\delta=7.95$ ppm.), mientras que el otro está *trans* al átomo de carbono ($\delta=7.90$ ppm.). En analogía a lo reportado por J. García para los tiometalacidos formados a partir de $Pt(PEt_3)_3$, para las constantes de acoplamiento fósforo-fósforo (Tabla 5)¹⁶.



Reacción 10. Reacción de formación de los correspondientes compuestos η^1 y tiometalacido.

Nuevas señales se presentan con un mayor tiempo de reacción, lo que permite observar que a mayor tiempo de reacción aumenta la formación de otros compuestos. Este hecho podría indicar que no se estaba en el equilibrio termodinámico, además de la posibilidad de que el compuesto η^1 solo sea un intermediario cinético.

Complejo	δ_1 (ppm) (<i>trans</i> -C)	δ_2 (ppm) (<i>trans</i> -S)	$^2J_{(P-P)}$ (Hz)
[Ni(SC ₁₂ H ₈)(PEt ₃) ₂]	7.9	7.95	31
[Ni(SC ₈ H ₆)(PEt ₃) ₂]	13.0	19.2	38
[Ni(SC ₄ H ₄)(PEt ₃) ₂]	6.6	18.1	24
[Pt(SC ₁₂ H ₈)(PEt ₃) ₂]	7.5	11.6	14
[Pt(SC ₈ H ₆)(PEt ₃) ₂]	1.0	11.1	23
[Pt(SC ₄ H ₄)(PEt ₃) ₂]	0.0	10.7	23

Tabla 5. Tabla comparativa de los resultados obtenidos en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los tiometalaciclos de níquel y platino.

Al comparar los resultados espectroscópicos obtenidos para los tiometalaciclos de platino con los aquí informados para níquel (Tabla 5), se observa que las constantes de acoplamiento fósforo-fósforo de los tiometalaciclos formados con níquel resultan ser ligeramente mayores.

Las condiciones de reacción fueron modificadas, dejando durante 5 hr. la reacción a 60°C, esto generó un cambio importante en la proporción de los compuestos presentes, aumentando considerablemente la cantidad de tiometalacido (5) y de otro compuesto que aparece a 1 ppm. y disminuyendo considerablemente la proporción de compuesto η^1 (4) (anexo 2). Como no fue posible aislar este nuevo compuesto, no se consiguió caracterizarlo, pero en algunos trabajos^{32,36} se proponen otros intermediarios, coordinados η^1 a los átomos de carbono presentes, previos a la formación del compuesto coordinado por azufre. Posteriormente, se aumentó el tiempo de reacción a 8 hr. de calentamiento a 60°C, lo cual incrementó aun más la proporción de tiometalacido.

Finalmente se decidió aumentar la temperatura a la de reflujo de tolueno durante 5 horas. En estas condiciones se observa una escasa cantidad de compuesto η^1 y del compuesto que aparece a 1 ppm., aumentando la cantidad del tiometalacilo presente.

REACCIONES CON TIOFENO

Formación de los compuestos η^1 $[\text{Ni}(\eta^1\text{-SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ y tiometalacilo $[\text{Ni}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$.

Para tiofeno, inicialmente se intentó obtener el compuesto η^1 correspondiente, a temperatura ambiente; sin embargo, los espectros de resonancia de fósforo muestran que que la formación de este no se llevó a cabo. Por otra parte, en la RMN de ^{31}P para una reacción equivalente a 60°C durante 6 horas manteniendo la disolución durante 48 hr. (reacción 11), se destaca la formación de un compuesto mayoritario con un $\delta=18.0$ ppm (figura 6). Esta señal parece ser similar a la que se observó para DBT y fue asignada al compuesto η^1 (6). A partir del correspondiente espectro de RMN de ^1H , se observa experimentalmente una relación de hidrógenos (aromáticos:alifáticos) 1:6.6 (la relación teórica que se presenta en la formación del compuesto η^1 al eliminarse una fosfina es de 1:7.5, mientras que si no se eliminara es de 1:11.2). Si bien estos resultados no son

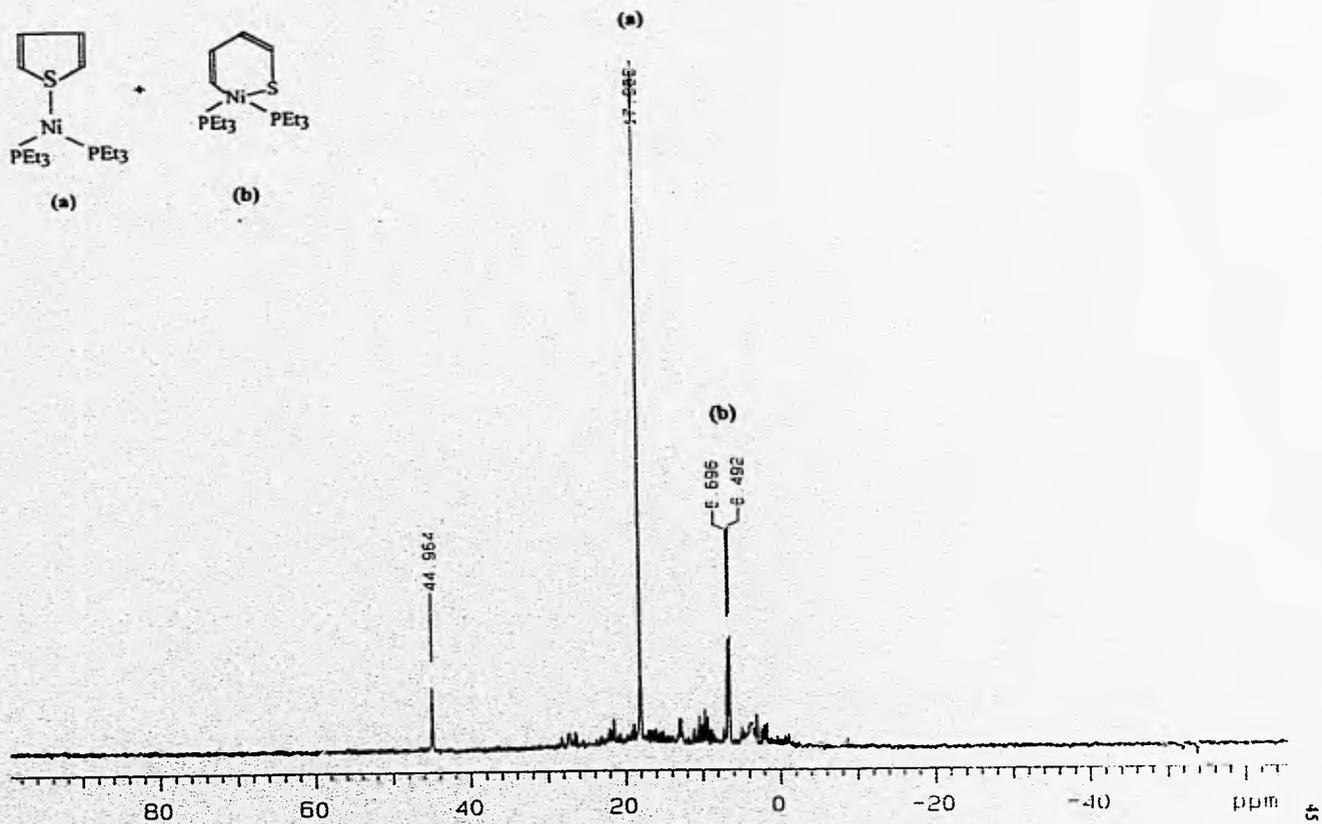
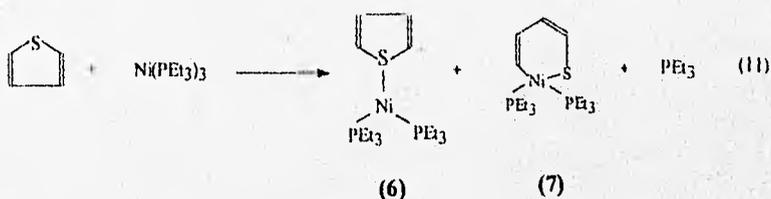


