

00571



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Estudio de la interacción de 4,6-dimetil  
dibenzotiofeno con  $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$  mediante  
métodos de la química cuántica

T E S I S  
que para obtener el grado de:  
Maestro en Ciencias Químicas  
(Fisicoquímica)

P r e s e n t a:

José Luis Carreón Macedo



México, D. F.

2002

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:

Presidente	Dr. Rafael Moreno Esparza	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Ana María Martínez V.	Inst. Inv. en Materiales, UNAM
Secretario	Dr. Eduardo Bárzana	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Carlos Amador Bedolla	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. Jesús Hernández Trujillo	Facultad de Química, UNAM

## Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica.

División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química, UNAM.

Asesor:	Dr. Emilio Orgaz Baqué	Facultad de Química, UNAM
Sustentante	Q. José Luis Carreón Macedo	Facultad de Química, UNAM

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Reconocimientos especiales.

Si bien en la introducción expongo la motivación para realizar este trabajo, la idea que da origen a este estudio es debida al Dr. Eduardo Bárzana García y a su inquietud por desarrollar un método que permita una eliminación no catalítica de los poliaromáticos metilados.

La idea de probar la interacción entre 4,6-dimetildibenzotiofeno y el alquil-mercurio parte de una valiosa sugerencia del Dr. Rafael Moreno Esparza.

Por lo anterior y por sus comentarios a este trabajo final, les expreso mi sincero aprecio y agradecimiento.

Las sugerencias y comentarios que la Dra. Ana María Martínez Vázquez hizo sobre la función de Fukui y sobre el trabajo en general merecen mi amplio reconocimiento. Su amable disposición y fino juicio enriqueció este trabajo.

El Dr. Jesús Hernández Trujillo fue un severo y justo crítico de este documento, hecho que agradezco y aprecio. Este trabajo no sería el mismo sin sus acertados comentarios y continuo apoyo.

Al Dr. Carlos Amador Bedolla agradezco sus comentarios precisos y sobre todo su apoyo y motivación sin los cuales el trabajo cotidiano no resultaría tan agradable.

Mi director de tesis, el Dr. Emilio Orgaz Baqué, tiene mi aprecio y agradecimiento por sus buenos consejos y su paciencia. Además, le expreso mi reconocimiento por la responsabilidad, buen juicio y buen humor con que conduce su trabajo y su vida. Inevitablemente su ejemplo me ha formado como profesional y como ser humano.

Y no menos importante, reconozco también el apoyo financiero que el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología me otorgó, mediante la beca 138286, para la realización de mis estudios de maestría y la elaboración de esta tesis.

# Agradecimientos y dedicatoria.

The meeting of two personalities is like the contact of two chemical substances; if there is any reaction, both are transformed. *Jung*

(El encuentro de dos personalidades es similar al contacto de dos sustancias químicas; si hay una reacción, ambas se transforman.)

Por eso esta tesis está dedicada con gran aprecio a:

Gerardo, Agueda y Daniel por abrir una ventana a su futuro por la cual otros podemos vislumbrar el nuestro; a Yamilet y Ernesto porque las primeras lecciones del amor las aprendí de ellos; a Leonardo por su buen gusto en el vestir y en la cocina; a Gioconda por la pasión y la locura compartidas; a Lulú por 'Across the Universe'; a Eduardo 'el abuelo' por autodidacta, por sus dibujos y por su humor; a Fidel porque al tronar los dedos hace magia; a Norma Ruth y Enrique por amarse como lo hacen y por la bufanda que nunca hice; a los Q's 91 porque nada se compara a ser químico; a mis maestras y maestros de la facultad que tanto bien y tanto mal nos hacen; a Liz por tomarnos de la mano; a Silvia porque no dejamos de tener algo pendiente; a Jorge porque fue a Alemania, regresó y compartió sus sueños; a Jacobo, Jesús y Raymundo porque donde sea que estén harán química; a Alejandro por su amor y porque me revivió y se revivió; a Normita por un proyecto, por un ejemplo, por quitarme la ropa y ¡porque no hay nadie como ella, chingado!; a Enrique por un proyecto, por un ejemplo, por...¡ah verdad!...porque por gente como él la ciencia en México es una actividad humana, no de dioses, y por amar a Sibile, y a ella por atreverse; a Claudia porque con ella empecé a entender la sabiduría de la mujer y porque la amo y la admiro; a su hermana Paty por su alegría en la adversidad; a Vero y Ernesto por su tranquilidad; a Iván por su claridad; a Ariadna por su vitalidad; a Dayanara porque lucha por sus sueños; a la Facultad de Química, por ser una gran institución; a los huelguistas de Química en el '99 por buscar un sueño colectivo; a los antihuelguistas por defender una ideología; a Oscar por GIS; a Ana María por contagiar su humor y sabiduría; a nuestra Red de Autoestima por ser como una familia: tan lejos y tan cerca; a Ada porque fue y es una hermana que vive y transmite la alegría, la sabiduría de una flor que está extendiendo sus pétalos; a Estrella que fue una hermana; a Jorge que camina a su manera, cuando no pedalea; a Ricardo que me enseñó que humildad-orgullo-agradecimiento pueden mezclarse bien; a Victorina quien es también un caminante; a Eduardo porque queremos entender lo que hacemos y a los que nos hacen; a Sergio porque el camino hacia la química también cruza por el limbo y él decidió explorarlo;

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

a Miguel porque trabajando enseña; a Miguel porque sabe armar un grupo de investigación; a Luis Miguel porque con él ví lo que es calidad humana aplicada a la investigación; a Silvia porque cree en el amor; a Angeles porque un día incorporamos la danza a nuestras vidas; a Angel por escoger México; a Gonzalo porque sabe lo que es amar y odiar al dibenzotiofeno; a las chavas de ese laboratorio porque además de dejarme calentar la comida me regalan sonrisas; a Gustavo porque trae bien puestas las camisetas de la UNAM, de la Facultad y de su trabajo; a Jesús porque ya sea la Facultad o Nayarit siempre será un caballero; a Glinda porque me hizo ver que hoy es el cuándo para transitar nuevos caminos; a Mayu porque junto con Jesús me ayudó 'reprobandome', por su amor a la ciencia, al estudiante, a su vida y a Rodolfo, quien no deja de compartir su espíritu crítico; a Auster porque sabe ser un cimientito y un contrapeso de la maestría, la ciencia, la educación y la vida; a Tomás por su entusiasta terquedad que va volviéndose sabiduría; a Rosa María porque con ella la vida y el trabajo son siempre agradables; a Jesús porque a todo le pone su toque de pasión de niño, responsabilidad de adulto y compromiso humano; a mis alumnos porque me han enseñado humildad, sensatez y sensibilidad; a Karst espeleólogos porque me dan lecciones de vida y convivencia en la cuerda, en la gruta, en el campamento y hasta en los accidentes de carretera; a la gente de Conacyt por su paciencia y ayuda; a Germund y Sara porque son admirables; a Jaime por las diagonales que me fueron interesando en el átomo; a Luis por su amabilidad; a Alejandro por iniciarme en la Química cuántica, a la UNAM por las maravillosas oportunidades; a Marcelino por su dedicación y seriedad en el trabajo; a Efraín, Fernando, Jorge y demás pacientes vigilantes de mi trabajo y mis desveladas; a Manuela porque con su trabajo hace agradable el trabajar; a Pilar por el amor que esparce e impregna todo lo que hace; a Liz por su valentía ante las adversidades que no le hacen perder su alegría; a Thalina por estar decidida a lograr lo que quiere; a Elisa por atreverse a ser y a hacer; a Norma porque hace que trabajar, estudiar y vivir sean una misma cosa; a Carlos por extender su camino; a Gaby por darle vida y alegría al departamento; a Karina por su empeño, porque la admiro, por que la quiero mucho; a Jorge porque sin buscar encuentra; a Edmundo porque sabe transitar entre varios mundos; a Romelia porque su sencillez la ennoblece; a Lety por creer, amar, insistir; a Inés porque me enseñó a no desesperar; a Luis porque cada día lo entiendo mejor; a Francisco porque es un maestro de las decisiones importantes de la vida; a Paty por su frescura, responsabilidad, entrega y alegría; a Marcos porque con amor da, da y da; a Bety por abrirme las puertas de su confianza y junto con Gloria por abrirnos las puertas de su casa durante la huelga para múltiples trámites; a Susy, María Elena y Lety por lo increíble: hacer divertidos y agradables los trámites; a Jesús y Gloria por el trato amable y respetuoso hacia los alumnos; a Agueda por su corazón franco y abierto; a Lisbeth por aparecer súbitamente, besarme y bailar; a Estela por ser un ejemplo y amor de mujer, de amiga, de estudiante; a Rulo porque no importando otra cosa, sigue sus instintos y su corazón; a Rafa por su buen corazón, que late fuerte; a Ana y Jorge porque están a un paso de la completa felicidad; a Victor porque sin él las fiestas no hubieran sido lo mismo; a Maricela deseándole lo mejor en su matrimonio; a Rina porque esta logrando su independencia; a Luis y Rodrigo por los viajes y por aprender; a Greys por su candidez que se va transformando en madurez; a Sonia por su paciencia; a Anel por probar entre labios negros y labios rosas; a Rubén por la congruencia de palabra, mente y cuerpo de la cual aprendo, comparto y nos reímos juntos; a Juan Carlos porque un día encontrará; a Rosana por desnudarnos de mente y alma; a David por su sencillez y amistad; a Mónica por su coraje y pasión; a Eugenia por no quedarse callada, por su ternura sui

---

generis; a Enrique por las pláticas, las risas, las enseñanzas, el cariño, por volverme a acercarme a Jehová; a Fernando por su cariño, por su tiempo, su ayuda, su compromiso que me hicieron un profesionalista y me hacen un mejor ser humano; a Carlos porque su generosidad me ha hecho humilde, su falta de solemnidad más feliz, su paciencia me asombra, sus enseñanzas se han pegado a mí; a Emilio porque lo odié y porque lo amé, porque al elegirlo hice bien; porque demuestra (y sacó de mí, quien sabe cómo) madurez y responsabilidad, porque sabe ser y enseñar a ser feliz y yo no sé si para eso sea indispensable fumar, y porque le agradezco mucho, mucho, mucho; a Marina que me movió tanto la vida para bien, para París, para Inglaterra, para Psicología y que espero sea feliz con Manuel; a Daniel con quien la vida me ha unido de distintas y maravillosas formas, por ser una excelente persona y para animarlo a terminar su tesis; a Elena que como ángel caída del cielo me sentó en el asiento del micro y lo sigue haciendo con sus consejos que, gracias también a los momentos con sus hijas, nos dan risas y felicidad; a Letty que también sabe no callarse, por el amor que nos tenemos y porque con coraje y paciencia hoy pone a prueba su vida; a Adonay porque vamos descubriendo que nunca es tarde para decidirse a ser feliz; a Paco, Yola, Paquito y Luciano por el depa, por las pláticas, el apoyo y el aliviane en esa difícil época de la post-adolescencia estudiantil; a mis familiares varios que viven, trabajan y con sabiduría saben ser felices y compartir esa dicha; a Antonieta cuya inteligencia, jovialidad, amor y madurez han puesto a prueba mi estupidez, irascibilidad, egoísmo e inmadurez, para construir nuestro amor; a Araceli que es admirable, paciente, fuerte, decidida y que me ha permitido acompañarla en el viaje de su vida para que hablemos y compartamos de todo con amor, madurez y sabiduría; a Tania que ha sido un duchazo de agua fría y de agua caliente que ha estimulado, refrescado, enriquecido y ampliado mi vida; a Miguel que me enseñó a respirar, ver, oír, sentir, oler, degustar y pensar de la forma más bella que es posible en este mundo que es mi vida; a Rodolfo que tiene en las venas la esencia de la vida feliz y tengo la dicha de haberme transfundido con él; a mi hermana Tania que en sangre y en alma somos iguales, a quien le debo disculpas, dicha y amor, y porque por decisión propia me permite hoy pagarle deuda tan grande, de aquí a la eternidad; a mis padres Laura y Luis que me han dado vida y dicha, felicidad y sustento, personalidad y amor, mucho, mucho amor, y que no obstante ello todavía me regalan con la alegría de conocerlos más sabios y más humanos.

Gracias a todos. Para ustedes, lo que sigue y lo que seguirá...

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Resumen.

La eliminación de los compuestos poliaromáticos azufrados del petróleo y sus derivados se lleva a cabo, principalmente, a través del proceso catalítico de hidrodesulfuración, que implica rompimientos C-S.

El hecho de que los poliaromáticos metilados sean los menos reactivos catalíticamente nos llevó a estudiar, mediante métodos de la química cuántica, la interacción entre el catión metilmercurio y el 4,6-dimetildibenzotiofeno. Esto, persiguiendo una idea alternativa al proceso catalítico en la cual se busca la extracción selectiva del compuesto azufrado. Este trabajo constituye los primeros pasos exploratorios de esta alternativa.

En particular el estudio químico cuántico consistió en optimizaciones de geometría y cálculo de propiedades moleculares, obtenidas usando el método Hartree-Fock, y en simulaciones del efecto de un disolvente mediante el modelo de medio continuo polarizable. En cuanto a las propiedades moleculares usamos las poblaciones electrónicas de Mulliken y Löwdin, así como el análisis de las características de los orbitales moleculares involucrados.

Las contribuciones de este estudio consistieron en:

- Encontrar estructuras óptimas de las moléculas  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-dimetildibenzotiofeno, incluyendo para esta última una comparación de tres distintas conformaciones de sus metilos.
- La localización de S y Hg como sitios reactivos en las moléculas 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , mediante el estudio de las diferencias de población electrónica (función de Fukui condensada).
- Obtener un aducto a través de un enlace Hg-S, como resultado de la interacción entre 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Este enlace se basa en las propiedades de transferencia electrónica de azufre a mercurio, principalmente a través de la contribución de orbitales moleculares en los que las funciones  $p_x$  y  $p_y$  del azufre se mezclan con funciones  $d_{y^2}$  y  $s$  del mercurio. Estos orbitales son inferiores en energía a los frontera. Interacciones menos importantes, como de tipo  $\eta^5$  entre el anillo tiofénico de 4,6-DMDBT y Hg, pueden contribuir a la estabilidad total del aducto.
- Usar un método de simulación de características dieléctricas de un disolvente para explorar su efecto sobre la estabilidad del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . En específico,



la interacción Hg-S que forma al aducto se debilita en disolventes de mayor polaridad que n-heptano, por lo que podríamos pensar que una vez que 4,6-dimetildibenzotiofeno es atrapado en un disolvente poco polar, un disolvente polar como EtOH podría separar al 4,6-dimetildibenzotiofeno del aducto para completar la extracción.

# Contenido.

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Motivación	3
1.2. Una posible alternativa en la eliminación de compuestos organoazufrados.	5
1.3. Aspectos de la hidrosulfuración de 4,6-DMDBT.	7
1.4. Razones para la baja reactividad en la hidrosulfuración de 4,6-DMDBT	8
1.5. La interacción entre los metales y los compuestos organoazufrados.	10
1.6. Características químicas de $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	11
1.7. Interacción entre 4,6-DMDBT y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	13
<b>2. Metodología</b>	<b>14</b>
2.1. Estudio de 4,6-DMDBT y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	14
2.1.1. Optimización de geometría para 4,6-DMDBT.	14
2.1.2. Optimización de geometría para $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ en la simetría $\text{C}_{3v}$	15
2.1.3. Reactividad de los fragmentos a partir de la función de Fukui condensada.	16
2.2. Interacción de 4,6-DMDBT con el monocatión de metil mercurio.	17
2.2.1. Formación del aducto.	17
2.2.2. Análisis de la población electrónica de Mulliken y Löwdin, orden de enlace y análisis de los orbitales moleculares.	19
2.2.3. Efecto de un medio continuo en el aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	23
<b>3. Resultados.</b>	<b>25</b>
3.1. Estudio de las moléculas 4,6-DMDBT y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	25
3.1.1. Optimización de geometría para cada fragmento.	25
3.1.2. La reactividad de los fragmentos a través de la función de Fukui condensada.	28
3.2. Interacción de 4,6-DMDBT con $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .	29
3.2.1. Resultados obtenidos al variar distancias y ángulos en el acercamiento de $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ a 4,6-DMDBT.	30
3.2.2. Estructura de mínima energía sin restricciones en la optimización.	30
3.2.3. Análisis de la formación del aducto, a través de las poblaciones electrónicas de Mulliken y Löwdin.	33
3.2.4. Análisis de los orbitales moleculares involucrados en la formación del aducto.	34

---

3.3. Conclusiones del capítulo. . . . .	49
<b>4. Efectos de un medio continuo sobre el aducto.</b>	<b>51</b>
4.1. Efecto sobre algunas propiedades moleculares del aducto. . . . .	51
4.2. Efecto del medio continuo en los orbitales moleculares. . . . .	54
4.3. Conclusiones del capítulo. . . . .	58
<b>5. Conclusiones generales.</b>	<b>59</b>
5.1. Perspectivas. . . . .	60

# Prefacio y objetivos de este estudio.

La eliminación de los compuestos metilados de dibenzotiofeno, presentes en productos derivados del petróleo, ha cobrado gran relevancia en los últimos años. La hidrodesulfuración catalítica ha sido la metodología más usada para atacar este problema y como tal, ha generado numerosos estudios.

En nuestro caso, pretendemos dar los primeros pasos exploratorios en una alternativa que permita eliminar, por separación, al 4,6-dimetildibenzotiofeno, uno de los compuestos organoazufrados más difíciles de tratar mediante hidrodesulfuración catalítica [1].

Por otro lado la química computacional se ha convertido en una poderosa herramienta para analizar los problemas químicos, esto desde el punto de vista atómico y molecular. Sin embargo, como se menciona en un estudio computacional de la adsorción y reactividad de compuestos azufrados metilados [2], el estudio teórico de estos compuestos suele tener inconvenientes. Generalmente los procesos de interés que los involucran requieren de metales de transición. Éstos son difíciles de calcular si se quiere obtener resultados cuantitativos relevantes, pues para ello es necesario incluir a la correlación electrónica, es decir el efecto de la interacción explícita entre los electrones. Debido a lo anterior, sólo discusiones cualitativas pueden hacerse a partir de cálculos que no involucren a la correlación electrónica y ese será el caso de nuestro estudio, del que se derivan, más que números, tendencias.

No hay que pensar que la química computacional no da para más, pues el desarrollo de nuevas teorías, junto con computadoras más rápidas, está permitiendo más precisión en la explicaciones que da la química computacional. Sin embargo, queremos recalcar, no descartamos el valor cualitativo que puede tener y por eso nuestro estudio tiene un carácter exploratorio en un tema para el cual, hasta donde sabemos y con una excepción [3], no hay estudios experimentales publicados.