Figura 6. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ disueltos en C_7D_8 , a temperatura ambiente.

contendientes para afirmar la formación del compuesto η^1 , si permiten proponer por analogía con el complejo descrito en la sección anterior que un producto de la reacción fue el compuesto η^1 -S. Adicionalmente, en el espectro de la figura 6 también se observa un doblete en $\delta=6.6$ ppm. (baja intensidad) con una $^2J_{P,S}=24$ Hz, la cual como se explicará a continuación puede asociarse a un tiometalacilo (7).



Reacción 11. Reacción de formación del correspondiente compuesto η^1 y tiometalacilo para el T.

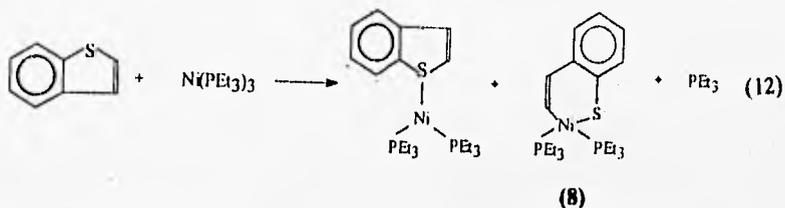
Al incrementar el tiempo de reacción para el tiofeno (60°C durante 8 hr.), se observa un aumento en la reactividad del compuesto. Si bien sigue predominando el compuesto coordinado por azufre (6), también se observan un par de señales dobleteadas en $\delta=6.6$ y 18.1 ppm. en el espectro de ^{31}P , con una $^2J_{P,P}=24$ y 23 Hz respectivamente, las cuales fueron explicadas al igual que con el DBT por medio de la formación del correspondiente tiometalacilo (7). La señal ubicada en $\delta=18.1$ ppm. se asigna tentativamente al fósforo *trans* al azufre, mientras que la de $\delta=6.6$ ppm. corresponde a la *trans* al carbono. La señal de $\delta=6.6$ ppm. presenta la misma constante de acoplamiento y desplazamiento químico que la observada en el espectro de la figura 6, por lo que se considero la posibilidad de que en este espectro se encontrará presente otro doblete en $\delta=18.1$ ppm.; sin embargo, este no fue posible observarlo en la figura 6, ya que donde se debería encontrar, se observa una señal que fue asignada al compuesto de tiofeno

coordinado por azufre. El espectro donde se identificó el tiometalacido fue corrido en las frecuencias para fósforo de 202.36 Mhz., mientras que el de la figura 6 se corrió a 121 Mhz, en aparatos de 500 y 300 Mhz respectivamente.

REACCIONES CON BENZOTIOFENO.

Formación de los compuestos η^1 $[\text{Ni}(\eta^1\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ y tiometalacido $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$.

La reacción con BT a temperatura ambiente con agitación constante, se produjo un cambio inmediato de coloración de rojo vino a café. Se mantuvo en estas condiciones durante 5 hr más (reacción 12). El espectro de ^{31}P muestra que en esas condiciones se obtuvo una mezcla de reacción compleja, pero se observan dos señales dobleteadas con la misma constante de acoplamiento ($^2J_{\text{P-P}}=38$ Hz) las cuales pueden asociarse a un acoplamiento fósforo-fósforo. Estas señales, al igual que con los otros tiofenos, fueron asignadas a la tentativa formación del correspondiente metalacido (8).



Reacción 12. Reacción de formación del correspondiente compuesto η^1 y tiometalacilo para el BT.

El BT permite la formación de 2 tiometalacilos dependiendo si el metal se inserta entre el azufre y el carbono perteneciente al grupo bencénico o entre el azufre y el carbono alifático; sin embargo, diversos estudios demuestran que el factor estérico predomina favoreciendo el 2º tipo de inserción, siendo este el producto cinéticamente favorecido, mientras que el 1º es el producto termodinámico.³⁵

La similitud de reactividades que presentan los tiofenos, hace pensar que si el DBT y T formaron el compuesto η^1 , el BT también lo podría hacer. Desgraciadamente, como ya ha sido mencionado, la inestabilidad de los compuestos impide la separación de la mezcla de reacción del BT para caracterizar individualmente los productos. En este caso, la información que se pudo obtener mediante RMN de ^1H fue limitada, debido a la presencia de impurezas en la muestra.

No fue posible identificar la presencia del compuesto $\eta^1\text{-S}$ en forma análoga al aducto con DBT y T, ya que no se presentó una señal similar a la que se observa para los otros tiofenos. En el espectro de ^{31}P se observan un par de señales anchas en $\delta=16$ y 14.1 ppm, éstas podrían asignarse tentativamente a dos conformeros η^1 . Uno de estos isómeros podría presentarse cuando el plano de las fosfinas coincidiera con el del BT (figura 7a), mientras que el se presentaría cuando el plano de las fosfinas esta transversal al del BT (figura 7b).

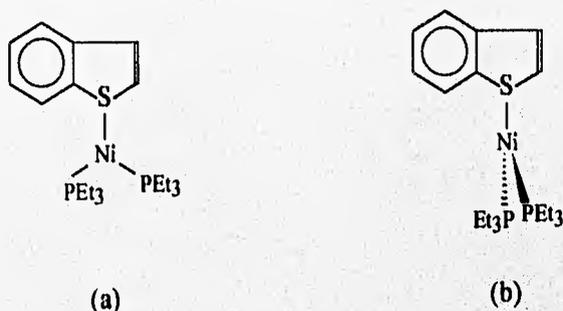


Figura 7. Algunas de las conformaciones tentativas que podría presentar el compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$. a) Las fosfinas estas en el mismo plano que el BT. b) Las fosfinas están en un plano transversal al del BT.

W. Jones³³ ha demostrado que el compuesto $\eta^1\text{-S}$ es una especie involucrada en la ruptura del enlace C-S y la posterior formación del tiometalacido. Esto permite explicar los resultados obtenidos para DBT, BT y T, donde se observa el tiometalacido en equilibrio con el compuesto coordinado por azufre.

Al aumentar la temperatura de reacción a 60°C durante 8 horas, no se observó ningún cambio en los productos con relación a los de temperatura ambiente, desafortunadamente lo único que se consiguió fue aumentar los productos de descomposición (anexo 3).

Para BT y T no se observa la presencia de otro compuesto abundante además de los ya mencionados, como se observa en el caso de DBT. El BT reacciona más rápido que los otros tiofenos y a temperatura ambiente, esto se observó a simple vista, en los espectros de RMN de ^{31}P se observa que es muy reactivo formando diversas especies. La reactividad del BT prácticamente no cambio a pesar de que se varió la temperatura y el tiempo de reacción. Para el tiofeno, en las condiciones en que se realizaron las reacciones (a 60° C durante 5 y 8 hr.) en ambos espectros se obtiene una proporción similar de tiometalacido con respecto al compuesto η^1 .

Para todos los tiofenos utilizados se observan 2 bandas con el mismo desplazamiento químico en 45 ppm y -4 ppm en el espectro de ^{31}P , lo cual nos indica que posiblemente estos compuestos no están unidos a los diversos tiofenos. El compuesto que aparece a 45 ppm se ha asignado al $\text{OP}(\text{Et}_3)$, mientras que la señal en -4 ppm. no ha sido asignada a un compuesto en particular.

REACCIONES DE HDS:

La segunda parte del estudio, una vez parcialmente identificados algunos de los productos de la reacción de los tiofenos con el complejo de Ni, fue observar si ocurría la HDS para los diversos sistemas y en qué condiciones. Para lograrlo se decidió utilizar como fuente de hidrógeno el LiAlH_4 , debido a que en un estudio realizado por J. Eisch con Ni (0) dio buenos resultados²¹, sin embargo, en el sistema con $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ los mejores resultados se obtuvieron con Et_3SiH , mientras que con el hidruro doble de litio y aluminio los rendimientos no fueron tan buenos¹⁶.

Para los tiofenos aquí utilizados, los productos resultantes de la reacción de HDS son generalmente los que se muestran en la figura 8.

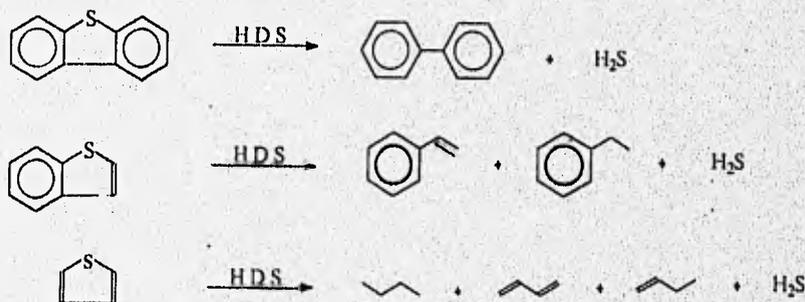


Figura 8. Reacciones de HDS para DBT, BT y T.

HDS DE DIBENZOTIOFENO:

Aprovechando las diversas muestras preparadas con DBT se buscó una relación entre la cantidad de tiometalacilo y el rendimiento en las reacciones de HDS con LiAlH_4 .

En los resultados que se resumen en la tabla 6 (obtenidos por GC-MS), se observa que hay cierta relación cuantitativa entre la cantidad de tiometalacilo presente y la reacción de HDS para las muestras 1, 3 y 4. De tal forma, que al aumentar la cantidad de tiometalacilo, aumenta la cantidad de productos de hidrodeshulfuración, a excepción de las muestras 2 y 5. En la muestra 2, se observa que se formó más bifenilo de lo esperado con respecto a la muestra 3; en esta muestra se utilizó la mitad de LiAlH_4 , que en los otros casos. Esto abre la posibilidad de que variando la cantidad de hidruros, varíe el rendimiento, ya que una alta concentración de hidruros puede favorecer la formación de productos de descomposición. En este sentido, J. Eisch²¹ obtuvo un resultado similar, ya que encontró que al aumentar la cantidad de H disminuía el rendimiento de HDS.

Muestra	temp. (°C)	t. de reac. (hr.)	Proporción metc./ η^1 -S	Proporción LiAlH_4/Ni	Proporción DBT:BF:Et ₃ PS	Proporción BF/DBT
1	25	16	0.3	2.0	1 : 0.3 : 0.6	0.3
2	25	63	0.2	0.9	1 : 4.8 : --	4.8
3	60	5	1.53	2.5	1 : 2.5 : 1.3	2.5
4	60	8	2.25	1.8	1 : 8.7 : --	8.7
5	102	5	2.7	2.0	1 : 0.2 : 0.6	0.2

Tabla 6. Resultados de HDS para DBT para distintas condiciones de reacción en la formación del tiometalacilo. Resultado obtenido por GC-MS.

En relación a los resultados obtenidos para la muestra 5, probablemente el efecto del calentamiento a reflujo de tolueno por 5 horas, sea el causante de una mayor descomposición de los productos obtenidos y con ello un menor rendimiento en HDS al agregar hidruro, disminuyendo la proporción BF/DBT.