En este sentido, nuestro objetivo general es:

- **Explorar la interacción entre 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y el catión metil mercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), como una alternativa *no catalítica* para la eliminación de 4,6-DMDBT, con vías a usar el método de impresión molecular.**

---

En el contexto de las generalidades que hemos expuesto, los objetivos específicos de nuestro estudio son los siguientes:

- Obtener mediante cálculos Hatree-Fock, en los cuales los electrones se tratan en un campo promedio, modelos de la molécula (4,6-DMDBT) y el catión( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), que en su estructura y descripción electrónica puedan ser útiles para describir su interacción.
- Obtener un aducto estable como resultado de la interacción entre 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .
- Usar un método de simulación de características dieléctricas de un disolvente, tal como el Modelo Continuo Polarizable (PCM, por sus siglas en inglés), para explorar su efecto sobre la estabilidad del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo 1

## Introducción

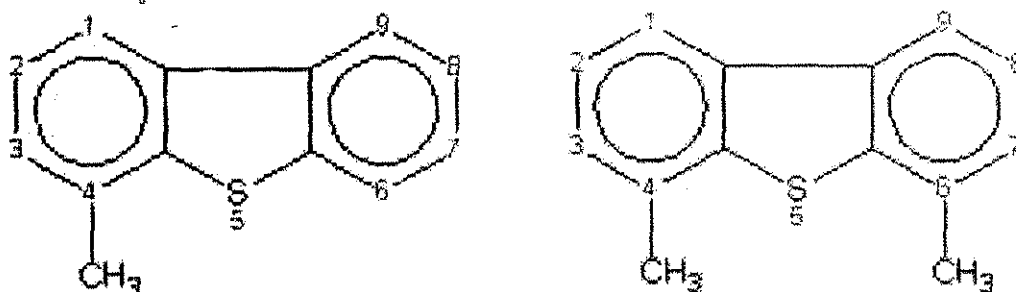
### 1.1. Motivación

El estudio de los procesos de eliminación de azufre en compuestos organoazufrados es un tema actual motivado por el aumento en la cantidad de azufre presente en las reservas de petróleo mundiales y por los estándares ambientales que exigen cada vez menos azufre en los derivados del petróleo. En el primer caso, es el envenenamiento por azufre de los catalizadores usados en la refinación del petróleo lo que hace que la presencia de azufre en éste sea un problema. En cuanto a los estándares ambientales, éstos se han establecido para disminuir el efecto ambiental nocivo de los óxidos de azufre generados por la combustión de derivados del petróleo [4].

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso que durante más de 60 años se ha usado para eliminar azufre de los hidrocarburos y sus mezclas. Se trata de la reacción de compuestos organoazufrados con hidrógeno gaseoso, comúnmente a temperaturas entre 300 y 450° C y bajo 50 a 200 atmósferas de presión, que en presencia de un catalizador produce un compuesto orgánico y el gas H<sub>2</sub>S. Típicamente se utiliza como catalizador sulfuro de molibdeno soportado en alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y dopado con Co o Ni (sobre el efecto promotor de la reacción, por estos átomos, puede consultarse [5]). Para retirar el H<sub>2</sub>S liberado se utiliza ZnO, con el cual el sulfuro de hidrógeno forma ZnS sólido. [6]. En cuanto a los sitios activos del catalizador hay evidencias que señalan a los iones Mo expuestos (sitio de azufre vacante) en el borde o arista de la capa S-Mo-S, que forma la estructura cristalina de MoS<sub>2</sub> [7].

Aunque el proceso HDS se ha aplicado con éxito a tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos [4], las llamadas moléculas azufradas impedidas, como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados metilados, han mostrado una baja reactividad bajo las condiciones típicas de la reacción HDS. En particular, esto sucede para aquellas sustituidas en la posición 4 o en las posiciones 4 y 6 [1] (Fig. 1.1).

Para la desulfuración de los dibenzotiofenos metilados se han propuesto métodos alter-



**4 - metildibenzotiofeno**

**4,6 - dimetildibenzotiofeno**

Figura. 1.1: Organoazufrados poco reactivos en el proceso HDS.

nativos al proceso HDS (ver comentarios en [8]), tales como la descomposición fotoquímica o la degradación microbiana. Con respecto al primero, la técnica consiste en irradiar con una lámpara de mercurio (radiación UV) compuestos aromáticos de azufre, disueltos en una delgada película de n-hexano en agua. Los compuestos de azufre son oxidados a los correspondientes sulfóxidos y éstos son transportados a la fase acuosa, retirándose el azufre, por ejemplo, en forma de  $\text{SO}_4^-$ . Hirai y colaboradores [9] han aplicado esta técnica a dibenzotiofenos metilados y han demostrado las siguientes ventajas:

- es posible operar a temperatura ambiente;
- no se requiere hidrógeno;
- es un proceso relativamente fácil de operar y puede ser controlado;
- tanto dibenzotiofeno como sus derivados metilados pueden ser desulfurados.

Sorprendentemente el orden de desulfuración por fotodescomposición se invierte a aquel de HDS resultando 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) más reactivo que 4-metildibenzotiofeno y ambos con reactividad mayor que dibenzotiofeno. Esta reactividad la explican por la expansión de la densidad electrónica del anillo de dibenzotiofeno, debida a los metilos. Sin embargo y como Shafi y Hutchings apuntan [8], aunque la desulfuración por este método es facilitada por la adición de una fase acuosa y burbujeo de aire en el medio de reacción, la fotodescomposición tiene desventajas prácticas a nivel comercial. Al tratar petróleo crudo predestilado las conversiones de compuestos azufrados han resultado bajas (22 %, [9]), posiblemente debido al efecto protector de otros compuestos insaturados. Remover estos compuestos insaturados es una desventaja mayor que no está compensada por las ventajas de la descomposición.

Otra alternativa al proceso HDS ha consistido en emplear microorganismos para degradar los compuestos de azufre, sin embargo, hasta 1999 no se habían aplicado a los derivados metilados de dibenzotiofeno (ver [8]).

Es así que la importancia y la multiplicidad de esfuerzos empleados en la desulfuración de alquildibenzotiofenos nos motiva a explorar una nueva propuesta para la eliminación de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Tal propuesta la detallaremos a continuación.

## 1.2. Una posible alternativa en la eliminación de compuestos organoazufrados.

Las técnicas llamadas de impresión molecular (fig. 1.2) constituyen actualmente una alternativa altamente selectiva en la detección y separación de sustancias [10]. Entendida como la elaboración de una 'cerradura', a la medida de una cierta 'llave molecular', la impresión molecular consiste en la preparación de un polímero alrededor de la molécula llave. La remoción posterior de esta última deja en el polímero un molde que, por sus características estructurales y químicas, resulta en un sitio muy selectivo a la molécula llave o moléculas similares.

Para el uso de las técnicas de impresión molecular en la separación de sustancias suelen usarse conglomerados de polímeros. Estos tienen el inconveniente de que al usar una molécula grande como molde, ésta quede permanentemente atrapada en el polímero. Para evitar esto se puede optar por usar sustancias que generen porosidades en el polímero o bien elaborar superficies. La técnica denominada impresión de superficies es un ejemplo de esto último y en ella es usual que una molécula grande forme aductos con monómeros funcionales en disolución. El complejo formado entre la molécula y los monómeros es ligado posteriormente a una superficie de láminas de sílica o de vidrio. Al separar la molécula del monómero ligado al vidrio, se crea la impresión en la superficie.

Aunque en nuestro estudio *no nos ocupamos de las técnicas de impresión molecular*, las tomamos como punto de referencia pues pretendemos usar al catión  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  como parte de lo que sería un prototipo de monómero que pueda emplearse para separar 4,6-DMDBT. En nuestro razonamiento consideramos que un mecanismo de eliminación efectivo de los compuestos organoazufrados involucraría en primer lugar la formación de un aducto mediante el cual se pueda retener al organoazufrado. Después, para completar la separación sería necesario disociar al aducto, por ejemplo mediante elución a través de un disolvente, dejando así disponible al polímero impreso para un nuevo ciclo de adsorción-desorción. Consideramos que el segundo paso de este mecanismo apoya nuestra elección de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , una especie para la cual, como comentaremos posteriormente, esperamos un enlace lábil en la formación del aducto.



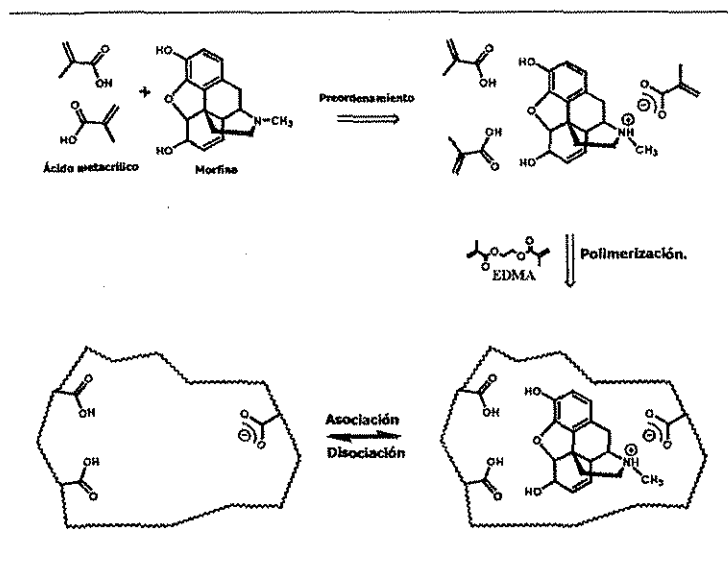


Figura. 1.2: Representación esquemática de la preparación de un polímero impreso por una molécula de morfina. (Tomada y adaptado de la página de la 'Society for Molecular Imprinting', <http://www.smi.tu-berlin.de/story/Princ.htm>)

En resumen, el estudio de la formación de un complejo suficientemente estable para poder ser extraído, pero suficientemente lábil para poder recuperar al adsorbente, constituye para nosotros el primer paso de la alternativa de remoción completa de compuestos organoazufrados. Por ello, además de estudiar la formación del aducto analizaremos las propiedades del enlace entre sus fragmentos, bajo el efecto de las características dieléctricas de distintos disolventes. En este orden de ideas, nos animan los resultados experimentales recientes [3] de un estudio que usa la metodología de la impresión molecular en la adsorción selectiva de compuestos organoazufrados, empleando dicarboxiamidas como monómero funcional.

En dicho estudio se seleccionó a la dibenzotiofensulfona para usar la capacidad del grupo sulfona para formar puentes de hidrógeno y facilitar la formación de cavidades bien definidas en el polímero a ser impreso (PI). Usando como monómero al ácido metacrílico, se logra una separación de 18 % tanto para dibenzotiofeno como para benzotiofeno, en una mezcla de ambos con dibenzotiofensulfona y fluoreno (dibenzotiofeno con carbono en lugar de azufre). Es notable que los polímeros no impresos (PNI) (no se les añade la molécula-molde al elaborarlos) también presentan adsorción de los compuestos organoazufrados. Por eso en el estudio citado se determinó que el mejor "efecto de impresión" (el porcentaje de diferencia relativa entre el rendimiento de adsorción en el PI, y el mismo rendimiento en el PNI) se logró en un polímero que usó un grupo benzodicarboxamida como parte del monómero. Finalmente coincidimos con los autores del estudio en cuanto al potencial que la impresión molecular tiene como opción barata para desulfurizar derivados del petróleo. Por ello esta nueva propuesta

está más que abierta a la investigación.

A continuación presentaremos un conjunto de información y conocimientos en el que nos apoyaremos para desarrollar este trabajo.

### 1.3. Aspectos de la hidrodeshulfuración de 4,6-DMDBT.

R.Shafi y J.Hutchings [8] resumen algunos resultados importantes sobre la hidrodeshulfuración del tiofeno y sus derivados poliaromáticos. En primer lugar estos autores mencionan dos caminos de reacción paralelos, que en general son actualmente aceptados para la reacción HDS del tiofeno (fig. 1.3) [11]:

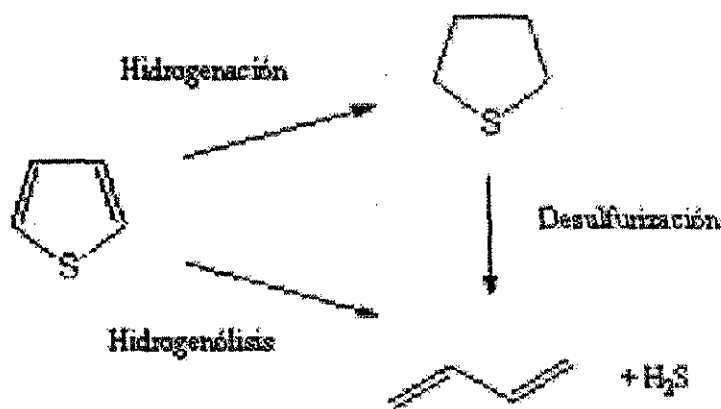


Figura. 1.3: Caminos de reacción paralelos generalmente aceptados para la hidrodeshulfuración de tiofeno.

- **Hidrogenólisis directa del enlace C-S.** Hidrogenación con ruptura de enlace, a través del ataque de hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador, al átomo de azufre, obteniéndose butadieno y  $H_2S$ .
- **Hidrogenación del anillo del tiofeno** seguida de la desulfuración, obteniéndose también butadieno y  $H_2S$ .

Estos dos caminos se aplican también al dibenzotiofeno y a los dibenzotiofenos alquilados (fig. 1.4) como muestran numerosos estudios. [8, 12, 13, 14]. En el caso del dibenzotiofeno la conversión predominante se da a través del camino de hidrogenólisis, obteniéndose difenilo, mientras que para 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) las mayores velocidades de reacción se obtienen en la hidrogenación, obteniéndose el derivado metilado de ciclohexilbenceno [14, 15]. Este comportamiento es general y ha sido complementado con diversos estudios, por ejemplo los que consideran la importancia de otros intermediarios parcialmente hidrogenados

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

[1], la modificación del catalizador para favorecer la hidrogenólisis (ver referencias en [8]) o incluso los que han determinado que el incremento en la temperatura de reacción invierte la preferencia de 4,6-DMDBT por la hidrogenación, favoreciéndose la hidrogenólisis [16].

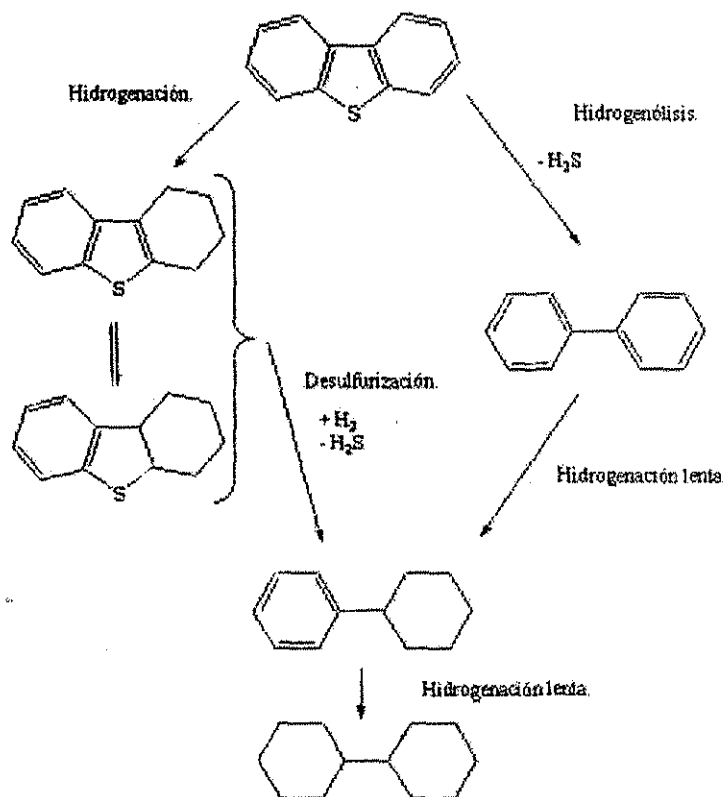


Figura. 1.4: Caminos de reacción paralelos para la hidrodesulfuración de derivados de dibenzotiofeno.

#### 1.4. Razones para la baja reactividad en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

En particular para la transformación de los 4-alkil y 4,6-dialquildibenzotiofenos, Vrinat y colaboradores [1] consideran dos hipótesis para explicar la baja reactividad HDS de 4,6-DMDBT y su preferencia por un camino de reacción que implique hidrogenación previa a la desulfuración:

- La adsorción de 4,6-DMDBT en el catalizador, a través del azufre (interacción  $\eta^1$ ) es el paso limitante pues los metilos la impiden estéricamente.

- La adsorción de 4,6-DMDBT es plana (el plano de los anillos es paralelo al catalizador) y los metilos impiden estéricamente el mecanismo de eliminación de azufre.

Después de un estudio comparativo de la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, 2,8-DMDBT y 4-metildibenzotiofeno, sus resultados [18] indican que solo con 4,6-DMDBT se inhibe la ruta de desulfuración directa. Por el contrario 2,8-DMDBT resulta muy reactivo por este camino, incluso más que el dibenzotiofeno no sustituido. Aunque este hecho parece apoyar la primer hipótesis, encuentran que sin importar la posición de los metilos en dibenzotiofeno, las constantes de equilibrio de adsorción son similares para 4,6-DMDBT, 2,8-DMDBT y 4-metildibenzotiofeno. Conjuntando esta observación con el efecto inhibidor del  $H_2S$  que se libera en la reacción, se inclinan por la segunda hipótesis, pues proponen un mecanismo en el que la desulfuración directa se lleva a cabo por el ataque básico de especies  $S^{2-}$ , a los hidrógenos de las posiciones 4 o 6 de dibenzotiofeno. Debido a la presencia de los metilos en 4,6-DMDBT este ataque está impedido y de ahí la inhibición de la ruta de desulfuración directa. Así, en resumen, consideran que la baja reactividad de los dibenzotiofenos sustituidos, comparada con la del dibenzotiofeno, se debe principalmente a la inhibición de la ruta de desulfuración directa, más que diferencias de adsorción. Esta explicación los lleva a proponer que una mejora en las propiedades de hidrogenación del catalizador (es decir, favorecer la otra ruta) permitirá incrementar la reactividad de estos compuestos.

No obstante lo anterior, en el panorama general que Shafi y Hutchings [8] nos dan de la reacción HDS de 4,6-DMDBT, la primera hipótesis es generalmente todavía considerada. Estudios con sustituyentes alquilo más grandes como etil, propil, t-butil, que puedan aportar información sobre esta hipótesis, no han sido realizados hasta donde ellos y nosotros sabemos, por lo cual podemos decir que la discusión sigue abierta.

Al respecto, cabe mencionar al estudio computacional [2] de la adsorción de benzotiofeno y 7-metildibenzotiofeno (el metilo en posición equivalente a los del 4,6-DMDBT) en un cúmulo  $MoS_2$  ( $Mo_3S_6$ ), usando el método híbrido DFT Becke3LYP. Éste reveló que la adsorción plana, a través de los electrones  $\pi$  del sistema aromático de tiofeno o incluso de benceno, está más favorecida que aquella a través del azufre. Además, como las energías de la adsorción plana de ambas moléculas fueron tan similares, se descarta que el grupo metilo retarde este tipo de adsorción, lo cual apoya la segunda de las hipótesis que hemos mencionado.