Adicionalmente se pudieron detectar mediante GC-MS los siguientes compuestos:



Resulta interesante la presencia del sulfuro de la fosfina, ya que en el caso análogo con platino¹⁶ se encontró la formación de $[\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ el cual se descomponía en medio ácido para formar H_2S y $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$, sin embargo, la formación del sulfuro de la fosfina el cual pudo ser identificado por su espectro de masas (figura 9) ha sido observado en otros sistemas que conducen a desulfuración con rodio y grupos tiolato⁴³.

Otro compuesto que aparece constantemente en los cromatogramas es el óxido de la fosfina, el cual ya se había observado en la RMN de ³¹P y que puede ser identificado por su espectro de masas (figura 10).

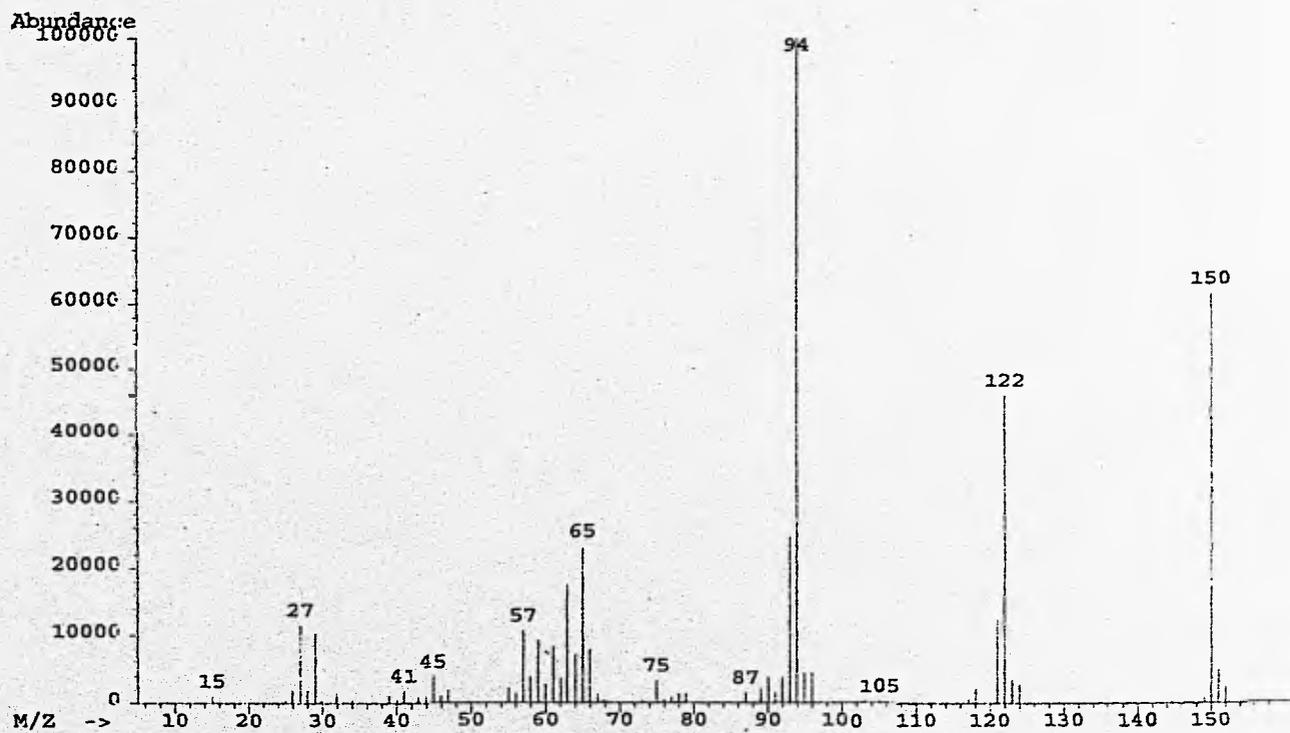


Figura 9. Espectro de masa del sulfuro de trietilfosfina.

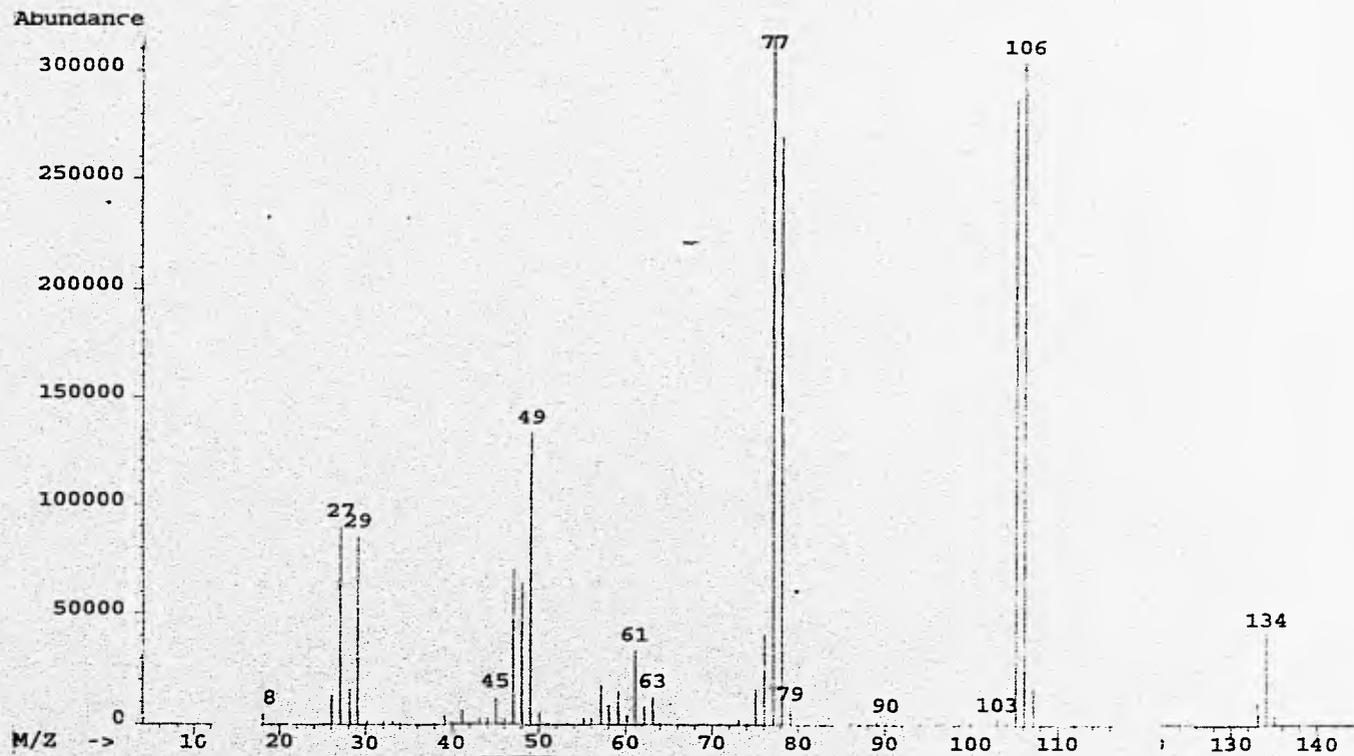
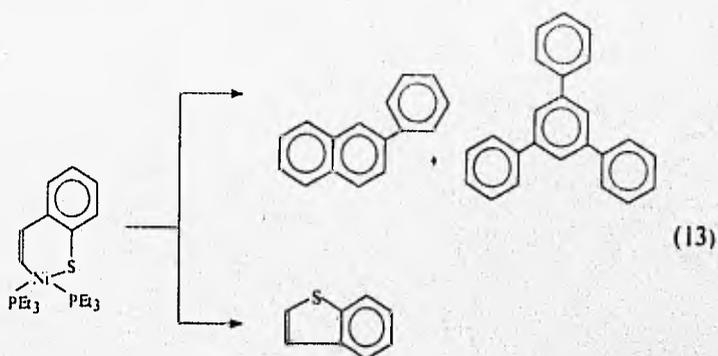