Hasta aquí hemos expuesto algunos aspectos de la química de 4,6-DMDBT y moléculas similares, orientada a la desulfuración. De ellos extraemos lo siguientes puntos más relevantes para situar a nuestro estudio:

- La mayor reactividad de 4,6-DMDBT en la desulfuración por fotodescomposición, contraria a la tendencia en HDS, ha sido atribuida [9] al efecto electrodonador de los metilos. *Es decir, los metilos incrementan la densidad electrónica del anillo y en particular, del azufre*, como se encontró en unos cálculos comparativos de organoazufra-

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

dos poliaromáticos metilados y no metilados [17] (cálculos usando el hamiltoniano semiempírico PM3 o método paramétrico 3 de la modificación del traslape diatómico despreciado).

- Por otro lado *los metilos impiden estéricamente la interacción entre 4,6-DMDBT y el catalizador (a través de los átomos metálicos [7]), prefiriéndose una adsorción plana a través del sistema pi de los anillos.*

## 1.5. La interacción entre los metales y los compuestos organoazufrados.

Un estudio teórico reciente [5], en el que se modela el cristal y la superficie de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) dopado con Co o con Ni, muestra que el efecto de estos últimos átomos es el de incrementar la densidad de estados ocupados cercanos al nivel de Fermi. A su vez, se ha estimado que este efecto incrementa la ocupación de estados moleculares de antienlace, en una molécula organoazufrada adsorbida en la superficie [20]. Ello facilitaría el debilitamiento del enlace C-S, y por lo tanto la ruptura catalítica. En términos moleculares, lo anterior hace referencia al conocido mecanismo de retrodonación entre los estados ocupados del metal más altos en energía y los estados desocupados más bajos del organoazufrado, donde un factor importante para su interacción consiste en tener energías muy similares [21]. Un incremento en su diferencia de energías aumentaría la fuerza del enlace C-S y por lo tanto disminuiría la reactividad catalítica.

En el ejemplo anterior la interacción metal-compuesto organoazufrado tiene como fin primordial el proceso de desulfuración, es decir la ruptura del enlace azufre-carbono del sistema aromático. Pero también esta interacción está presente en numerosos compuestos de coordinación, por lo cual hablaremos de ellos a continuación.

Elucidar y describir la interacción entre los metales y los sistemas tiofénicos, benzo-tiofénicos y dibenzotiofénicos ha sido tema de numerosos trabajos en química inorgánica y organometálica (ver, entre otras, referencias 300 a 304 en [19]). Por un lado es bien conocida la capacidad de algunos ligantes que contienen azufre para coordinarse con metales de transición. Como mencionan Wilkinson y colaboradores en su enciclopedia 'Comprehensive Coordination Chemistry' [22], esta capacidad se incrementa mientras más parecidas son las energías de los orbitales de valencia del azufre y los del metal de transición, en particular, entre los orbitales d de valencia del metal y los orbitales 3p de azufre. Añaden que la capacidad del ligante azufrado para coordinarse se incrementa con el momento dipolar en el orden siguiente  $\text{H}_2\text{S} < \text{RSH} < \text{R}_2\text{S}$ , en donde R representa un grupo donador que incrementa la densidad de carga del azufre. Para los sistemas aromáticos azufrados, la estabilidad de un eventual complejo M-S disminuye con respecto a compuestos no aromáticos. Esto, debido a

que parte de la densidad electrónica del azufre es compartida con el sistema  $\pi$  aromático, en lugar de hacerlo completamente con el metal (comparar, por ejemplo, el momento dipolar de tiofeno (0.52D) con el de su derivado totalmente hidrogenado (1.90D) [23]).

Según lo anterior, podemos esperar que la estabilidad de un complejo de 4,6-DMDBT con un metal sea menor a aquella que presentaría un ligante RSH,  $R_2S$  o incluso  $H_2S$ . No obstante, existen complejos de Rh e Ir en los que el dibenzotiofeno se coordina, a través del anillo bencénico (interacción  $\eta^6$ ) o a través del azufre (interacción  $\eta^1$ ). Incluso, de esta última forma, el azufre tiene suficiente poder coordinante como para sustituir a los ligantes cloro-puente en  $[Cp^*MCl_2]_2$  ( $M=Rh, Ir$  y  $Cp^*=$ tetrametilciclopentadienilo) y formar  $Cp^*MCl_2(DBT)$  [19].

Otra clase de complejos que forman los derivados metilados de dibenzotiofeno han sido estudiados por el grupo de W. Jones [24]. Estos compuestos resultan de la inserción de  $[Cp^*Rh(PMe_3)]$  ( $PMe_3=$  trimetilfosfina) al dibenzotiofeno respectivo, a través del rompimiento del enlace C-S. Todo se lleva a cabo en fase homogénea y C y S quedan enlazados al átomo metálico. De los distintos dibenzotiofenos sustituidos con metilos, el 4,6-DMDBT es el único en no presentar la inserción del fragmento reactivo. En lugar de la inserción el complejo se forma por interacción directa con el S, de forma tan lábil que reacciona con  $PMe_3$  para dar  $[Cp^*Rh(PMe_3)_2]$  más dibenzotiofeno. Un complejo similar  $S(\eta^1)$  se obtiene con 4,6-dietildibenzotiofeno.

A partir de los ejemplos que hemos dado de la interacción metal-organoazufrado, destaca un punto que siempre genera interés: si la interacción se da a través del sistema aromático o directamente a través del azufre. En el ámbito de las reacciones HDS ya hemos mencionado la propuesta de la adsorción paralela de los alquildibenzotiofenos en la superficie de Ni-Mo, a través de los electrones  $\pi$  del sistema aromático [18]. También hemos mencionado que existen complejos de DBT o de 4,6-DMDBT que pueden presentar uno u otro tipo de interacción. Finalmente, como un detalle particular de la interacción metal-organoazufrado, queremos apuntar una característica de los compuestos de inserción del párrafo anterior. En ellos el dibenzotiofeno y varios de sus derivados metilados forman un cierto ángulo con respecto al metal (entre  $41.5$  y  $53.2^\circ$ ), sin olvidar que el enlace metal-carbono le da una rotación extra a las moléculas. Para mayor detalle puede consultarse [24].

## 1.6. Características químicas de $CH_3Hg^+$

Es conocida la afinidad de derivados del mercurio por compuestos azufrados, principalmente tioles, ditiolos, tioeteres y ditionoeteres y de ahí nuestro interés por el estudio de la interacción de metilmercurio con un compuesto azufrado como el 4,6-DMDBT. Dos hechos ejemplifican el por qué los tioles son llamados mercaptanos (o captadores de mercurio):

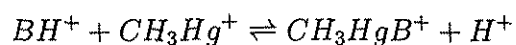
- En la naturaleza el principal mineral de mercurio es el cinabrio, es decir, sulfuro de mercurio (HgS) [25, 26].
- La afinidad entre  $\text{Hg}^{2+}$  y S es responsable de muchos de los efectos tóxicos del mercurio en los sistemas biológicos, usándose incluso otros compuestos con S (por ejemplo cisteína y glutatión) para revertir el efecto tóxico [27].

La química estructural del mercurio(II) está caracterizada por una tendencia hacia el número de coordinación 2. Sin embargo se dice que posee una acidez de Lewis residual o interacciones de enlace secundarias, que expanden frecuentemente su esfera de coordinación para tener mayores números de coordinación [29, 30].

Se ha encontrado que derivados de mercurio(II) como  $\text{HgX}_2$  con X= halógeno, ciano y carboxilato, resultan tener propiedades de aceptores de electrones frente a compuestos de tetraalquil estaño que son donadores  $\sigma$  [28]. En contraste, se menciona que los alquillos de mercurio homolépticos  $\text{HgR}_2$ , donde R= metil, etil, isopropil y ter-butil, presentan propiedades de donadores de electrones (referencia 47 en [28]). Esto está en acuerdo con la observación general de la disminución de estabilidad de los complejos de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  con ligantes donadores, comparada con la de los complejos correspondientes de Hg(II). Esto es, las constantes de formación de los complejos ligante- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  son menores a las de los complejos de Hg(II) [30], afirmándose entonces que  $\text{CH}_3^-$ , en  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , disminuye la afinidad de Hg por otras bases blandas (referencia 37 en [30]).

Cabe en este momento hacer una pequeña nota sobre los conceptos de dureza y blandura de ácidos y bases (ver p.344 en [27]). R.G. Pearson sugirió los términos 'duro' y 'blando' para describir la afinidad que un ligante dado tiene por una cierta clase de iones metálicos. Así, un ligante es blando si prefiere unirse a los iones blandos, o será duro si prefiere a los iones duros. En términos generales las especies duras serán pequeñas y ligeramente polarizables (como los iones de metales alcalinos, alcalino-térreos y los de transición más ligeros en estados de oxidación altos) y las blandas serán grandes y más polarizables (tal como los iones de metales de transición pesados y en estados de oxidación bajos). En el ámbito de la química esta clasificación general todavía suele usarse para explicar estabilidad de complejos, más aún con la nueva perspectiva que le ha dado la teoría de funcionales de la densidad (ver por ejemplo [31, 32]).

Así,  $\text{Hg}^{2+}$  es clasificado como un ácido blando que, con el ligante  $\text{CH}_3^-$ , disminuye tanto su 'blandura' como la estabilidad de sus complejos con ligantes donadores. Sin embargo y no obstante lo anterior, a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  se le considera un ácido suficientemente blando que de hecho se puede emplear para determinar la dureza o blandura de una base (p.346, [27]). Por ejemplo, en la reacción



si B es una base dura la reacción tenderá hacia la izquierda ( $H^+$  es un ácido duro) y si es blanda, hacia la derecha.

## 1.7. Interacción entre 4,6-DMDBT y $CH_3Hg^+$

Ya que pretendemos que nuestro estudio apunte hacia una técnica no catalítica de remoción de compuestos organoazufrados, nos hemos planteado explorar la interacción entre 4,6-DMDBT y  $CH_3Hg^+$ . A lo largo de esta introducción hemos mostrado que 4,6-DMDBT es capaz de formar complejos metálicos  $\eta^1$  a través de su azufre [24]. También mostramos que  $CH_3Hg^+$  es una especie ácida capaz de recibir electrones, sobre todo de parte de compuestos azufrados.

Hasta donde sabemos no hay trabajos experimentales publicados sobre este sistema en particular, por lo cual consideramos al aducto 4,6-DMDBT- $CH_3Hg^+$  como un modelo de interacción que buscamos se ajuste a las siguientes características:

- Formación de un aducto estable entre 4,6-DMDBT y  $CH_3Hg^+$  para poder retener a 4,6-DMDBT.
- Labilidad del aducto para que en condiciones ligeras, por ejemplo cambiando el disolvente, 4,6-DMDBT pueda ser liberado una vez que es separado de una mezcla.

Hemos mencionado anteriormente que el azufre en 4,6-DMDBT es un *donador* débil de carga, esto debido a la influencia del sistema aromático  $\pi$ . Para estudiar su interacción con un *aceptor* de carga, hemos empleado a la especie deficiente en electrones  $CH_3Hg^+$ , muy afin al azufre a través del mercurio. Sin embargo  $CH_3Hg^+$  presenta propiedades donadoras debidas al grupo metilo. En conjunto en este estudio buscamos que la combinación del débil carácter donador del azufre de 4,6-DMDBT, las propiedades aceptor-donador de  $CH_3Hg^+$  y la afinidad Hg-S, dieran lugar a una débil transferencia de carga  $S \rightarrow Hg$  y por lo tanto un enlace lábil en la formación del aducto.



## Capítulo 2

### Metodología

Para estudiar la interacción entre las especies 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  realizamos cálculos cuánticos tanto para cada especie como para el aducto formado por ambas.

En particular al aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  lo estudiamos como un estado singulete en el nivel de aproximación Hartree-Fock restringido (RHF), que es de bajo costo computacional y facilidad de convergencia. Cuando fue necesario realizar cálculos para especies con espines desapareados utilizamos el nivel de aproximación de Hartree-Fock no restringido, UHF.

La estrategia de este estudio siguió las siguientes etapas:

- Estudio de 4,6-DMDBT.
- Estudio de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .
- Interacción entre 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

#### 2.1. Estudio de 4,6-DMDBT y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

##### 2.1.1. Optimización de geometría para 4,6-DMDBT.

En esta primera etapa realizamos la optimización de geometría, completa y usando la simetría puntual, de tres conformeros de los metilos de 4,6-DMDBT (fig. 2.1), las que en un inicio nos parecieron más estables. La aproximación de cálculo fue Hartree-Fock restringida (RHF), con funciones base 6-31G [35], tanto polarizadas (en S y C) como difusas (en H) para incluir una mejor descripción de la densidad electrónica. La comparación de las energías obtenidas para estas tres configuraciones, así como con la estructura de rayos X experimental, nos permitió decidir cual de ellas usar como modelo subsecuente.

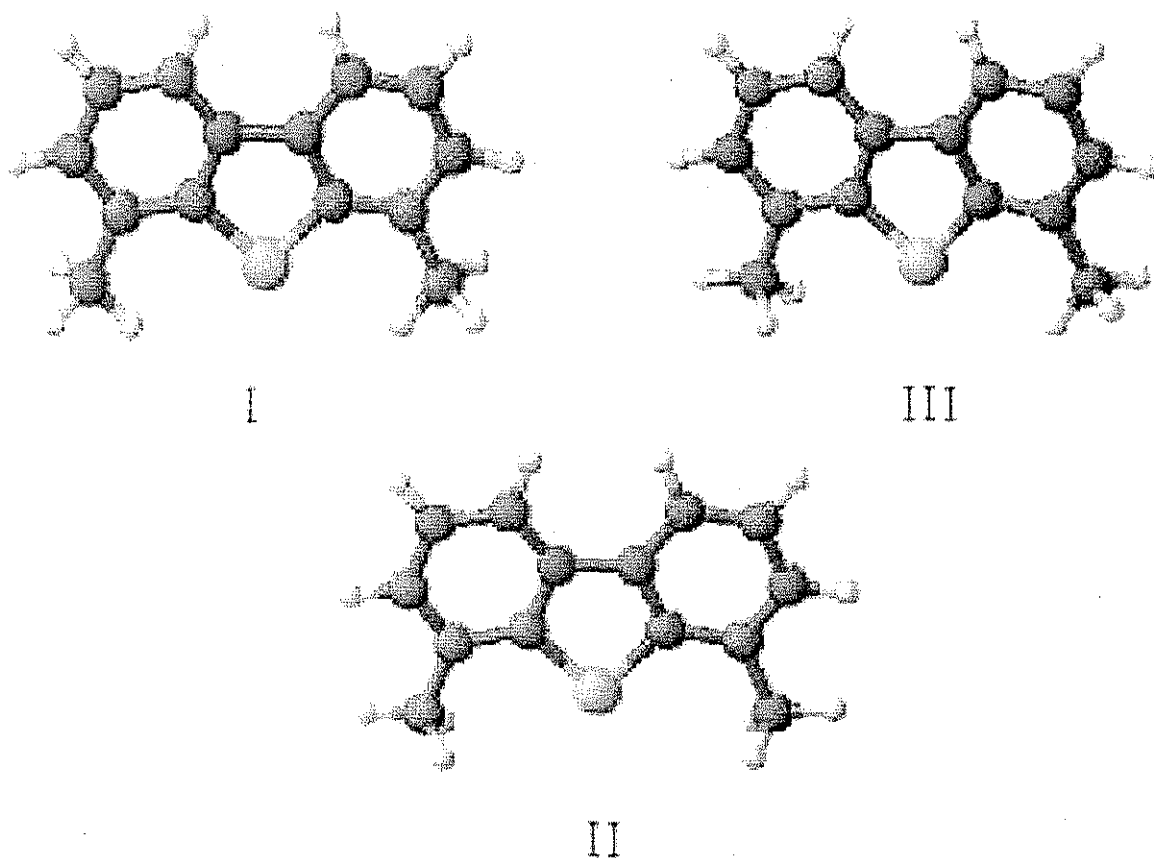


Figura. 2.1: Tres isómeros conformacionales del 4,6-DMDBT

### 2.1.2. Optimización de geometría para $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ en la simetría $\text{C}_{3v}$

Realizamos la optimización de geometría completa de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Debido a la inclusión de un metal pesado en el modelo usamos el nivel de aproximación RHF-potenciales de core efectivo (ECP), con funciones base adecuadas para describir únicamente los electrones que la aproximación considera de valencia; esto es, en el mercurio neutro los electrones  $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$  y en el C, los electrones  $2s$  y  $2p$ . Para Hg y C los electrones internos se representaron mediante los potenciales efectivos de Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari (SBKJC) [36]. Sus autores los denominan compactos debido a que son representados analíticamente por expansiones gaussianas pequeñas, aprovechando así las capacidades de los programas de cómputo diseñados para trabajar óptimamente con dichas funciones. En el caso de Hg el potencial efectivo considera efectos relativistas y usamos, para sus electrones de valencia, la base contraída  $(8s, 8p, 5d) \rightarrow [4s, 4p, 3d]$  generada por los autores del potencial efectivo. Para hidrógeno se utilizó la base 6-31G ya mencionada, sin función difusa, para simplificar el cálculo.

### 2.1.3. Reactividad de los fragmentos a partir de la función de Fukui condensada.

Con el objetivo de caracterizar probables sitios reactivos en las moléculas estudiadas, realizamos la comparación de la distribución de las poblaciones electrónicas, en las formas catiónica, aniónica y neutra de los fragmentos, adecuadas para estudiar la formación del aducto. A este tipo de comparación se le denomina función de Fukui condensada [31].

La función de Fukui tienen sus orígenes en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Definida como la derivada parcial de la densidad electrónica con respecto al número de electrones, a potencial externo constante,

$$f = \left( \frac{\partial \rho}{\partial N_A} \right)_v$$

( $\rho$ =densidad electrónica,  $N_A$ =número total de electrones en la molécula A y  $v$ =potencial externo debido a los núcleos) es posible definirla como una función condensada para cada sitio atómico de una molécula

$$f_{Ak} = \left( \frac{\partial q_{Ak}}{\partial N_A} \right)_v$$

( $q_{Ak}$  = carga del k-ésimo átomo de la molécula A) (ver referencia 6 en [31]).

Su aplicación como aproximación de diferencias finitas por la izquierda, como

$$f_{Ak}^- \approx q_{Ak}(N_A) - q_{Ak}(N_A - 1)$$

o la aproximación por la derecha, como

$$f_{Ak}^+ \approx q_{Ak}(N_A + 1) - q_{Ak}(N_A)$$

ha sido útil para dar información sobre la blandura local en una molécula, hablando en términos de la clasificación de ácidos y bases, duros y blandos que mencionamos en la introducción. La relación entre la función de Fukui condensada y la blandura condensada local está dada por

$$s_{Ak}^+ = S_A f_{Ak}^+$$

y

$$s_{Ak}^- = S_A f_{Ak}^-$$

donde  $S_A$  es la blandura global de la molécula A [37]. Decimos entonces que las regiones atómicas de la molécula donde la función de Fukui es mayor (más negativa), son químicamente más blandas que las regiones donde la función es menor (menos negativa) [32].