Figura 10. Espectro de masas del óxido de trietilfosfina

HDS DE BENZOTIOFENO:

Al hacer a reaccionar la mezcla de reacción de BT con la fuente de hidruros se observa la formación del etil benceno, estireno y un poco de BT, pero también se forman un serie de productos de alto peso molecular (reacción 13), caracterizados por espectrometría de masas (figura 11).



Reacción 13. Productos de HDS para el tiometalacilo correspondiente al benzotiofeno y LiAlH_4 .

La presencia de estos productos puede parecer extraña, pero un análisis más detallado permite proponer que posiblemente son el resultado de la ciclotrimerización *in situ* de varios fenilacetilenos (figura 12).

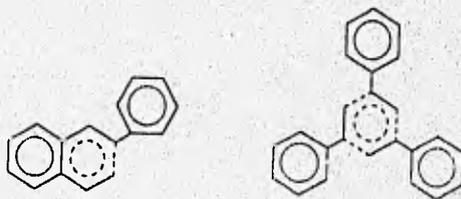


Figura 12. Algunos productos de dimerización y trimerización del fenilacetileno.

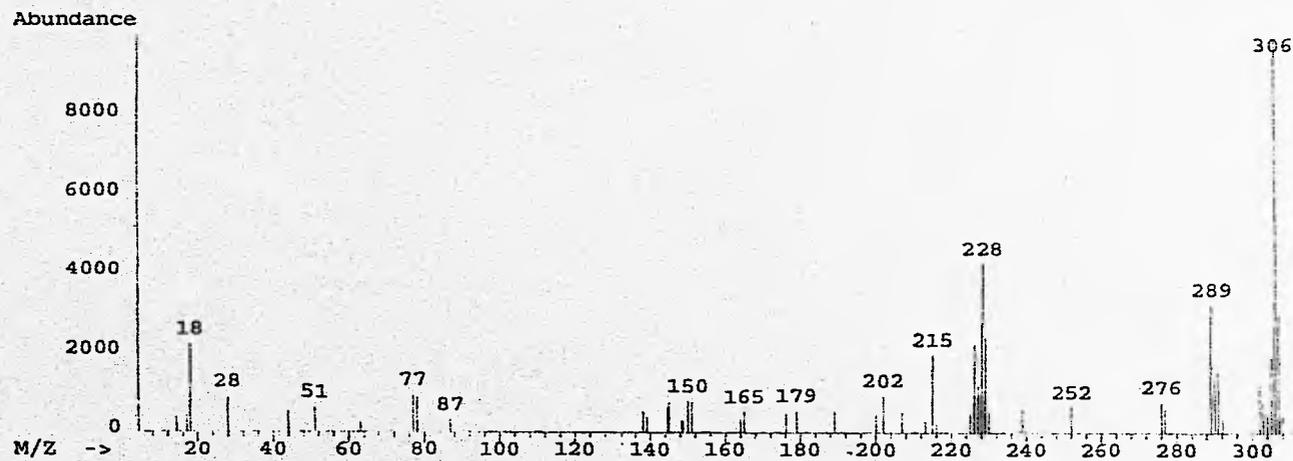


Figura 11a. Espectro de masas del 1,3,5- trifenilbenceno o de su isómero 1,2,4- trifenilbenceno.

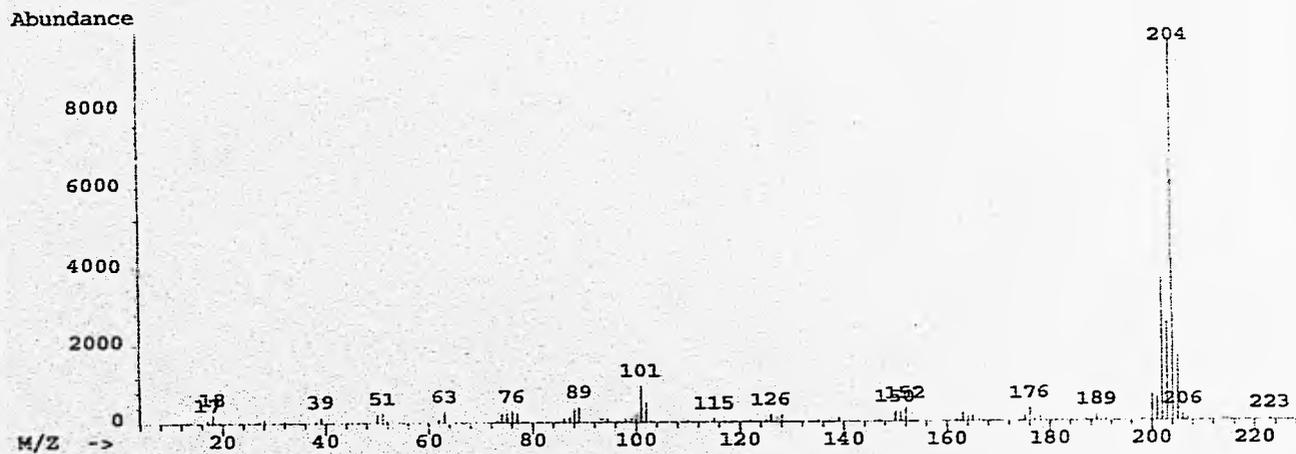


Figura 11b. Espectro de masas de 2-fenilantraceno

Para la reacción llevada a cabo con BT, se observa que se hidrodesulfuró prácticamente todo el benzotiofeno que había reaccionado previamente con el complejo de Ni (tabla 7).