En la aplicación de estas funciones los sistemas con  $N_A+1$  y  $N_A-1$  electrones son calculados con las geometrías del estado basal del sistema de  $N_A$  electrones (satisfaciendo así la condición de potencial externo constante debido a los núcleos) y las cargas  $q_{Ak}$  son determinadas usando un análisis de población, tal como el de Mulliken o el de Löwdin. La función  $f_{Ak}^+$  se aplica para evaluar la blandura de una molécula susceptible de un ataque nucleofílico y la función  $f_{Ak}^-$  para la blandura de la molécula correspondiente a un ataque electrofílico [37].

## 2.2. Interacción de 4,6-DMDBT con el monocatión de metil mercurio.

### 2.2.1. Formación del aducto.

Para esta etapa del estudio realizamos cálculos Hartree-Fock para sistemas de capa cerrada (RHF). Para describir la función de onda del sistema usamos la base 6-31G para H, C y S [35]. Para C y S, así como para Hg, los electrones internos (en oposición a los de valencia) los describimos mediante los potenciales compactos efectivos SBKJC [36]. Para los electrones de valencia de Hg usamos la base que acompaña a los potenciales efectivos.

El conjunto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  presenta un plano de simetría que pasa por el eje de enlace Hg-S, por lo cual sus orbitales moleculares pertenecen a las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría  $C_s$ .

Analizamos la formación del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a través del estudio del acercamiento de los fragmentos respectivos, en sus estructuras obtenidas previamente. En la figura 2.2 se muestra la numeración usada para cada átomo y es importante notar que, en cuanto al 4,6-DMDBT, no corresponde con la notación de la IUPAC.

Como primer paso de la estrategia de estudio buscamos un mínimo de energía para la interacción de los fragmentos en el plano formado por los anillos del 4,6-DMDBT. Para ello obtuvimos la energía total del sistema 4,6-DMDBT +  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , como función de la distancia entre el carbono de metil mercurio, y el punto medio (x) entre la línea C7-C8 de 4,6-DMDBT. Esta distancia ( $d(x\text{-C28})$ ) se muestra en la figura 2.3. Para cada distancia fija y usando la simetría de la molécula, optimizamos la geometría de tal forma que las únicas coordenadas cartesianas que variaron fueron, en el 4,6-DMDBT, las del azufre y de los metilos, y en  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  las coordenadas del mercurio y los hidrógenos. A excepción de estos átomos el resto permaneció fijo (ver figura 2.3).

A continuación repetimos los mismos cálculos  $E_{total}$  vs  $d(x\text{-C28})$ , modificando ahora

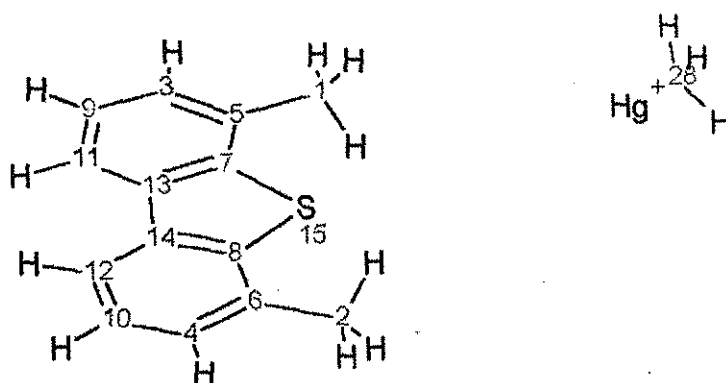


Figura. 2.2: Numeración de los átomos en 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

el ángulo entre el vector que va de  $x$  al C28 de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y el plano de los anillos del 4,6-DMDBT (figura 2.3). Las optimizaciones también fueron parciales dejando libres los mismos átomos de la optimización a ángulo cero. El objetivo fue nuevamente obtener un aducto que presentara un mínimo de energía después de sucesivas optimizaciones, siguiendo el esquema de variación de la distancia  $d(x-\text{C28})$ , fija en cada optimización, y a un ángulo definido.

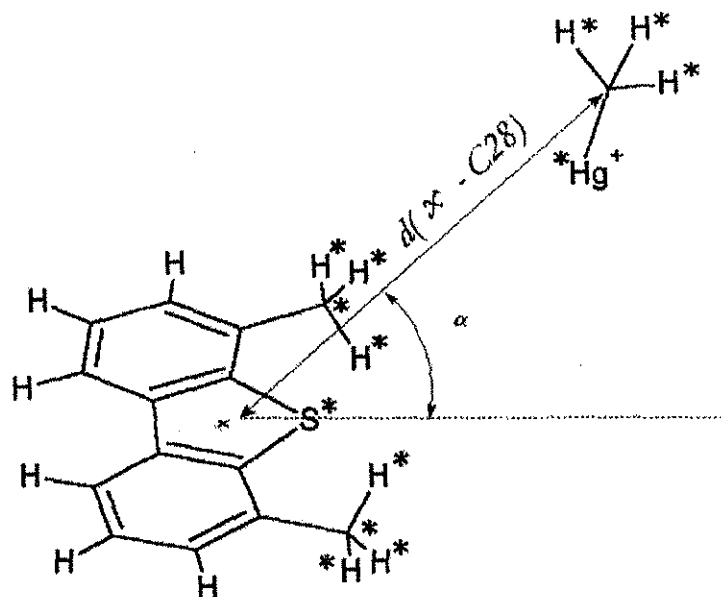


Figura. 2.3: Distancia y ángulo de interacción que se variaron. Además de los metilos en 4,6-DMDBT y los hidrógenos de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , los únicos átomos no fijos fueron S y Hg. El símbolo \* señala a los átomos cuyas coordenadas cartesianas fueron optimizadas.

Finalmente realizamos una optimización de geometría, con simetría y sin restricciones en las coordenadas cartesianas atómicas, tomando como punto de partida la geometría del aducto que resultó de mínima energía después de variar los parámetros  $d(x-\text{C28})$  y  $\alpha$ . Esto

nos permitió obtener una estructura a partir de la cual hacer un análisis del enlace químico, resultado de la interacción entre 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

### 2.2.2. Análisis de la población electrónica de Mulliken y Löwdin, orden de enlace y análisis de los orbitales moleculares.

Siguiendo a S.M. Bachrach en su revisión "Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics"[38], consideraremos que al resolver la ecuación de Schrodinger para un sistema químico (inherentemente multielectrónico), la función de onda del sistema  $\Psi$  es considerada un determinante de Slater de orbitales moleculares  $\Phi_i$ . Esto en el caso monodeterminantal, que es el tipo de cálculos que realizamos en este trabajo. Los orbitales moleculares son combinaciones lineales de orbitales  $\chi_r$  usualmente centrados en átomos. Es decir, asumimos que la descripción de la molécula consiste en la combinación de orbitales atómicos y estos a su vez son usualmente expresados como combinaciones lineales de funciones gaussianas (las funciones de base) centradas en los átomos. En principio toda la información química de una molécula está contenida en la función de onda que la describe. No obstante, aunque el cuadrado de la función de onda, la densidad electrónica ( $\rho$ ), le da una interpretación física, la función de onda no ofrece directamente las nociones químicas clásicas de carga formal y orden de enlace. Recordando que la información de la función de onda se extrae mediante operadores, el hecho de que no exista un 'operador de carga atómica' hace que justamente cualquier definición de carga atómica sea arbitraria.

Las aproximaciones que han definido a una carga atómica son llamadas análisis de población y dos de sus alternativas se basan, o en los orbitales atómicos o en el espacio físico que rodea a un átomo. Las características generales de estos dos métodos son las siguientes:

- Método basado en los orbitales. Distribución de los electrones entre los átomos de una molécula, basándose en la ocupación de los orbitales atómicos. El conjunto de las funciones atómicas se divide considerando del sitio donde están centradas.
- Método basado en el espacio. El espacio físico de la molécula se subdivide en regiones que definen el volumen ocupado por cada átomo en la molécula. Todos los electrones que se encuentren en ese volumen son asignados a ese átomo. Aunque uno simplemente integra  $\rho$  para cierto espacio que rodea al átomo, el problema es definir la extensión de ese espacio.

En cuanto al método basado en los orbitales, debemos decir que es particularmente peligroso comparar sus valores cuando provienen de funciones de base distintas y por eso estos análisis deben ser usados apropiadamente para poder ser útiles interpretativamente [43].

En este trabajo utilizamos dos análisis de población basados en los orbitales, el de Mulliken y el de Löwdin. Seijo y Pueyo [44] mencionan que el método de Mulliken ha sido, a pesar de sus limitaciones, la herramienta universal para deducir cargas atómicas y para discutir las características enlazantes y la polaridad de los orbitales moleculares. Sin embargo (y paradójicamente), hacen notar que la disponibilidad de funciones de onda de alta calidad ha hecho más patentes las dificultades del método de Mulliken y ha dado lugar a una notable variedad de modificaciones, aunque puede decirse que ninguna de ellas elimina por completo los problemas del método original. Vemos el método en sí.

### Análisis de población de Mulliken (APM)

El método de Mulliken (seguiremos la exposición de [44]) está basado en dos ideas:  
 a) partición de la población electrónica en contribuciones atómicas y de traslape.  
 b) división de la población de traslape entre los átomos A y B ( $N(AB)$ ) en dos partes iguales y asignación de cada parte a cada átomo.

En una molécula poliatómica, si el OM  $\phi_i$  contiene  $m_k$  funciones de base  $\chi_p(k)$ , centradas en el átomo  $k$  y está ocupado por  $N_i$  electrones, podemos escribir:

$$\phi_i = \sum_k \sum_p^{m_k} C_{pi}(k) \chi_p(k)$$

(donde  $C_{pi}(k)$  son los coeficientes  $p$ -ésimos del orbital molecular  $\phi_i$ ) y se define

$$n_i(A) = N_i \sum_p^{m_A} \sum_q^{m_A} C_{pi}(A) C_{qi}(A) \langle \chi_p(A) | \chi_q(A) \rangle$$

como la *población atómica neta* del átomo A en el orbital  $\phi_i$ .  $N_i$  es la ocupación del orbital molecular  $\phi_i$ . La *población de traslape* entre los átomos A y B en el orbital  $\phi_i$  se define como

$$n_i(AB) = 2N_i \sum_p^{m_A} \sum_r^{m_B} C_{pi}(A) C_{ri}(B) \langle \chi_p(A) | \chi_r(B) \rangle$$

quedando

$$N_i(A) = n_i(A) + \frac{1}{2} \sum_B n_i(AB)$$

que es la *población atómica total* del átomo A en el orbital  $\phi_i$ .

En esta última ecuación pueden distinguirse las dos ideas básicas de este método. Por una parte  $n_i(A)$  representa a la contribución atómica de A y  $n_i(AB)$  a la contribución del traslape entre A y B. Por otra parte la población atómica total de A (en este caso para el orbital  $\phi_i$ ) se obtiene sumando, lo que corresponde a la contribución atómica de A ( $n_i(A)$ ), más la mitad

de la población de cada uno de los traslapes de A con B, donde B es cada uno de los átomos a los cuales está enlazado A.

Si consideramos todos los orbitales moleculares:

$$n(A) = \sum_i n_i(A)$$

$$n(AB) = \sum_i n_i(AB)$$

$$N(A) = \sum_i N_i(A)$$

por lo tanto, la población atómica total en A ( $N(A)$ ) será

$$N(A) = n(A) + \frac{1}{2} \sum_B n(AB)$$

La carga puntual, deducida del APM, en el centro A es:

$$q(A) = Z(A) - N(A)$$

donde  $Z(A)$  es el número atómico de A.

La principal limitación del APM se encuentra en el reparto de la densidad de traslape en dos partes iguales. Si por ejemplo, usamos las cargas deducidas del APM para calcular el momento dipolar de una molécula diatómica, éste es incorrecto a menos que la densidad de traslape sea simétrica con respecto al punto medio del vector que une los dos núcleos. Si la distribución  $\chi_p(A)\chi_q(A)$  tiene su máximo más cerca de un átomo distinto a A, como en el caso de funciones difusas 4s y 4p de los iones de transición 3d, es incorrecto que el APM asocie toda la densidad de las funciones  $\chi_p(A)$  al centro A.

Se ha señalado también (referencia 14 en [44]), que la población de traslape de un OM puede ser negativa, lo cual podría dar como resultado una población atómica nula. Seijo [44] comenta que esa situación es concebible en un enlace dativo en el que un par electrónico, asignado en el APM al átomo donador, tenga una contribución importante en la ocupación del orbital vacío del aceptor.

### Orden de enlace.

La población de traslape de Mulliken puede ser un parámetro útil pues refleja la acumulación de carga electrónica en la región de enlace, e incluso puede ser correlacionada con la fuerza de diferentes enlaces químicos. Sin embargo, no es un índice de la multiplicidad del enlace en el sentido químico que tiene un orden de enlace. No da valores de uno, dos o tres

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



correspondientes a un enlace simple, doble o triple, respectivamente [45].

En términos de la matriz de densidad  $\mathbf{P}$ , definidos sus elementos como

$$P_{rs} = \sum_i N_i C_{pi} C_{qi}$$

Mayer [45] ha definido, dentro de la línea del APM, el orden de enlace entre dos átomos A y B en una molécula de capa cerrada:

$$B_{AB} = \sum_{p(A)} \sum_{q(B)} (PS)_{p(A)q(B)} (PS)_{q(B)p(A)}$$

donde  $S_{pq} = \langle \chi_p(A) | \chi_q(A) \rangle$

Como indica Mayer, aunque este orden de enlace no es estrictamente un valor entero y presenta cierta dependencia de las funciones de base, sí suele acercarse a los correspondientes valores clásicos. Si las mismas funciones de base son usadas, los cambios en el orden de enlace reflejan bien los cambios en las fuerzas de enlace de enlaces similares. El orden de enlace que hemos definido es usualmente positivo (aunque no necesariamente) (ver referencia 16 en [45]), lo cual implica que para átomos no enlazados químicamente, un valor positivo del orden de enlace no excluye el carácter antienlazante.

### Análisis de población de Löwdin (APL).

A veces en el APM se obtienen poblaciones negativas. Como veremos, para corregir esto se realiza una transformación de todos los orbitales atómicos a una base ortogonal. Dicha transformación no es única y la más común ha sido la transformación simétrica de Löwdin (ver referencias 11 y 12 en [38]), que da lugar al análisis de población de Löwdin (APL).

El primer paso para definir el APL consiste en transformar los orbitales atómicos  $\chi_p$  en un conjunto ortogonal, via una ortogonalización simétrica:

$$\chi_\mu = \sum_p S_{\mu p}^{-\frac{1}{2}} \chi_p$$

Los coeficientes de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares son transformados así:

$$c_{i\mu} = \sum_p S_{\mu p}^{\frac{1}{2}} \chi_p$$

Con la nueva base ortogonal la suma total de electrones se vuelve

$$N = \sum_i \sum_\mu N_i C_{i\mu}^2$$

donde  $N$  es el número total de electrones en la molécula. Esta ecuación no tiene términos cruzados (traslape de orbitales atómicos). La población atómica total se obtiene haciendo la suma anterior sólo para los orbitales centrados en un átomo específico. Como todos los coeficientes son cuadrados sólo se obtienen valores positivos.

Entre las desventajas y ventajas del APL puede decirse que no resuelve la arbitrariedad del APM pero es mucho menos sensible a cambios en las funciones de base [38].

En este trabajo usamos los análisis de población de Mulliken y Löwdin, junto con el análisis de los orbitales moleculares, para hacer algunas observaciones de carácter químico sobre el sistema de estudio. Estas observaciones ponen énfasis en las interacciones atómicas que nos parecen relevantes para el modelado de un sistema selectivo para la extracción de 4,6-DMDBT, tal como planteamos en la introducción.

### 2.2.3. Efecto de un medio continuo en el aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

Para esta parte en particular recomendamos la revisión de Cramer y Truhlar sobre los modelos de solvatación continua [39], además de otras referencias que irán apareciendo.

Una estrategia de cálculo para determinar el efecto del agua en las propiedades moleculares de un soluto, consiste en añadir al cálculo del soluto moléculas individuales de agua, hasta que los valores de las propiedades no cambien. Sin embargo, debido a los efectos complejos de las muchas configuraciones posibles del agua y el hecho de que se necesitarán muchas moléculas de agua, esta aproximación no es práctica. También se ha dicho [40] que la inclusión explícita de moléculas de disolvente da información demasiado detallada, comparada con la baja especificidad y baja direccionalidad que tiene la interacción soluto-disolvente.

Como una alternativa a la descripción microscópica del disolvente han surgido los métodos de solvatación continua. Estos representan una descripción macroscópica del disolvente a través de propiedades como la constante dieléctrica, coeficientes de expansión térmica, densidad, tensión superficial, etc. [40] en los que básicamente hay dos características importantes que definir: la cavidad del soluto y la descripción de las interacciones soluto-disolvente [41]. La primera se define como la porción del espacio en la cual las moléculas del disolvente no se encuentran (encontrándose por lo tanto el soluto). La descripción de las interacciones soluto-disolvente, cuando se trata de un método de mecánica cuántica, se añaden como una perturbación al hamiltoniano del soluto aislado. La perturbación es llamada campo reactivo del disolvente, debido a la polarización dieléctrica inducida en la superficie de la cavidad por la presencia del soluto. Después de añadir la perturbación al hamiltoniano y obtener una nueva función de onda para el soluto, el hamiltoniano perturbado se usa como un nuevo hamiltoniano no perturbado, continuando el proceso autoconsistente hasta minimizar la ener-

gía de interacción soluto-disolvente [40].

En específico, en el método del Medio Continuo Polarizable (Polarizable Continuum Model, PCM) [40], la cavidad del soluto se construye con esferas centradas en cada átomo y de radio 1.2 veces el radio de Van der Waals. Además de las esferas atómicas otras esferas son añadidas para subdividir la superficie de la cavidad en pequeños mosaicos. La perturbación que representa la interacción soluto-disolvente está expresada como una suma finita de cargas puntuales situadas en medio de cada mosaico.

En resumen, las ventajas de un modelo continuo son [42]:

- El soluto recibe toda la atención, siendo posible utilizar en él los niveles más altos de cálculos cuánticos e introduciendo los efectos del disolvente como perturbaciones tratadas al mismo nivel de precisión.
- El gran número de arreglos de las moléculas de disolvente alrededor del soluto, es promediado usando características macroscópicas del disolvente.

Ciertamente una desventaja del modelo consiste en la falta de estructura del disolvente polarizable. No obstante, se ha encontrado que la descripción continua reproduce bien energías de equilibrio y barreras de reacción en solución, siendo necesario añadir moléculas de disolvente en la primera esfera de solvatación (como una forma de añadir estructura), cuando, por ejemplo, las moléculas del disolvente están directamente involucradas en una reacción química [42].

Bajo las consideraciones anteriores usamos el método PCM buscando modificar las propiedades moleculares que el aducto presenta en el vacío y en la geometría de menor energía. Esto a manera de exploración y usando las propiedades eléctricas que representan a aquellas de disolventes de distintas polaridades, en específico n-heptano,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, DMSO y  $\text{H}_2\text{O}$ . Para la aplicabilidad de este amplio intervalo de disolventes consideraremos que sus moléculas no están directamente involucradas en la formación del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Además, aunque 4,6-DMDBT es menos soluble que dibenzotiofeno, tomamos como referencia que DBT es soluble en agua y cloroformo, y muy soluble en etanol y benceno[50].

## Capítulo 3

### Resultados.

#### 3.1. Estudio de las moléculas 4,6-DMDBT y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

En esta sección describimos los resultados del estudio de la estructura electrónica de las moléculas 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  en dos aspectos:

- Las estructuras óptimas de las moléculas  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT, incluyendo para esta última una comparación de tres distintas conformaciones de los metilos.
- La localización de los posibles sitios reactivos en las moléculas 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  mediante el estudio de las diferencias de población electrónica (función de Fukui condensada [31]).

##### 3.1.1. Optimización de geometría para cada fragmento.

La optimización completa de geometría del 4,6-DMDBT, en tres distintas conformaciones de los metilos (fig. 2.1), nos permitió obtener una estructura óptima cercana a la experimental, usando el nivel de aproximación Hartree-Fock de capa cerrada.

El análisis de la estructura de rayos X de 4,6-DMDBT sintético puro [34] muestra que la conformación de los metilos más estable en fase cristalina, corresponde a la estructura II de la figura 2.1 (dos de los hidrógenos de cada metilo están encontrados). Dicha estructura corresponde con el conformero para el cual obtuvimos la menor energía total (tabla 3.1). En oposición, la conformación de mayor energía resultó ser aquella en la que sólo uno de los hidrógenos de cada metilo están encontrados (estructura I). Aún cuando la conformación III dió una energía similar a II (mayor por 0.002ua o 0.05eV), fue esta última la que usamos para el estudio de su interacción con el catión metil mercurio.

Considerando que nuestro estudio es exploratorio nuestra elección favorece la conformación de la estructura cristalina. Estamos conscientes de que en solución otros conformeros pueden ser importantes, por ejemplo el III, cuya diferencia de energía total con respecto a II,

no supera la precisión de nuestro método ( $\sim 0.04$  ua en el mejor de los casos [46]).

Tabla. 3.1: Energías totales de los tres isómeros de 4,6-DMDBT

Configuración (Simetría)	Et (ua)
I ( $C_{2v}$ )	-934.688
II ( $C_{2v}$ )	-934.692
III ( $C_1$ )	-934.690

Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 muestran las distancias de enlace encontradas para cada una de las configuraciones de 4,6-DMDBT estudiadas. Para nuestro método de cálculo el mejor promedio de error absoluto, en distancias de enlace, es de  $\sim 0.02$ - $0.04$  ua (p.201, [43]). Por ello, nos parece que las distancias C-C, de los anillos bencénicos de 4,6-DMDBT, son tan parecidas entre sí como podría esperarse para un benceno aromático. Con las reservas de la precisión de nuestras distancias de enlace, nos llama la atención la diferencia entre los dos enlaces S-C de la estructura III (1.760 y 1.765 Å). Si bien esta asimetría es claramente debida a la configuración asimétrica de los metilos, el hecho de haber obtenido una energía total para la configuración III, muy cercana a la de la configuración más estable II, nos induce la siguiente pregunta: ¿Tendrá relevancia la estructura III, con sus enlaces C-S 'largo' y 'corto', en el mecanismo de reacción HDS? Un poco en el sentido de la relación estructura-actividad, Meille y coautores [34] comentan que la relevancia del ángulo C7-S-C8, con respecto a la reactividad de 4,6-DMDBT, está sujeta a discusión. Sin concluir al respecto, comparan el valor de este ángulo en la estructura cristalina de rayos X ( $92.1^\circ$ ), con el valor calculado por ellos mismos mediante mecánica molecular (MM2,  $87.1^\circ$ ) o usando métodos semiempíricos (MNDO,  $88.6^\circ$ ). En nuestro cálculo el ángulo correspondiente encontrado es de  $91.1^\circ$ , es decir, muy similar al de la estructura experimental y por lo tanto mejora los cálculos más sencillos citados por Meille.

Para la optimización de geometría de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , en la simetría  $C_{3v}$ , usamos también la aproximación de Hartree-Fock RHF, con potenciales efectivos SBKJC para C y Hg, tal como se describió en el capítulo 2. Dicha optimización produjo las distancias de enlace que se muestran en la tabla 3.2.

Tabla. 3.2: Distancias de enlace para  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  optimizado (Å)

d C-Hg	d C-H	d H...H	d Hg...H
2.239	1.076	1.816	2.695

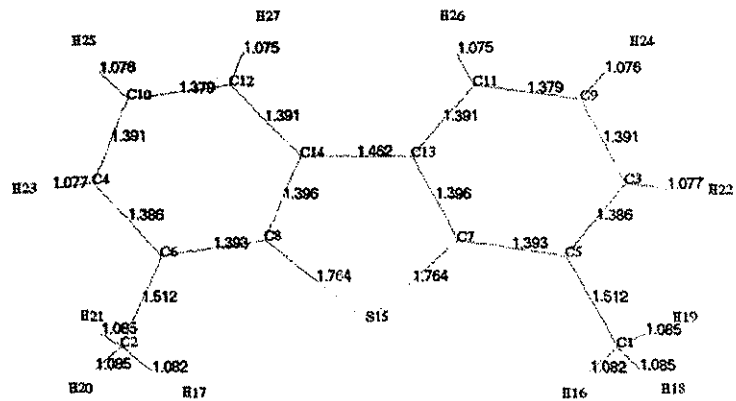


Figura. 3.1: Isómero conformacional I del 4,6-DMDBT (distancias en Å )

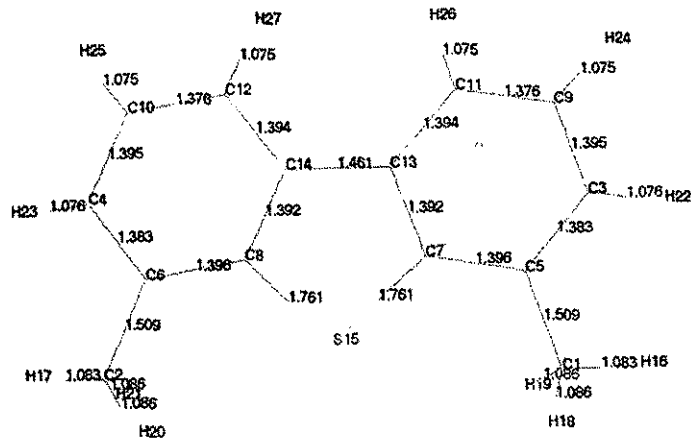


Figura. 3.2: Isómero conformacional II del 4,6-DMDBT (distancias en Å )

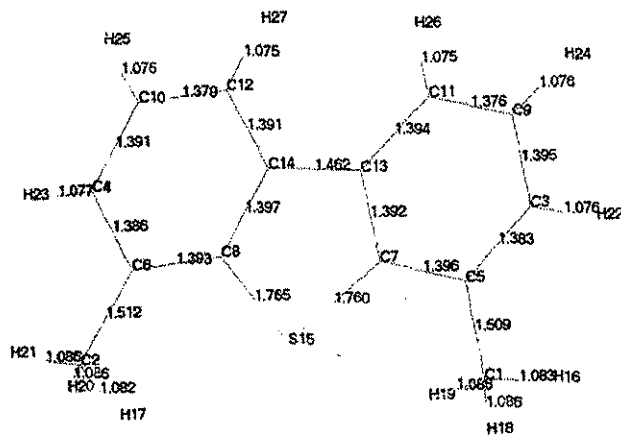


Figura. 3.3: Isómeros conformacional III del 4,6-DMDBT (distancias en Å )

### 3.1.2. La reactividad de los fragmentos a través de la función de Fukui condensada.

Con el fin de obtener una indicación de las tendencias reactivas de los átomos de la molécula 4,6-DMDBT, usamos las cargas atómicas de Mulliken y Löwdin para comparar la molécula neutra con sus respectivos monocatión y monoanión. La diferencia de cargas atómicas para el catión se tomó como  $f^- = q(N) - q(N - 1)$ , o para el anión como  $f^+ = q(N + 1) - q(N)$ , en donde  $q$  es la carga por átomo y  $N$  es el número de electrones en la molécula neutra. Las especies  $N+1$  y  $N-1$  las calculamos con la misma geometría de la especie neutra para asegurar la condición de potencial externo constante en la definición de la función de Fukui.

Como explicamos en el capítulo 2 un valor más negativo en cualquiera de estas diferencias indica una mayor blandura del sitio atómico. Como se puede ver en la tabla 3.3, tanto la comparación entre el catión y la especie neutra, como la del anión y la especie neutra, indican que el azufre es la región atómica con mayor blandura. Las diferencias con el catión, son mayores que las diferencias con el anión, lo cual nos indica que el azufre en 4,6-DMDBT resulta más susceptible a un ataque electrofílico por un aceptor blando. Así, cuando en la molécula 4,6-DMDBT hay un proceso de transferencia de carga, concluimos que el átomo de azufre es un sitio donador favorecido ante un aceptor blando.

Tabla. 3.3: Análisis de Fukui para 4,6-DMDBT. Comparación especie neutra-catión ( $f^-$ ) y anión-especie neutra ( $f^+$ ). Se presentan sólo los átomos no equivalentes por simetría.

Átomo	$f^- = q(N) - q(N - 1)$		$f^+ = q(N + 1) - q(N)$	
	Mulliken	Löwdin	Mulliken	Löwdin
C1	0.02	0.00	0.01	0.00
C3	-0.01	-0.02	-0.05	-0.09
C5	-0.05	-0.04	-0.01	-0.03
C7	0.10	0.02	-0.01	-0.02
C9	-0.03	-0.07	0.01	-0.01
C11	-0.03	-0.03	-0.03	-0.05
C13	-0.04	-0.03	-0.04	-0.08
<b>S15</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.43</b>	<b>-0.15</b>	<b>-0.10</b>
H16	-0.05	-0.03	-0.04	-0.02
H18	-0.02	-0.01	-0.03	-0.02
H20	-0.02	-0.01	-0.03	-0.02
H22	-0.05	-0.03	-0.08	-0.04
H24	-0.06	-0.03	-0.07	-0.03
H26	-0.05	-0.02	-0.06	-0.03

Para  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  realizamos un análisis de la función de Fukui condensada similar al de 4,6-DMDBT. En este caso nuestro modelo de fragmento reactivo, el catión  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , fue la especie con  $N$  electrones. Por ello comparamos a la especie neutra  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , con  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , a través de la función  $f^+$ . Y a través de la función  $f^-$  comparamos a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  con el catión divalente  $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$  (tabla 3.4). Según los resultados, la función  $f^-$  destaca al mercurio de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  como un centro susceptible a un ataque electrofílico, por un aceptor de carga blando. Esto concuerda con los resultados de Gardner y Kochi [28], que señalan como donadores de electrones a los alquilos de mercurio homolépticos  $\text{HgR}_2$  (donde  $R =$  metil, etil, isopropil y ter-butil). Sin embargo, las diferencias en las funciones  $f^-$  y  $f^+$ , que definen a un donador o a un aceptor respectivamente, son menores para mercurio que lo que lo son para azufre en 4,6-DMDBT (fig. 3.3). Esto nos dice que el carácter aceptor de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  es también importante, como podría esperarse en un catión metálico. De hecho, podemos decir que los valores de  $f^+$  de Hg, son más parecidos a los de la función  $f^-$  de azufre en 4,6-DMDBT, en contraste con la comparación de los valores de  $f^-$  de Hg y  $f^+$  de S. Tomada la función de Fukui como un parámetro indirecto de la blandura de un sitio atómico [37], podemos concluir que hay una blandura similar entre Hg de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (como aceptor de electrones) y S de 4,6-DMDBT (como donador de electrones). Según el principio de ácidos y bases duros y blandos, su blandura similar predice la formación de un complejo estable. Destaca también en la tabla 3.4 el C28 como sitio de transferencia electrónica, con preferencia a funcionar como aceptor en un ataque nucleofílico ( $f^+ > f^-$ ) por una base blanda.

Tabla. 3.4: Análisis the Fukui para  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Comparación  $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$ - $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ( $f_-$ ) y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ - $\text{CH}_3\text{Hg}$  ( $f_+$ ). Se presentan sólo los átomos no equivalentes por simetría.

Átomo	$f_- = q(N) - q(N - 1)$		$f_+ = q(N + 1) - q(N)$	
	Mulliken	Löwdin	Mulliken	Löwdin
C28	-0.01	-0.12	-0.12	-0.22
H29	-0.09	-0.05	-0.10	-0.05
Hg	<b>-0.71</b>	<b>-0.72</b>	<b>-0.59</b>	<b>-0.62</b>

### 3.2. Interacción de 4,6-DMDBT con $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

En esta sección expondremos los resultados obtenidos al estudiar la interacción de las estructuras óptimas de 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Este estudio se llevó a cabo examinando dos aspectos generales:

- La búsqueda de un aducto estable 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .
- El estudio del enlace mercurio-azufre en el aducto estable.



Para el estudio del enlace Hg-S en el aducto usamos las poblaciones electrónicas de Mulliken y Löwdin por átomo, así como el análisis de la participación y combinación de los orbitales moleculares involucrados.

### 3.2.1. Resultados obtenidos al variar distancias y ángulos en el acercamiento de $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ a 4,6-DMDBT.

Como se explicó en el capítulo 2, la primer etapa en el estudio de la interacción entre 4,6-DMDBT y el monocatión de metilmercurio, consistió en hacer variar la distancia entre estos dos fragmentos, a los ángulos de acercamiento 0, 30, 60 y 90°. En cada par distancia-ángulo realizamos una optimización parcial de la estructura, dejando que sólo se relajaran los átomos marcados en la figura 2.3. Para cada ángulo, al variar la distancia, obtuvimos una estructura estable (figura 3.4) cuyas energías mostramos en la tabla 3.5. La estructura más estable obtenida ( $E_{total} = -253.085$  ua) corresponde al ángulo y distancia x-C28 iniciales de 60° y 5.319Å, respectivamente. Cabe mencionar que un ángulo de interacción de 60° está en acuerdo con los ángulos que presentan 4,6-DMDBT y su compuestos metilados, en distintos complejos con metales [24].

En la figura 3.5 se muestra la superficie de energía total generada a partir de todos los ángulos y las distancias x-C28 probados. En esta figura también resaltamos los puntos que corresponden a los mínimos de energía para cada ángulo.

### 3.2.2. Estructura de mínima energía sin restricciones en la optimización.

A partir del mínimo absoluto para el conjunto de nuestros valores (x-C28,  $\alpha$ ), (estructura c) en 3.4) el siguiente paso consistió en realizar una optimización de geometría completa, sin restricciones en ningún átomo del aducto. El nuevo aducto, con una energía total de -253.090 ua y que identificaremos con el número romano IV, tiene la estructura mostrada en la figura 3.6.

Tabla. 3.5: Mínimos de energía para cada ángulo  $\alpha$  al variar la distancia x-C28.

Ángulo(°)	x-C28(Å)	Energía total(ua)
0	5.970	-253.065
30	5.721	-253.080
60	5.319	-253.085
90	4.655	-253.078

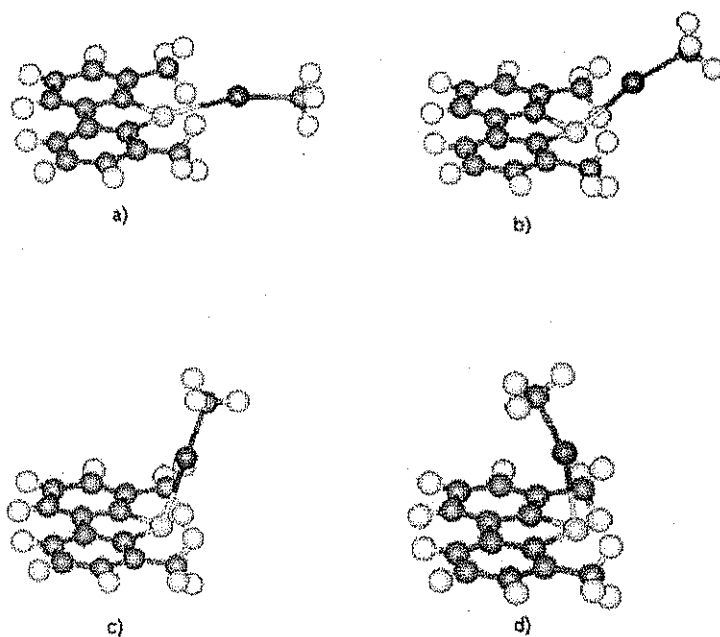


Figura. 3.4: Estructuras de menor energía en cada ángulo inicial  $\alpha$ , al variar la distancia x-C28. Ver tabla 3.5. a)  $0^\circ$  b)  $30^\circ$  c)  $60^\circ$  d)  $90^\circ$  Debido a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  la carga neta de cada estructura es  $1+$ .

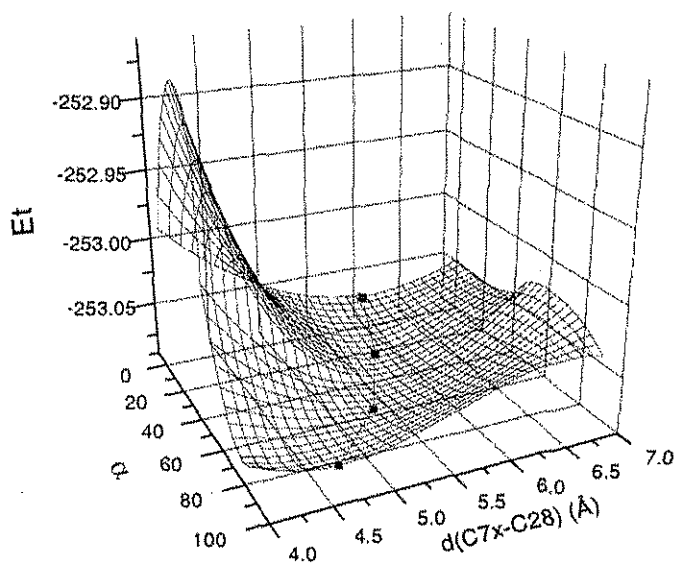


Figura. 3.5: Superficie de energía total en función de la distancia x-C28 y el ángulo  $\alpha$ . Se señalan los puntos de mínima energía para cada ángulo de acuerdo a la tabla 3.5.

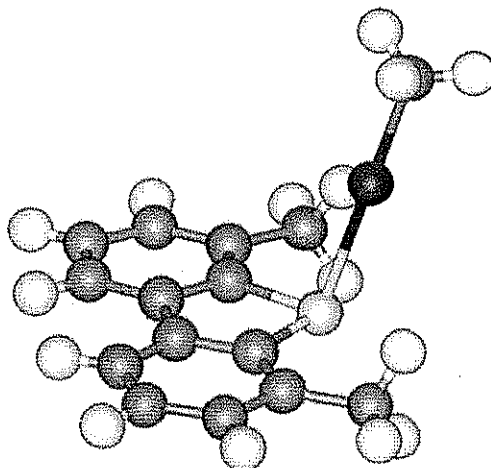


Figura. 3.6: Estructura de mínima energía (**IV**) después de la optimización completa. Debido a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  la carga neta del aducto es 1+.  $d(\text{Hg-S})=2.61^\circ$ ,  $\alpha=56.7^\circ$  y el ángulo entre el plano 4,6-DMDBT y Hg =  $46.4^\circ$ .