Proporción Et.benceno	Proporción Estireno	Proporción 2-fenil Naftaleno	Proporción 2- Isómeros a:b	Proporción BT	Proporción BT:HDS
1	0.95	0.5	0.2:0	0.1	1:35.5

Tabla 7. Resultados de la HDS de BT en presencia de hidruros, obtenidos por GC-MS.

En la columna número 4 se mencionan dos isómeros (a y b), esto se debe a que no ha sido posible identificar el compuesto del cual se trata, entre el 1,3,5-trifenilbenceno y el 1,2,4-trifenilbenceno, debido a que solo se cuenta con la espectroscopia de masas (figura

Hay que tener presente que los números presentados en la tablas son proporciones relativas de los productos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

HDS DE TIOFENO:

Para el análisis de los productos de la hidrodesulfurización de este compuesto se tuvieron diversos problemas, debido a que los productos de esta reacción son gases, se requerían ciertas modificaciones en el instrumental y en las condiciones para efectuar las separaciones cromatográficas, las cuales no pudieron realizarse u optimizarse. Como resultado de lo anterior no fue posible caracterizar y cuantificar los productos de HDS para tiofeno.

CONCLUSIONES

Para el DBT fue posible sintetizar el compuesto η^1 -S (60° C durante 2 hr.) y observar que el aumento de temperatura o tiempo de reacción, da lugar a la formación del metalacido. Mientras que para el BT (temperatura ambiente durante 5 hr.) y T (60° C por 6 hr) se obtuvieron mezclas del compuesto coordinado a azufre y el metalacido. Estos resultados coinciden con estudios previos donde se postula que los compuestos η^1 -S son intermediarios en la formación de metalacidos.

Fue necesaria la disociación de una fosfina del centro metálico para que el Ni (0) reaccionara con los tiofenos formando los respectivos compuestos coordinados por azufre y tiometalacidos.

En forma cualitativa, el benzotiofeno es el que reacciona más rápidamente, mientras que el tiofeno es el que presenta una mayor preferencia por el compuesto coordinado por azufre con respecto al tiometalacido.

En cuanto a la HDS, parece haber una relación: mientras mayor sea la cantidad de tiometalacido, mayor será la cantidad de compuesto hidrosulfurado.

Para el BT se obtuvieron buenos resultados en la HDS - prácticamente todo el benzotiofeno que reaccionó con níquel siendo hidrodesulfurado. Pero además de obtenerse los productos esperados (etilbenceno y estireno), se obtuvieron una serie de compuestos de alto peso molecular, cuyo origen puede ser explicado a través de reacciones de ciclodimerización y ciclotrimerización del fenilacetileno.

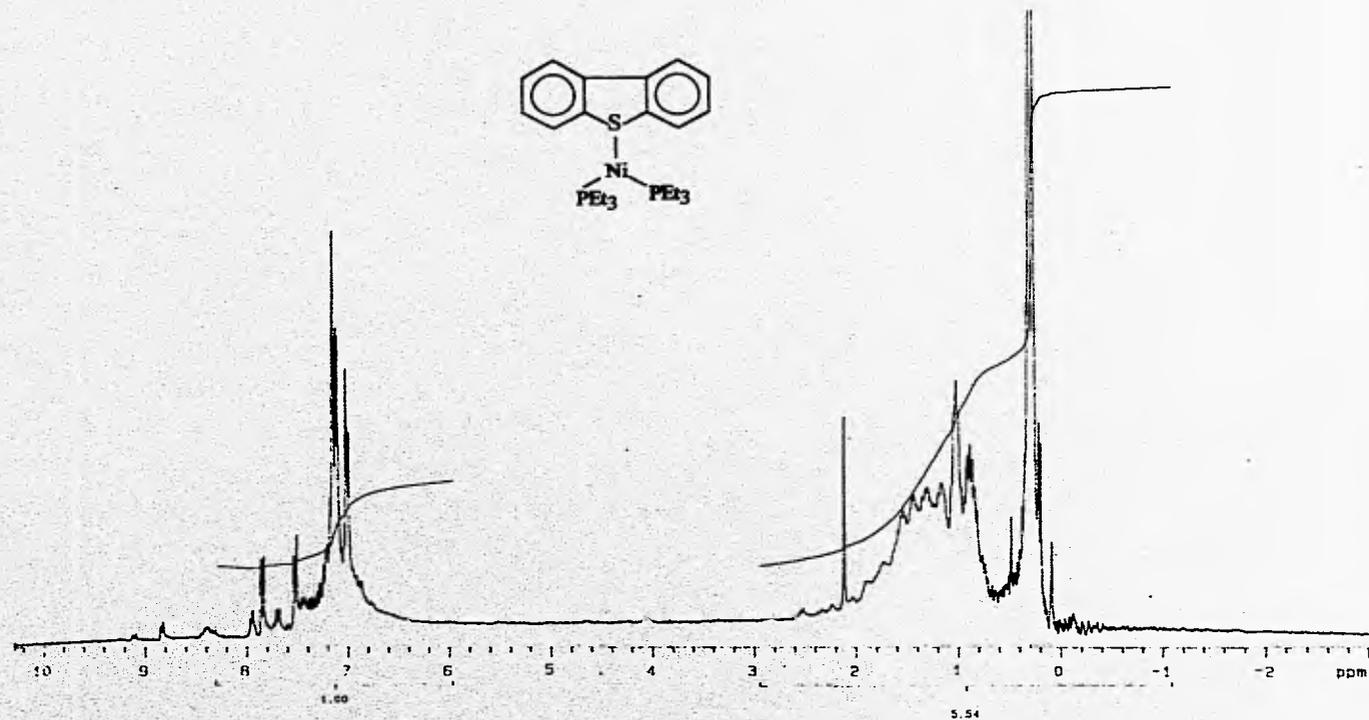
Por último resulta importante destacar, que para el DBT, una parte del azufre se elimina como sulfuro de la fosfina (Et₃PS), lo cual tendrá que ser considerado cuando se intente volver el sistema catalítico.