La energía de formación del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  resultó ser de 0.069 ua (181.66 kJ/mol), calculada como la diferencia entre la energía total de la estructura **IV** y la energía total del conjunto 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , cuando los fragmentos se encuentran a una separación Hg-S de 17.2Å (tabla 3.6). El conjunto en el que 4,6-DMDBT y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  se encuentran muy separados lo tomamos como aproximación a los fragmentos disociados. Esto por resultar más conveniente para la posterior identificación de los orbitales moleculares de los fragmentos, en su contribución a los del aducto **IV**. Para justificar esta aproximación comparamos, con los cálculos individuales de cada fragmento, las energías y los análisis de población del conjunto de fragmentos separados. En cuanto a la energía la diferencia resultó ser pequeña y de valor  $-3.696 \times 10^{-4}$  ua o -0.97 kJ/mol (ver tabla 3.7). En cuanto a los análisis de población no hubo diferencias sino hasta el tercer decimal en el peor de los casos.

La distancia de enlace Hg-S (2.61 Å) que obtuvimos para la estructura **IV** es semejante a las distancias Hg-S presentes en compuestos tales como  $\text{Hg}(\text{SMe})_2$ . Aunque esto puede ser un primer indicio de un enlace efectivo entre Hg y S en el aducto, el orden de enlace Hg-S (0.404) es pequeño comparado, por ejemplo, con 0.997 para S unido a C7 en el anillo, o 0.962 para Hg unido a C28 en  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . (De forma similar la longitud de enlace S-C7 (1.87 Å) es

Tabla. 3.6: Energía de formación del aducto como la diferencia entre la energía total de la estructura **IV** (**EIV**) y la energía total (**E1**) del aducto con los fragmentos muy separados (17.2Å entre Hg y S).

<b>EIV</b>	<b>E1</b>	<b>EIV-E1</b>
-253.090	-253.021	0.069 ua (181.660 kJ/mol)

Tabla. 3.7: Comparación entre la suma de las energías de los fragmentos y la energía del conjunto de los fragmentos cuando Hg y S se encuentran separados una distancia de 17.2Å.

4,6-DMDBT ( $E_D$ )	$\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ( $E_C$ )	$E_D + E_C = E1$	Aducto = E2	E2-E1
-159.7339928	-93.2867303	-253.0207231	-253.0210927	$-3.696 \times 10^{-4}$

menor que la de Hg-C28(2.14 Å) y ambas menores a la de Hg-S.)

### 3.2.3. Análisis de la formación del aducto, a través de las poblaciones electrónicas de Mulliken y Löwdin.

A continuación exploramos las características enlazantes del aducto, analizando las poblaciones electrónicas por átomo. Para ello comparamos las poblaciones electrónica de la estructura IV con las de los fragmentos del aducto separados, entre los átomos Hg y S, una distancia de 17.2 Å. La comparación de poblaciones reveló así una pérdida de 0.233 unidades de carga electrónica en azufre y una ganancia de 0.414 en mercurio, esto, para el análisis de población de Löwdin. Cabe notar que el correspondiente análisis de Mulliken no concuerda con lo anterior en cuanto a poblaciones por átomo. En la tabla 3.8 puede verse que el análisis de población de Mulliken da como resultado una ganancia de carga, tanto para S(0.155), como para Hg(0.091). Esta diferencia podría deberse, como comentábamos en el capítulo 2, a la división en partes iguales de la población de traslape de Mulliken. Para un enlace dativo esta división es más incorrecta que para un enlace covalente puro, lo cual hace del análisis de población de Löwdin una opción para estudiar ese tipo de enlace. Dado que las poblaciones de Löwdin se obtienen a partir de una base ortogonal, no existen poblaciones de traslape que haya que repartir entre dos átomos. Entonces, puesto que la definición de Mulliken de la carga atómica esta basada en suposiciones arbitrarias, la recomendación general pide que el usuario del análisis de población de Mulliken ponga atención en la razonabilidad de las cargas obtenidas [38]. Para hacer ésto creemos que es pertinente responder la siguiente pregunta: ¿Entre Hg y S hay un enlace dativo?

Para dar una respuesta a esta pregunta recordaremos, como lo hicimos en la introducción, que el  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  es considerado un ácido (aceptor) blando. Por otra parte 4,6-DMDBT pertenece al grupo de los heterociclos con el heteroátomo en un anillo de cinco miembros. Para estos compuestos (a excepción de los pirroles) los dipolos tienen una dirección, de positivo a negativo, que va del anillo hacia el heteroátomo [23]. Según lo anterior, esperamos que, en efecto, S sea un donador con respecto a Hg. Además, hay que observar que el análisis de Löwdin en la tabla 3.8, corrobora nuestros resultados usando la función de Fukui condensada. Esto en cuanto a que el azufre resulta con un carácter donador (pierde electrones al formarse el aducto) y el mercurio resulta con un carácter aceptor (gana electrones al formarse el aduc-

Tabla. 3.8: Diferencias de población por átomo entre la estructura IV del aducto (fig. 3.6) y el conjunto de los fragmentos separados 17.2 Å. La población de Löwdin indica que en el aducto hay un incremento en la población electrónica de Hg y un decremento en la de S.

Átomo	$\Delta$ Mulliken	$\Delta$ Löwdin
C1	0.00	0.00
C3	0.01	-0.02
C5	-0.02	-0.01
C7	-0.04	-0.04
C9	-0.03	-0.04
C11	0.04	-0.01
C13	-0.06	-0.02
<b>S15</b>	<b>0.16</b>	<b>-0.23</b>
H16	-0.04	-0.02
H18	0.02	0.00
H20	-0.02	-0.01
H22	-0.04	-0.02
H24	-0.04	-0.02
H26	-0.03	-0.02
<b>C28</b>	<b>0.10</b>	<b>0.18</b>
H29	0.06	0.03
H30	0.06	0.03
<b>Hg</b>	<b>0.09</b>	<b>0.41</b>

to), tal como habíamos propuesto al analizar las funciones de Fukui para los fragmentos del aducto.

### 3.2.4. Análisis de los orbitales moleculares involucrados en la formación del aducto.

Presentamos a continuación un análisis de los orbitales moleculares involucrados en la interacción Hg-S en el aducto. La figura 3.7 muestra en negritas los orbitales más relevantes de esta interacción, que seleccionamos con base en sus coeficientes de la combinación lineal de funciones de base atómicas. Esto es, no son relevantes aquellos orbitales moleculares donde los coeficientes mayores a 0.09 corresponden a uno solo de los fragmentos del aducto. Y sí son relevantes cuando los coeficientes mayores a 0.09 pertenecen a funciones de base de ambos fragmentos. En la mencionada figura aparecen, a la izquierda, los orbitales moleculares que corresponden a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , a la derecha, aquellos de 4,6-DMDBT y en el centro, los del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Las líneas señalan a los orbitales moleculares de los fragmentos más correlacionados (mayor contribución) con un cierto orbital molecular del aducto.

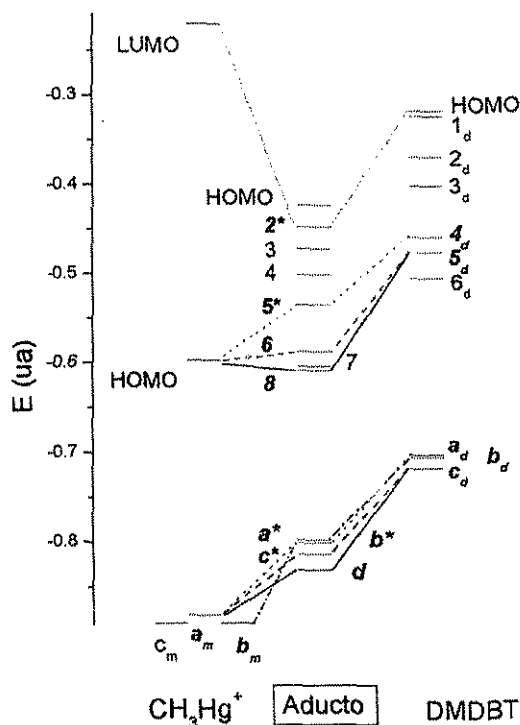


Figura. 3.7: Diagrama de correlación simplificado donde mostramos en negritas a los OMs relevantes para la interacción de los fragmentos. Estos incluyen (señalados con números) a orbitales cercanos a los frontera (HOMO y LUMO) y a orbitales de menor energía (señalados con letras). El subíndice d indica que se trata de un orbital de 4,6-DMDBT y el subíndice m lo hace para  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Aquellos orbitales del aducto marcados con un asterisco presentan un carácter antienlazante en la región de interacción de Hg y S.

### Orbitales moleculares de baja energía.

Aunque la noción química de enlace es inherente a los estados electrónicos de mayor energía del aducto, incluimos esta descripción de orbitales moleculares de baja energía, por resultar relevantes según nuestro criterio de selección. Considerando que  $-0.424$  ua es la energía del HOMO del aducto, dichos orbitales se encuentran en una región de energía entre  $-0.850$  y  $-0.800$  ua. En la siguiente sección describiremos a aquellos orbitales cercanos al orbital HOMO, en un intervalo de energía entre  $-0.650$  y  $-0.400$  ua.

Como se puede observar en la figura 3.8, el orbital **d** A' del aducto presenta una interacción enlazante donde se mezclan principalmente (ver tabla 3.9) funciones  $d_{y^2}$  de mercurio y  $p_x$  de azufre. Este orbital está correlacionado con los orbitales  $a_m$  A' de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $c_d$  A' de 4,6-DMDBT (ver tabla 3.10 para la identificación de los OM's pertenecientes a los frag-

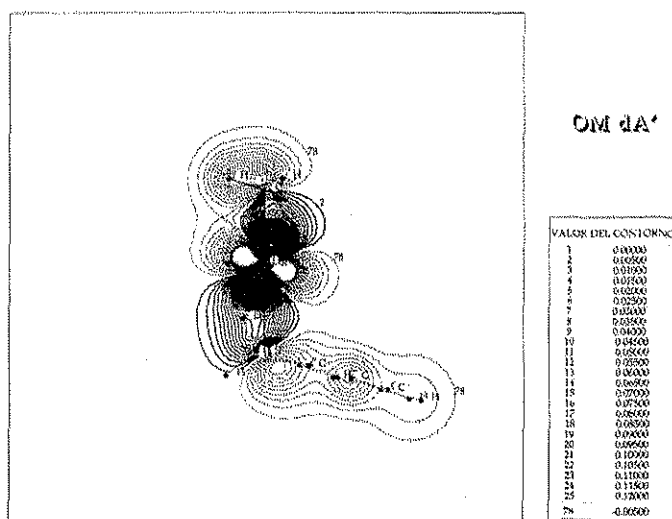


Figura. 3.8: Mapa de contornos del orbital d del aducto en el plano (xy) que bisecta perpendicularmente el plano de los anillos de carbono de 4,6-DMDBT. Notar el carácter enlazante de la región Hg-S (Ver tabla 3.9)

mentos). El orbital  $c^* A'$  del aducto también está correlacionado con estos orbitales de los fragmentos, sólo que su combinación da lugar a una región antienlazante entre Hg y S.

A mayor energía que los anteriores, los orbitales  $b^* A'$  y  $a^* A'$  del aducto tienen también un carácter antienlazante en la región de interacción de los átomos Hg y S. De hecho las contribuciones de las funciones de azufre en el orbital  $b^* A'$  son menores a 0.09, por lo cual la combinación principal se da entre las funciones  $p_x$  y  $p_z$  de carbono, (pertenecientes al orbital  $a_d A'$  de 4,6-DMDBT) y las funciones  $d_{x^2}$  y  $d_{y^2}$  de mercurio (provenientes del orbital  $a_m A'$  de  $CH_3Hg^+$ ). Con respecto al orbital  $a^* A'$  del aducto, éste está correlacionado con el orbital  $b_m A'$  de  $CH_3Hg^+$  (funciones  $d_{yz}$  de mercurio) y el orbital  $b_d A'$  de 4,6-DMDBT (funciones  $p_y$  de azufre)

### Orbitales moleculares cercanos al HOMO del aducto.

Entre los orbitales cercanos al HOMO del aducto de la figura 3.7, los orbitales  $8 A'$  y  $6 A'$  son orbitales enlazantes en la interacción mercurio-azufre, mientras que los orbitales  $5^* A'$  y  $2^* A'$  son antienlazantes para la misma interacción. Los orbitales  $7 A''$ ,  $4 A''$ ,  $3 A'$  e incluso el HOMO del aducto tienen todos un carácter *no enlazante*, correlacionados respectivamente con los orbitales  $6_d$ ,  $3_d$ ,  $2_d$  y  $1_d$  del fragmento 4,6-DMDBT. Consideramos importante enfatizar dos hechos: primero, que el orbital HOMO del aducto (ver tabla 3.11) es prácticamente el orbital  $1_d$  de 4,6-DMDBT pues la simetría de este último no resulta la adecuada para una interacción efectiva con las funciones atómicas de Hg. Y segundo, que aún cuando los orbitales

Tabla. 3.9: Orbitales moleculares de baja energía que son relevantes para el enlace Hg-S del aducto. Se les seleccionó por tener contribuciones importantes de ambos fragmentos del aducto (funciones de base con coeficientes mayores a 0.09) y justamente sólo se muestran esas contribuciones. (Ver también figura 3.7)

OM	E(ua)	Funciones de base atómicas relevantes.†		
d A'	-0.832	Hg $-d_{z^2}$ , $-d_{x^2}$ , $d_{y^2}$	C11 $p_x$	S15 $p_x$
c* A'	-0.814	Hg $d_{x^2}$ , $-d_{y^2}$ , $d_{z^2}$ , $d_{xy}$ , H24 -s S15 s	C9 $p_x, p_z$ , C11 $p_x$	C13 $-p_z$ C5 $-p_x$ ,
b* A'	-0.801	C3 $-p_x$ , C7 $-p_z$ , Hg $d_{x^2}$ , $-d_{y^2}$	C9 $p_x, p_z$ , C13 $-p_x$ ,	C11 $p_x, p_z$ , C5 $p_z, -s$ ,
a* A''	-0.798	C3 $p_z$ , H22 -s, C9 -s, $p_x, p_z$ , C13 $p_z$	C11 $-p_z, s, p_x$ , S $p_z$ , Hg $d_{yz}$	C7 $-p_z, -p_x$ , H26 -s, C5 -s, $p_x$

† Usamos una notación general  $X_m$ , donde X es el átomo (sólo aquellos no equivalentes por simetría) y m su correspondiente función de base atómica. \* indica un carácter antienlazante entre Hg y S.



Tabla. 3.10: Orbitales moleculares de los fragmentos que contribuyen a la formación del aducto, tal como se muestra en la figura 3.7 y en las tablas 3.9 y 3.11.

OM	E(ua)	Funciones de base atómicas relevantes.†		
<b>CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup></b>				
b <sub>m</sub> A''	-0.891	Hg d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub> ,	C28 p <sub>z</sub>	
a <sub>m</sub> A'	-0.882	Hg -d <sub>x<sup>2</sup></sub> , d <sub>y<sup>2</sup></sub> , -d <sub>z<sup>2</sup></sub> , d <sub>xy</sub>		
HOMO	-0.597	Hg s, -d <sub>x<sup>2</sup></sub> , -d <sub>y<sup>2</sup></sub> , -d <sub>z<sup>2</sup></sub>	C28 p <sub>y</sub> , p <sub>x</sub>	
LUMO	-0.220	Hg s, -p <sub>x</sub> , -p <sub>y</sub> , d <sub>y<sup>2</sup></sub> , d <sub>x<sup>2</sup></sub>	C28 p <sub>y</sub> , p <sub>x</sub> , -s	
<b>4,6-DMDBT</b>				
c <sub>d</sub> A'	-0.718	C9 p <sub>x</sub> H24 s,	C13 p <sub>z</sub> , S15 s,	C11 p <sub>x</sub> C2 p <sub>x</sub>
b <sub>d</sub> A''	-0.706	C3 p <sub>z</sub> , H22 s, C5 s, p <sub>z</sub>	C11 p <sub>x</sub> , -p <sub>z</sub> , s, S15 p <sub>z</sub> ,	C7 -p <sub>x</sub> , -p <sub>z</sub> H26 s
a <sub>d</sub> A'	-0.703	C9 p <sub>z</sub> , C13 p <sub>x</sub> , C1 -p <sub>z</sub>	C7 -p <sub>z</sub> , p <sub>z</sub> , C5 -p <sub>z</sub> , s,	C3 p <sub>x</sub> , C11 p <sub>z</sub>
5 <sub>d</sub> A'	-0.478	S s, p <sub>x</sub> , C1 p <sub>x</sub> , C11 -p <sub>x</sub> , s	C7 -p <sub>x</sub> , -p <sub>z</sub> , C5 -s, p <sub>x</sub>	C13 p <sub>x</sub> C3 p <sub>x</sub> ,
4 <sub>d</sub> A'	-0.460	S p <sub>y</sub> , C3 -p <sub>y</sub> ,	C9 -p <sub>y</sub> , C7 p <sub>y</sub>	C11 -p <sub>y</sub>
HOMO	-0.318	S p <sub>y</sub> , C11 p <sub>y</sub> ,	C9 p <sub>y</sub> , C7 -p <sub>y</sub>	C5 -p <sub>y</sub> ,

† Usamos una notación general X<sub>m</sub>, donde X es el átomo (sólo aquellos no equivalentes por simetría) y m su correspondiente función de base atómica con coeficientes mayores de 0.09 en la combinación lineal. \* indica un carácter antienlazante entre Hg y S.

moleculares *no enlazantes* tienen este carácter para la interacción Hg-S, éstos presentan una estabilización en energía con respecto a los orbitales correspondientes de 4,6-DMDBT, tal como muestra la figura 3.7. Este último punto nos indica que en la formación del aducto hay contribuciones estabilizantes adicionales a aquellas provenientes de la interacción Hg-S, las cuales no discutiremos en este trabajo.

Los orbitales de enlace tienen las siguientes características:

- El orbital  $8 A'$  tiene una energía orbital de  $-0.609$  ua y está correlacionado con el HOMO  $A'$  de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y el orbital  $5_d A'$  de 4,6-DMDBT (comparar tablas 3.11 y 3.10). La figura 3.9 muestra el carácter *enlazante* de este orbital para los átomos Hg y S, participando principalmente las funciones atómicas  $p_y$  y  $p_x$  de azufre, así como  $d_{x^2}$  y  $d_{y^2}$  de mercurio. En esta figura el mayor valor de los contornos que abarcan a Hg y S es de 0.04.
- El orbital  $6 A'$  también está correlacionado con el HOMO  $A'$  de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y el orbital  $5_d A'$  de 4,6-DMDBT. Este orbital es también enlazante en la región Hg-S como muestran los contornos de la figura 3.10. A partir de la tabla 3.11 cabe notar que en este orbital la única función atómica con mayor relevancia, en el mercurio, es de tipo s. El azufre participa con funciones  $p_x$  y  $p_y$ . La menor participación de las funciones tipo d del mercurio (coeficientes menores de 0.09) se ve reflejado en la figura 3.10. En ella el mayor valor de los contornos que abarcan a Hg y S es de 0.02, comparado con 0.04 para el orbital  $8 A'$  que tiene contribuciones importantes de funciones tipo s y tipo d del mercurio.

Los orbitales de antienlace tienen las siguientes características:

- El orbital  $5^* A'$  está correlacionado con los orbitales HOMO  $A'$  de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $4_d A'$  de 4,6-DMDBT, cuya combinación involucra funciones s de mercurio y  $p_y$  de azufre.
- El orbital  $2^* A'$  combina funciones atómicas del HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (comparar tablas 3.11 y 3.10). Para este orbital tanto mercurio como azufre participan con funciones  $p_y$  (ver figura 3.11).

Tabla. 3.11: Orbital HOMO del aducto y OMs de menor energía cercanos a él (ver figura 3.7). Sólo mostramos las mayores contribuciones (coeficientes mayores de 0.09) de las funciones atómicas. Notar que los orbitales 8 A', 6 A', 5\* A' y 2\* A' son los de mayor relevancia para la formación del aducto pues son los que presentan contribuciones de ambos fragmentos.

OM†	E(ua)	Funciones de base atómicas relevantes.‡		
8 A'	-0.609	S p <sub>y</sub> , p <sub>x</sub> , s, C9 p <sub>x</sub> , C7 p <sub>x</sub> , p <sub>z</sub>	Hg d <sub>z<sup>2</sup></sub> , d <sub>x<sup>2</sup></sub> , d <sub>y<sup>2</sup></sub> , -s C3 p <sub>x</sub> , C1 p <sub>x</sub>	C13 p <sub>x</sub> C5 -s, p <sub>x</sub>
7 A''	-0.604	C1 p <sub>x</sub> , C7 p <sub>x</sub> , p <sub>z</sub> , C13 p <sub>x</sub> , p <sub>z</sub> ,	C3 p <sub>x</sub> , C9 p <sub>x</sub> , S15 p <sub>z</sub> ,	C5 p <sub>x</sub> , s, C11 p <sub>x</sub> , s H24 s
6 A'	-0.588	S p <sub>x</sub> , -p <sub>y</sub> , s, C13 p <sub>x</sub>	Hg s p <sub>x</sub>	C7 -p <sub>x</sub> , -p <sub>z</sub>
5* A' π	-0.535	C28 p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> ,	Hg -s, d <sub>x<sup>2</sup></sub> , d <sub>y<sup>2</sup></sub> , d <sub>z<sup>2</sup></sub> , p <sub>y</sub>	S -s, -p <sub>y</sub>
4 A' π	-0.502	C3 p <sub>x</sub> , C13 p <sub>y</sub> ,	C5 p <sub>y</sub> , S p <sub>y</sub>	C9 p <sub>y</sub> ,
3 A'' π	-0.473	C5 p <sub>y</sub> , C11 p <sub>y</sub>	C7 p <sub>y</sub> ,	C9 p <sub>y</sub> ,
2* A' π	-0.448	S p <sub>y</sub> , C7 -p <sub>y</sub> , Hg -p <sub>y</sub>	C9 p <sub>y</sub> , C5 -p <sub>y</sub> ,	C11 p <sub>y</sub> , C28 p <sub>y</sub> ,
HOMO A'' π	-0.424	C3 -p <sub>y</sub> , C5 -p <sub>y</sub> ,	C13 p <sub>y</sub> , C7 p <sub>y</sub>	C11 p <sub>y</sub> ,

† Usamos una notación general X<sub>m</sub>, donde X es el átomo (sólo aquellos no equivalentes por simetría) y m su correspondiente función de base atómica. \* indica un carácter antienlazante entre Hg y S.

‡ Aquellos orbitales marcados con π muestran este tipo de simetría orbital en la combinación de las funciones atómicas de los anillos de carbono de 4,6-DMDBT.

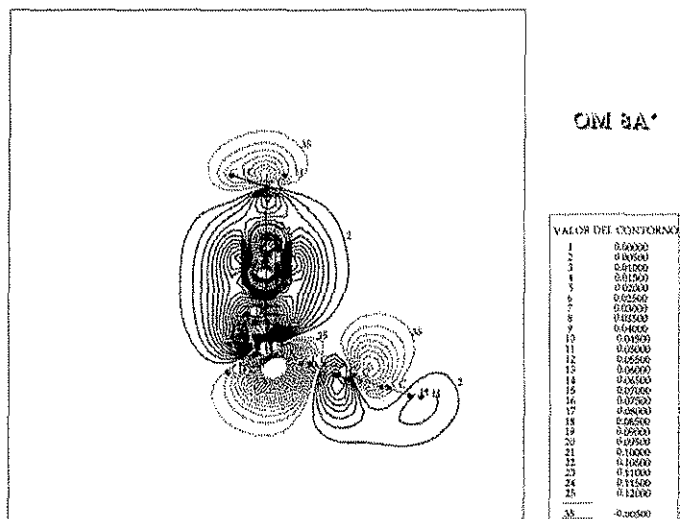


Figura. 3.9: Mapa de contornos del orbital 8 A' del aducto, en el plano (xy) que bisecta perpendicularmente el plano de los anillos de carbono de 4,6-DMDBT. Ver tabla 3.11)

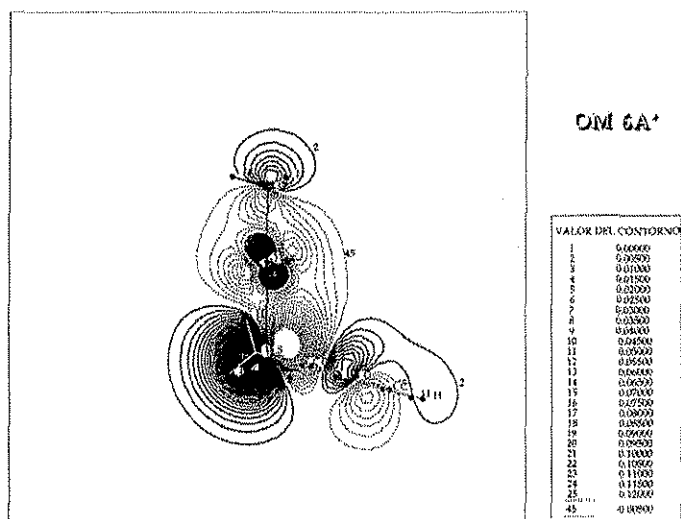


Figura. 3.10: Mapa de contornos del orbital 6 A' del aducto, en el plano (xy) que bisecta perpendicularmente el plano de los anillos de carbono de 4,6-DMDBT. Ver tabla 3.11)

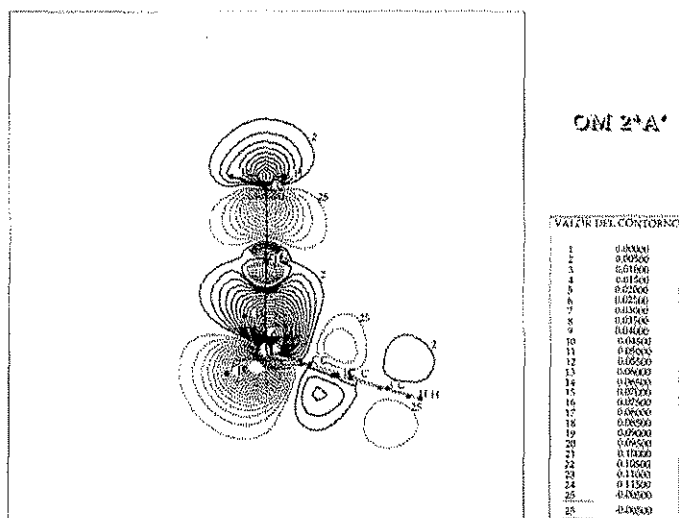


Figura. 3.11: Mapa de contornos del orbital 2\* del aducto, en el plano (xy) que bisecta perpendicularmente el plano de los anillos de carbono de 4,6-DMDBT. Ver tabla 3.11

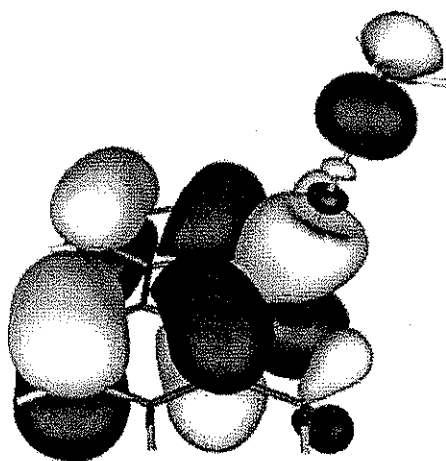


Figura. 3.12: Superficie del orbital molecular 2\* del aducto (valor de contorno 0.020). Notar el carácter antienlazante entre el HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Ver tabla 3.11.

El orbital  $2^* A'$  de antienlace entre Hg y S merece una atención especial pues, el hecho de que resulte de la combinación del orbital HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $CH_3Hg^+$ , hace que resulte interesante si consideramos un proceso de transferencia electrónica de azufre a mercurio.

Recordemos que para muchos compuestos de coordinación, la interacción azufre-metal de transición es muy covalente, cuando la energía de los orbitales de valencia tipo d del metal es cercana a la energía de los orbitales tipo 3p de azufre [22]. De hecho, para un proceso de transferencia de carga significativo, las reglas de Pearson (ver [21]) consideran una diferencia no mayor a 6 eV entre los orbitales HOMO-LUMO respectivos de los reactivos. Aún más, la estabilización en energía del HOMO del reactivo donador, al formarse el aducto, puede darnos una idea de la fuerza del enlace donador-aceptor. Por ejemplo, DeKock menciona que usando espectroscopía fotoelectrónica, la reacción entre  $BH_3$  y CO implica una estabilización de 0.1 eV del HOMO de CO. Comparado con los 4 eV de estabilización del mismo orbital de CO, al formarse  $CO_2$ , DeKock concluye que el enlace B-C es débil, incluso considerando que en  $BH_3CO$  y en  $CO_2$  hay retrodonación [21].

Para nuestro aducto no solo la diferencia de energía HOMO(4,6-DMDBT)-LUMO( $CH_3Hg^+$ ) (0.098 ua  $\simeq$  2.667 eV) está dentro del intervalo de Pearson, también la estabilización del HOMO de 4,6-DMDBT (el orbital  $2^* A'$  del aducto) es considerable (0.130 ua  $\simeq$  3.537 eV). Sin embargo, como muestra la figura 3.11, la simetría de las funciones atómicas no es adecuada para un traslape positivo y el orbital molecular  $2^* A'$  resulta antienlazante en la región Hg-S. Por lo tanto y como comentamos al principio de esta sección para los orbitales de no enlace, si bien el orbital  $2^* A'$  del aducto es estabilizante en la formación del aducto, tal vez por contribuciones que escapan a nuestro análisis, la contribución de este orbital en el enlace Hg-S es desfavorable.

Entonces, según nuestras observaciones precedentes, la transferencia de carga de S a Hg, predicha por las funciones de Fukui e indicada por el análisis de población de Löwdin, no tiene contribuciones de la combinación HOMO(4,6-DMDBT)-LUMO( $CH_3Hg^+$ ). Las principales contribuciones a dicha transferencia involucran a los orbitales de enlace  $8 A'$ ,  $6 A'$  y al orbital de baja energía  $d A'$ . Daremos a continuación algunos datos y argumentos a favor de ello.

La tabla 3.12 muestra las variaciones en energía de los orbitales del aducto que hemos considerado importantes para el enlace Hg-S. Dichas variaciones son con respecto a las energías de los orbitales de los fragmentos con los que principalmente correlacionan los orbitales del aducto. Destacan dos resultados: La menor variación con respecto a los orbitales de  $CH_3Hg^+$  y el que el orbital  $8 A'$  se encuentra por debajo de los orbitales correspondientes de ambos fragmentos. En general, el hecho de que estos orbitales de enlace se encuentren más próximos en energía a orbitales de  $CH_3Hg^+$ , comparados con los de 4,6-DMDBT, nos parece

Tabla. 3.12: Variación de energías de los orbitales del aducto más importantes para el enlace Hg-S. Se consideran con respecto a las energías de los orbitales de los fragmentos con los que correlacionan principalmente. Un valor negativo representa disminución de la energía del orbital del aducto. ( $\Delta$ = energía orbital aducto - energía orbital fragmento)

OM	OM 4,6-DMDBT	$\Delta$ (ua)	OM CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	$\Delta$ (ua)
d A'	c <sub>d</sub> A'	-0.114	a <sub>m</sub> A'	0.050
8 A'	5 <sub>d</sub> A'	-0.131	HOMO	-0.012
6 A'	5 <sub>d</sub> A'	-0.110	HOMO	0.009
2* A'†	HOMO	-0.130	LUMO	-0.228

† Se incluye a 2\* A' por comparación.

coherente con los datos de la tabla 3.8, en los que hay una mayor ganancia de población electrónica, en mercurio, que aquella que se pierde en azufre al formarse el aducto. Mientras más bajos en energía sean los orbitales moleculares de un fragmento, mayor su participación en la estructura electrónica del aducto. En cuanto a 8 A' consideramos que su disminución en energía, con respecto a los orbitales de los fragmentos, le da una relevancia especial en cuanto a la estabilidad del enlace Hg-S.

En la tabla 3.12 también incluimos al orbital 2\* A' y aunque su estabilización es considerable con respecto al LUMO de CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, la desestimamos, dada la poca fiabilidad con la que un cálculo Hartree-Fock suele describir a los orbitales desocupados (ver referencias 8 y 9 en [47]), en este caso el LUMO de CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>.

Suzanne Harris [48], mediante cálculos de orbitales moleculares de Fenske-Hall [49] (Hartree-Fock con distintas aproximaciones) hace un análisis de las combinaciones de orbitales moleculares en el compuesto Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(DBT)<sup>+</sup>, (DBT=dibenzotiofeno), donde DBT está enlazado a Fe a través de S y formando un ángulo de 61°, similar a  $\alpha$  en nuestro aducto, pero con respecto a Fe en lugar de C28. De su análisis obtiene las siguientes observaciones:

- El ángulo de interacción entre DBT y Fe se da como el mejor compromiso entre combinaciones enlazantes (como retrodonación Fe→S) y antienlazantes  $\pi$ , de orbitales d de Fe y p de S.
- Lo anterior provoca como resultado neto que S contribuya con un par electrónico, en lugar de los dos que en principio podría aportar.
- Las combinaciones enlazantes y antienlazantes referidas afectan la estabilización del segundo orbital molecular más alto ocupado (el siguiente en menor energía al HOMO).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

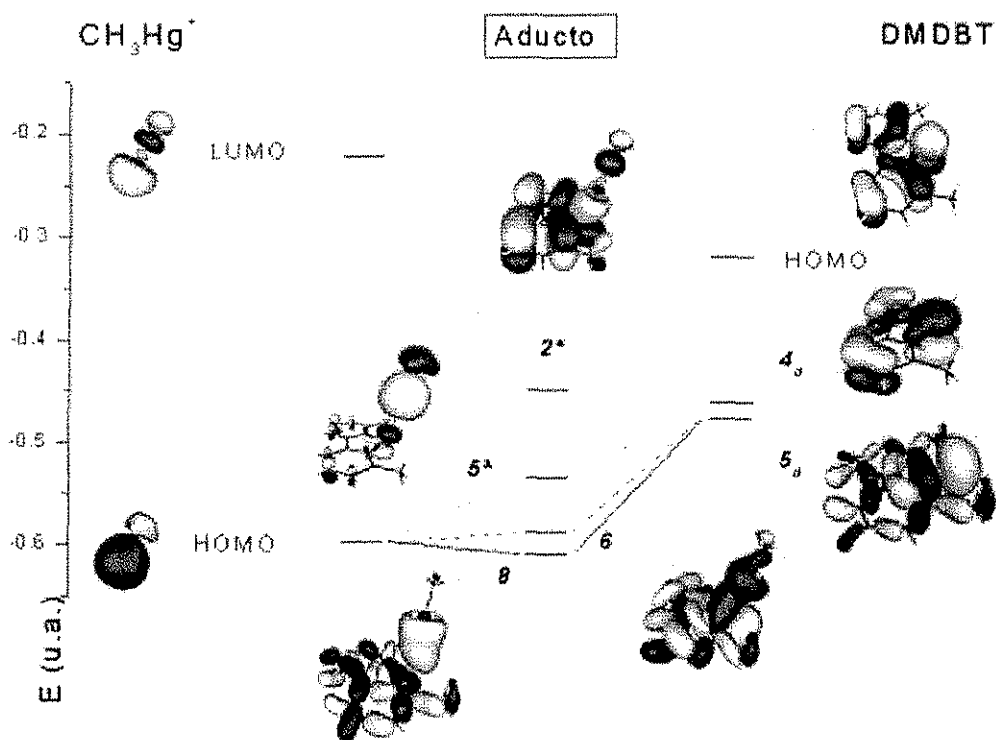


Figura. 3.13: Diagrama de correlación de orbitales moleculares mostrando las superficies de contorno para los orbitales frontera y cercanos a ellos. El \* representa un carácter antienlazante entre Hg y S, por ejemplo para la combinación del HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Ver tabla 3.11.



Con respecto a nuestro trabajo y las observaciones de Harris, haremos los siguientes comentarios:

- En la figura 3.13 mostramos como los orbitales  $8 A'$  y  $6 A'$  representan el traslape de las funciones  $p_x$  de S y s (junto con  $d_{x^2}$ ,  $d_{y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) de Hg. Estas combinaciones enlazantes (y acorde a la interacción angular estable que hemos obtenido para el aducto) son las mejores entre Hg y S. Esto considerando que alternativamente, un traslape de los orbitales HOMO y  $4_d A'$  de 4,6-DMDBT a un ángulo  $\alpha$  de  $0^\circ$ , es no enlazante con respecto a las mismas funciones de Hg y la función  $p_y$  de S.
- A diferencia de los complejos que presenta Harris (donde el HOMO del fragmento  $Cp(CO)_2Fe^+$  se encuentra por encima del HOMO de DBT), en nuestro aducto el HOMO de  $CH_3Hg^+$  se encuentra por debajo del HOMO de 4,6-DMDBT. La primera consecuencia de esto es, como apuntamos unos párrafos atrás, que Hg (como  $CH_3Hg^+$ ) tenga una mayor participación en la estructura electrónica del aducto, lo cual corresponde con su aumento en la población electrónica. Una segunda consecuencia consiste en dificultar una retrodonación de un orbital ocupado de  $CH_3Hg^+$ , a uno desocupado de 4,6-DMDBT, tal como Harris propone para el complejo  $Cp(CO)_2Fe(DBT)^+$ .
- También, a partir de la menor energía de los orbitales de Hg con respecto a los de 4,6-DMDBT (debido a la alta carga nuclear y orbitales d totalmente ocupados), podemos explicar por qué un orbital de enlace como  $d A'$ , con combinaciones entre  $d_{y^2}$  de Hg y  $p_x$  de S, se encuentra a baja energía.
- A través de los orbitales s de Hg, los más energéticamente favorables para la interacción con los orbitales p de S en 4,6-DMDBT, puede explicarse la interacción antienlazante Hg-S entre el HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $CH_3Hg^+$ . Como se observa en la figura 3.13, el HOMO de 4,6-DMDBT tiene combinaciones  $\pi$  antienlazantes entre S y los C adyacentes, mismas que presentarían un traslape negativo con las funciones s de Hg. Por ello y dado el carácter difuso de las funciones s de Hg, consideramos que estas combinaciones de fases distintas desfavorecen una combinación enlazante entre s de Hg y p de S. Esto se corrobora en la tabla 3.11, donde el orbital  $2^* A'$  no presenta contribuciones s de Hg importantes y sí contribuciones  $p_y$  que resultan antienlazantes con  $p_y$  de S. En contraste a lo anterior, las combinaciones  $\sigma$  entre el S y los C adyacentes, de los orbitales moleculares  $8 A'$  y  $6 A'$ , no parecen desfavorecer el traslape entre las funciones de S y Hg.
- Finalmente, el carácter difuso de las funciones s de Hg puede implicar también una combinación desfavorable con los metilos de 4,6-DMDBT, a un ángulo de  $0^\circ$ , lo cual contribuye a favorecer la interacción angular.