BIBLIOGRAFIA

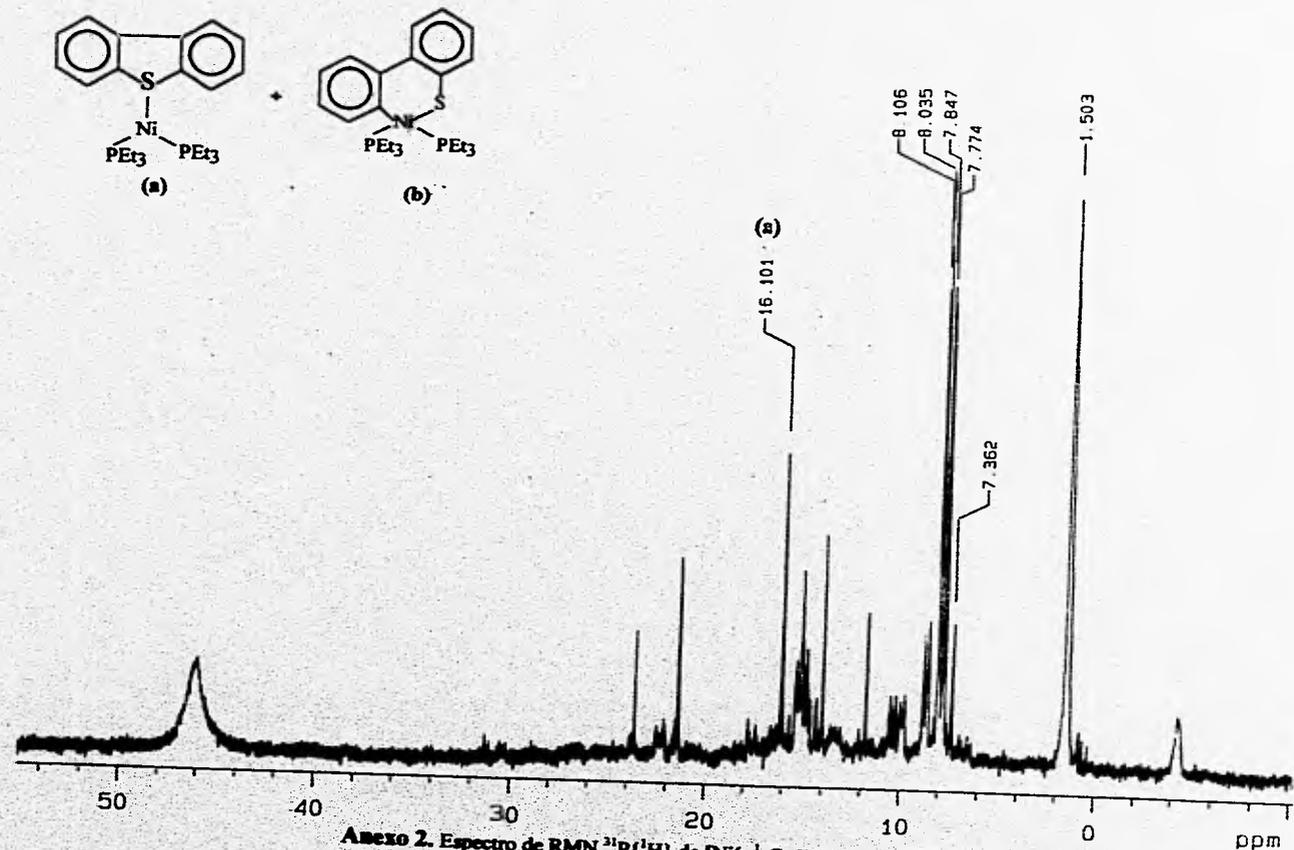
- 1) Mangus, P. D., *Tetrahedron*, 1977, 32, 2019
- 2) Angelici, R.J., *Acc. Chem. Res.* 1988, 12, 387
- 3) Sanchez-Delgado, R.A., *J. Mol. Catal.*, 1994, 86, 287.
- 4) Bianchini, C., Casares J., Jiménez V., Meli A., Moneti S., Vizza, A., Herrera V.,
and Sanchez Delgado R., *Organometallics*, 1995, 14, 2342.
- 5) Castellan, G.W. Fisicoquímica, 2ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana México,
1987, pp.877-878.
- 6) Burwel, R.L., *Pure and applied Chem.* 1976, 46, 71.
- 7) Glastone, S., Textbook of physical Chemistry, 2ª edición, Macmillan and CO. Lim.
1960, pp. 1126-1127.
- 8) Mortimer C., Química, Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1983, p.p.137-
138.
- 9) Noels, A.F., Graziani, M, and Hubert, A.J. Metal Promoted Selectivity in organic
synthesis, Kluwer Academic Publishers, Holanda 1992 pp. 1-14.
- 10) Powell, P. Principles of organometallic Chemistry, Chapman and Hall, Reino Unido
1988.
- 11) Master, C., Homogeneous Transition-metal Catalysis, Chapman and Hall, Reino
Unido, 1981, pp.5-22
- 12) Ver Salzer, A., and Elschenbroich, Ch., Organometallics, 2ª Ed., VCH, 1991, 206
- 13) ver Huheey, J. E., Química Inorgánica, 2ª Ed. Harla, México, 1981, 528.
- 14) Tolman, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2957.

- 15) Startsev, A., *Sci. Eng.*, 1995, 37(3), 353-423
- 16) Garcia, J.J., Mann B., Adams H., Bailey N., and Maitlis, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2179.
- 17) J.Bougault, E. Cattelain, C. y Chabrier, L., *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 781
- 18) Ya.L., and Goldfarb, F., de., New Directions of Thiophen Chemistry, Moscu .
- 19) Luh, T.Y., and Ni Z. *Synthesis* 1990, 89.
- 20) Eisch, J., and Hallenbeck, H., *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2963-68.
- 21) Eisch, J., and Hallenbeck, H., *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7763-67.
- 22) Rauchfuss, T.B. *Prog. Inorg. Chem.* 1991, 39, 259
- 23) Back, T.G., Baron, P., and Yang, L., *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 2407.
- 24) Back, T.G., Yang, L., and Krouse, F., *J. Org. Chem.* 1992, 1986
- 25) Parshall G. W. , Homogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, USA, 1980. pp.5-19.
- 26) Angelici, R.J., *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 105, 61
- 27) Kolboe, S. *Can. J. Chem.* 1969, 47, 352
- 28) Zdrzil, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1977, 42, 1484.
- 29) Hanchegenci, J.W., and Angelici, R.J. *Organometallics* 1989, 8, 14.
- 30) Ver referencias en Sanchez-Delgado R., and Herrera V., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 3766.
- 31) Choi, M.G., and Angelici, R.J. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1417.
- 32) Benson, R., and Angelici, R.J., *Organometallics*, 1992, 11, 922.
- 33) (a) Jones, W.D., and Dong L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 559. (b) Jones W.D., and Chin R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 151.
- 34) Bianchini, C., Casares J., Jiménez V., Meli A., Moneti S., Vizza, A., Herrera V., and Sanchez Delgado R., *J. Organomet. Chem.*, 1995, 504, 27.

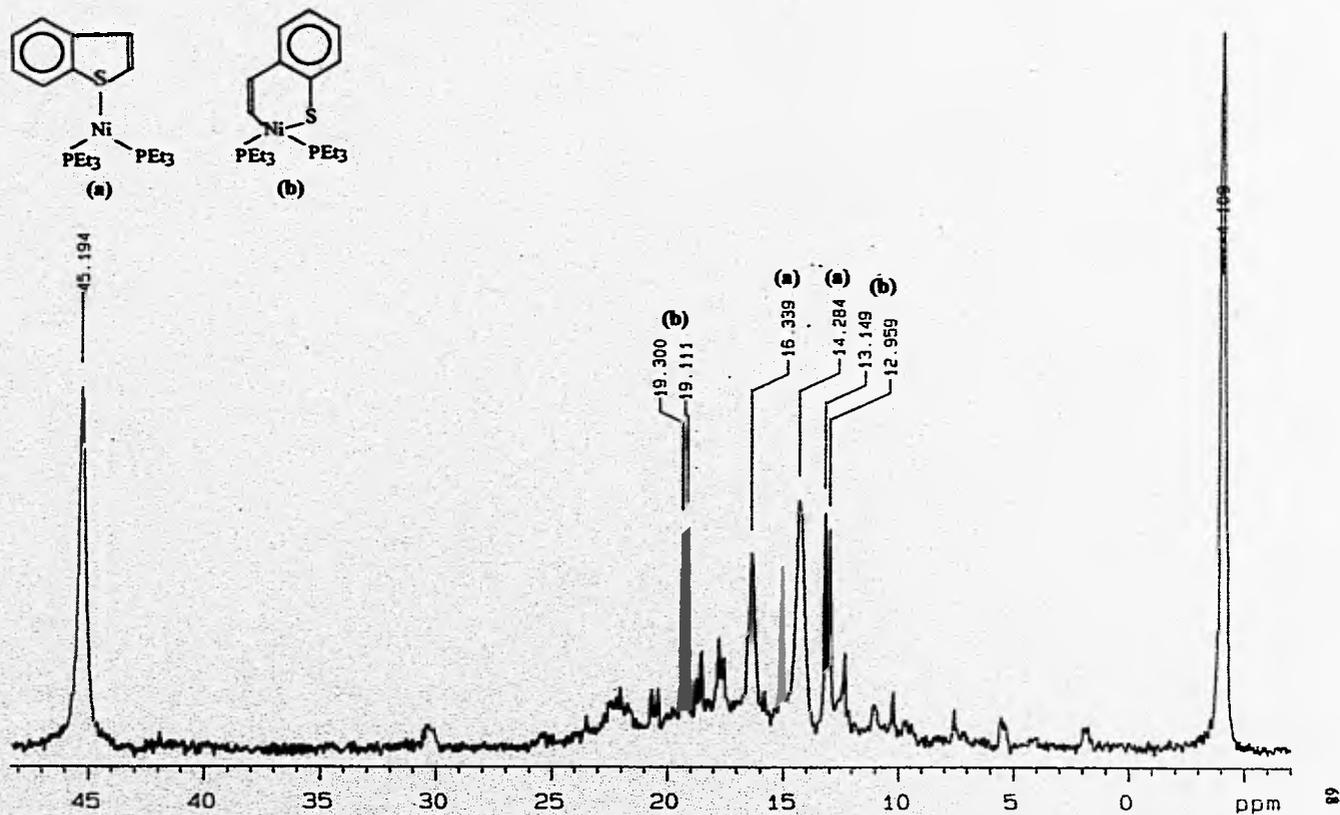
- 35) Jones, W.D., Myers, A., and McClementes, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11704.
- 36) Bianchini, C., Casares J., Jiménez V., Meli A., Moneti S., Vizza, A., Herrera, V., and Sanchez Delgado R., *Organometallics*, 1995, 14, 4850.
- 37) Bianchini, C., Casares J., Jiménez V., Meli A., Moneti S., Vizza, A., Herrera, V., and Sanchez Delgado R., *Organometallics*, 1995, 14, 2342.
- 38) Bianchini, C., Casares J., Jiménez V., Meli A., Moneti S., Vizza, A., Herrera, V., and Sanchez Delgado R., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2731.
- 39) Para referencias de las técnicas Schlenk: Wayda, A.L., and Darensbourg, M.Y., Experimental Organometallic Chemistry, ACG Symposium Series 357, American Chemistry Society, Washington, DC. 1987. b) Shriver, P., The manipulation of Air Sensitive Compounds, 2^a Ed. Wiley & Sons. Nueva York, 1987.
- 40) Schunn, R.A., *Inorganic Chem.*, 1976, 15, 1, 208.
- 41) Angelici R., Sauer, N., and Hockett, S., *Organometallics*, 1991, 10, 7, 2437.
- 42) Bartler, K.D., *Tetrahedron*, 1971, 27, 5177.
- 43) La Hoz, F.J., Martin, E., Tiburcio, J., Torrens, H., and Terreros, P., *Trans., metal Chem.*, 1994, 19, 3, 381.



Anexo 1. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ disuelto en C_7D_8 a temperatura ambiente.



Anexo 2. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ disueto en C_7D_8 a temperatura ambiente.



Anexo 3. Espectro de RMN ³¹P{¹H} de [Ni(η¹-C₈H₆)(PEt₃)₂] y [Ni(SC₈H₆)(PEt₃)₂] disueto en C₇H₆, a temperatura ambiente.