### Interacción $\eta^5$ entre $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ y 4,6-DMDBT

Como mencionamos en la introducción, durante años se ha debatido que clase de interacción se da entre los derivados tiofénicos y un metal de transición, por ejemplo, en la superficie de un catalizador HDS. Tratándose de complejos, cuando esta interacción es a través del anillo aromático de tiofeno, o modo  $\eta^5$ , se ha probado que el anillo presenta una reactividad que no se observa en el tiofeno solo (referencias 7 y 8 en [48]). En contraparte [24], la interacción directa con el azufre, o modo  $\eta^1$ , solo presenta esta actividad en el anillo cuando algunos complejos  $\eta^1$  sirven como intermediarios para la inserción de Rh, a través de la ruptura del anillo (referencia 13 en [48]).

En nuestro caso el objetivo que perseguimos no es la activación del anillo tiofénico de 4,6-DMDBT, por lo cual la interacción predominante  $\eta^1$ , entre Hg y S en la estructura IV, ha sido un resultado alentador en nuestro propósito de formar un aducto estable con  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . A favor de la interacción  $\eta^1$ , la tabla 3.8 muestra, para el C3, C5, C7, C9 y C13 y sus equivalentes de los anillos bencénicos y tiofénico (los involucrados en una interacción múltiple) diferencias negativas de centésimas de población, con respecto a los fragmentos libres de interacción. Estas pequeñas diferencias nos indican que los anillos de 4,6-DMDBT no modifican apreciablemente su población electrónica, en presencia de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

No obstante lo anterior, para el aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  encontramos orbitales que intervienen en una combinación entre aquellos de simetría  $\pi$  en 4,6-DMDBT y los orbitales de Hg. Estos orbitales representan en cierta forma la contraparte enlazante a la combinación anti-enlazante entre el HOMO de 4,6-DMDBT y el LUMO de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

Así, para enriquecer la comparación entre una interacción  $\eta^1$  o  $\eta^5$  de los fragmentos, nos parece importante mencionar a los orbitales 22 A' y 14A', correspondientes a la numeración de la figura 3.7 pero no mostrados. Estos, de simetría  $\pi$  en 4,6-DMDBT, tienen coeficientes de funciones base de mercurio menores a 0.09 (alrededor de 0.065 para las mayores contribuciones), lo cual nos indica que son de menor importancia que los orbitales que hemos descrito antes. Su descripción se encuentra condensada en la tabla 3.13 y en las figuras 3.14 y 3.15. En estos orbitales, los carbonos del anillo tiofénico de 4,6-DMDBT forman, en conjunto, un sistema  $\pi$  de orbitales  $p_y$ , representando así la combinación de orbitales que sería importante en una interacción  $\eta^5$  entre el metal y el anillo tiofénico. En ellos intervienen, por parte de mercurio, funciones atómicas  $d_{y^2}$ . En resumen podemos decir que los orbitales 22A' y 14A' indican la posibilidad de una interacción  $\eta^5$  entre el metal y el anillo tiofénico de 4,6-DMDBT, que en el caso de nuestro estudio, resulta de menor importancia que la interacción  $\eta^1$  Hg-S.

Tabla. 3.13: Orbitales del aducto que forman un sistema  $\pi$  en 4,6-DMDBT. Las contribuciones de los coeficientes de las funciones de mercurio son menores a 0.090 (alrededor de 0.065 en las mayores) por lo que su contribución a la formación del aducto es menos importante.

OM	E(ua)	Contribuciones †		
22 A'	-0.724	C1 p <sub>y</sub> C5 p <sub>y</sub> Hg -d <sub>xy</sub> , s, d <sub>y</sub> <sup>2</sup> , d <sub>x</sub> <sup>2</sup>	S15 p <sub>y</sub> C13 p <sub>y</sub>	C7 p <sub>y</sub> H18 s
14 A'	-0.672	S15 p <sub>y</sub> Hg -d <sub>x</sub> <sup>2</sup> , s, d <sub>xy</sub>	C1 p <sub>y</sub> C13 p <sub>y</sub>	C7 p <sub>y</sub> H20 s

† Usamos una notación general X<sub>m</sub>, donde X es el átomo (sólo aquellos no equivalentes por simetría) y m su correspondiente función de base atómica.

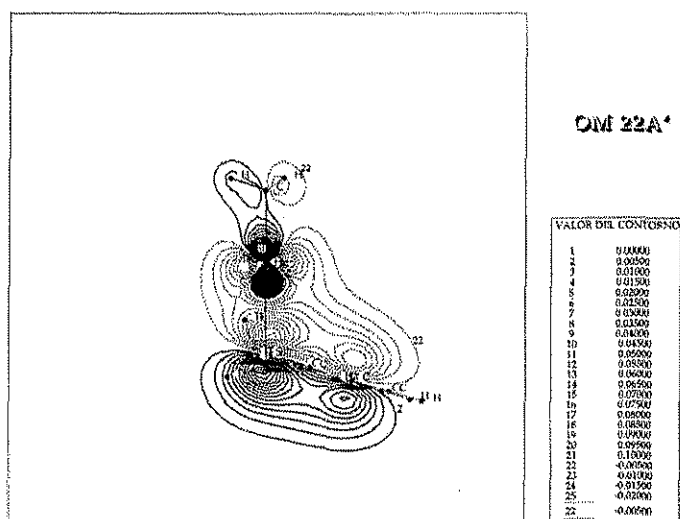


Figura. 3.14: Contornos del orbital 22 A' del aducto, en el plano xy, que corta perpendicularmente a aquel que forman los anillos de carbono. (Ver tabla 3.13)

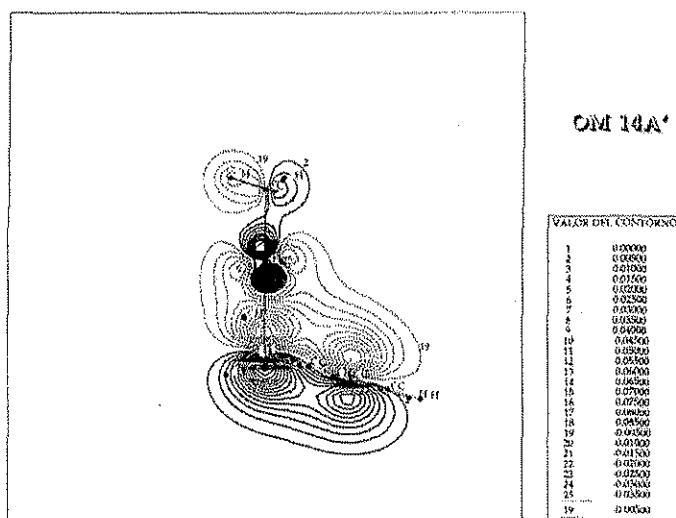


Figura. 3.15: Contornos del orbital 14 A' del aducto, en el plano xy, que corta perpendicularmente a aquel que forman los anillos de carbono. (Ver tabla 3.13)

### 3.3. Conclusiones del capítulo.

A manera de conclusión podemos decir lo siguiente sobre la interacción de 4,6-DMDBT con  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ :

- En la aproximación de estas dos moléculas, controlada por la restricción de algunas coordenadas atómicas y la variación de los parámetros  $d(\text{C7x-C28})$  y ángulo  $\alpha$  (Figura 2.3), el aducto formado de menor energía (-253.085 ua) correspondió a condiciones de interacción iniciales de  $60^\circ$  y una distancia x-C28 de 5.319Å. Posteriormente y a partir de esta estructura, permitimos que el aducto encontrara su conformación de energía mínima (figura 3.6), al dejar en libertad de movimiento todas las coordenadas atómicas. La estructura IV obtenida tiene como energía total -253.090 ua.
- La energía de formación del aducto 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , en la estructura IV, resulta ser de 0.069 ua (181.66 kJ/mol) (tabla 3.6). Esta energía, calculada como la diferencia entre la energía total de la estructura IV y la energía total del par 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  con una separación de 17.2Å entre Hg y S. A su vez la energía de este par es comparable a la suma de las energías totales de cada uno de los fragmentos, ya que su diferencia en energías totales resulta pequeña ( $-3.696 \times 10^{-4}$  ua o -0.97 kJ/mol).
- De acuerdo a la estructura IV del aducto consideramos que hay un enlace efectivo entre Hg y S. La distancia de enlace y el orden de enlace Hg-S es de 2.61Å y 0.4 respectivamente. Esta distancia es típica de compuestos tales como  $\text{Hg}(\text{SMe})_2$  y el orden de enlace nos indica que la interacción Hg-S es débil.

- A través del estudio de la reactividad de los fragmentos del aducto, a través de la función de Fukui condensada, encontramos que hay una blandura similar entre Hg de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (como aceptor de electrones) y S de 4,6-DMDBT (como donador de electrones). Según el principio de ácidos y bases duros y blandos, su blandura similar predice la formación de un complejo estable.
- Para caracterizar en detalle la interacción 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y en particular el enlace Hg-S, usamos el análisis de población electrónica de Mulliken y Löwdin y el análisis de orbitales moleculares. Considerando al análisis de población de Löwdin, como uno más adecuado para estudiar las diferencias de población en la formación del aducto, se observó un efecto de transferencia de carga de azufre a mercurio. Esta polarización de la población electrónica de Löwdin hacia el mercurio, observada en el aducto cuando lo comparamos con los fragmentos libres (tabla 3.8), puede explicarse por la mayor contribución de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  en cada una de las combinaciones que forman a los orbitales  $8 A'$ ,  $6 A'$  y  $d A'$ . Estos tres orbitales favorecen una interacción  $\eta^1$  entre Hg y S de 4,6-DMDBT, asociada a su vez a una combinación de simetría  $\sigma$  entre los orbitales del azufre en 4,6-DMDBT y las funciones s de Hg. En contraste, una interacción  $\eta^5$  estaría asociada a enlaces de simetría  $\pi$  entre carbonos y azufre de 4,6-DMDBT, y aunque hay orbitales con esas características, su importancia en la formación del aducto es menor.
- La configuración  $d^{10}$  de Hg y su alta carga nuclear hacen que sus orbitales d se combinen con orbitales de 4,6-DMDBT de baja energía (figura 3.8). Por su parte las funciones s de Hg, de mayor energía, prefieren combinarse de manera enlazante y de manera tal que  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  forma un ángulo ( $\alpha=56.7^\circ$ ) con el plano de anillos de 4,6-DMDBT (figuras 3.13, 3.9 y 3.10). A la par el traslape negativo de las funciones s de Hg, con orbitales  $\pi$  de los carbonos adyacentes a azufre en 4,6-DMDBT, da como resultado que el orbital  $2^* A'$  del aducto resulte antienlazante entre Hg y S (figuras 3.13 y 3.12).

## Capítulo 4

# Efectos de un medio continuo sobre el aducto.

A partir de la caracterización que hemos hecho del enlace Hg-S de 4,6-DMDBT- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , en el vacío, en este capítulo analizamos el comportamiento que dicho enlace presenta en un medio continuo simulado. Este medio continuo es caracterizado por propiedades fisicoquímicas del disolvente que se pretende simular, tales como la constante dieléctrica. En particular hemos usado esta propiedad para establecer tendencias en el comportamiento del orden de enlace Hg-S y en las variaciones en la población electrónica de Mulliken y Löwdin. A diferencia de la comparación de poblaciones entre fragmentos y aducto, del capítulo anterior, ambos análisis de población tuvieron un comportamiento similar, al no haber formación ni ruptura de enlaces, sólo cambios en la distribución electrónica de acuerdo al medio continuo simulado.

Finalmente, analizando los orbitales moleculares relevantes del aducto, tanto en un medio polar simulado (agua), como en un medio no polar (n-heptano), hacemos una comparación con sus análogos del aducto en el vacío.

### 4.1. Efecto sobre algunas propiedades moleculares del aducto.

Nuestro interés en que la interacción entre  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT dé información útil sobre una adsorción y desorción selectiva de 4,6-DMDBT, nos lleva a estudiar el efecto que en esta interacción tienen diferentes disolventes, simulados como medios continuos polarizables en los que está inserto el aducto IV.

Cada disolvente lo caracterizamos por su constante dieléctrica para poder establecer una relación entre su polaridad y las propiedades moleculares del aducto. Acorde a ésto, la figura 4.1 muestra una gráfica de la variación del orden de enlace Hg-S del aducto, observándose

que éste disminuye conforme la polaridad (constante dieléctrica) del disolvente aumenta. Estos datos se muestran en la tabla 4.1, incluyendo la variación de las poblaciones de Mulliken y Löwdin de los átomos S y Hg. En cuanto a estas poblaciones, ambos análisis muestran para azufre un aumento en la población electrónica, mientras que en mercurio ésta sufre una disminución. Así, la disminución en el orden de enlace Hg-S, asociada a un aumento en la población electrónica en azufre y a una simultánea disminución en la población electrónica en mercurio, muestran que hay una menor interacción  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT conforme el disolvente aumenta su polaridad.

Tabla. 4.1: Efecto del medio continuo sobre algunas propiedades moleculares

Medio	Constante dieléctrica	Orden de enlace S-Hg	Población en S		Población en Hg	
			Mulliken	Löwdin	Mulliken	Löwdin
Vacío	1.000	0.404	5.378	5.423	19.414	19.886
n-heptano	1.920	0.377	5.385	5.427	19.362	19.850
$\text{CHCl}_3$	4.900	0.345	5.393	5.430	19.290	19.803
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.930	0.330	5.398	5.432	19.254	19.778
EtOH	24.550	0.315	5.403	5.434	19.220	19.756
DMSO	46.700	0.318	5.401	5.433	19.225	19.760
$\text{H}_2\text{O}$	78.390	0.292	5.411	5.438	19.169	19.722

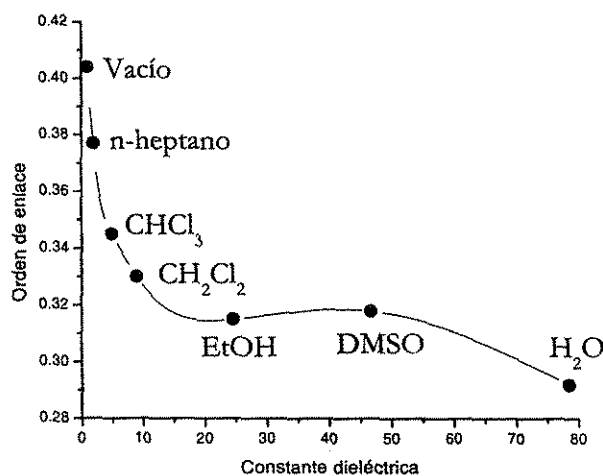


Figura. 4.1: Variación del orden de enlace Hg-S del aducto, en diferentes medios continuos (Ver tabla 4.1)

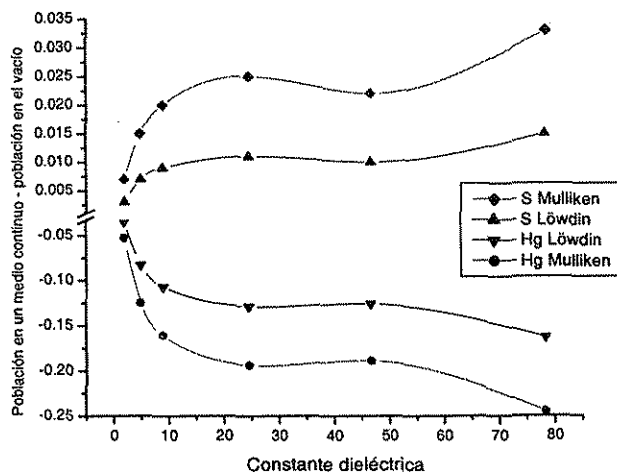


Figura. 4.2: Variación de la población electrónica total de Hg y S, en el aducto, a diferentes valores de la constante dieléctrica. (Ver tabla 4.1)

Tabla. 4.2: Diferencias de población de Mulliken, por átomo, entre el aducto en un medio continuo (mc) y el aducto en el vacío (v).  $\Delta = mc-v$

Atomo	n-heptano	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH	DMSO	H <sub>2</sub> O
C1	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004
C3	0.005	0.010	0.013	0.015	0.015	0.017
C5	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
C7	-0.006	-0.012	-0.016	-0.019	-0.017	-0.030
C9	0.006	0.013	0.016	0.018	0.019	0.021
C11	0.005	0.010	0.013	0.015	0.015	0.018
C13	0.002	0.004	0.005	0.005	0.005	0.009
<b>S15</b>	<b>0.007</b>	<b>0.015</b>	<b>0.020</b>	<b>0.025</b>	<b>0.022</b>	<b>0.033</b>
H16	0.004	0.009	0.011	0.013	0.013	0.017
H18	-0.009	-0.020	-0.026	-0.031	-0.031	-0.039
H20	0.002	0.005	0.007	0.009	0.009	0.012
H22	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.004
H24	0.002	0.004	0.005	0.006	0.005	0.008
H26	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.001
<b>C28</b>	<b>0.005</b>	<b>0.014</b>	<b>0.019</b>	<b>0.024</b>	<b>0.024</b>	<b>0.030</b>
H29	0.007	0.016	0.021	0.025	0.024	0.033
H30	0.006	0.014	0.019	0.023	0.022	0.029
<b>Hg</b>	<b>-0.053</b>	<b>-0.125</b>	<b>-0.161</b>	<b>-0.194</b>	<b>-0.189</b>	<b>-0.245</b>



En específico, sobre los análisis de población de Mulliken y Löwdin, comparamos aquellos correspondientes al aducto en presencia del medio continuo, con los del aducto en el vacío. Las tablas 4.2 y 4.3 destacan a azufre y a mercurio como átomos que presentan diferencias importantes, las cuales aumentan conforme aumenta la polaridad del disolvente (ver también figura 4.2). El azufre aumenta su población electrónica con el aumento de polaridad del disolvente, a la par que la población electrónica del mercurio disminuye.

Tabla. 4.3: Diferencias de población de Löwdin, por átomo, entre el aducto en un medio continuo (mc) y el aducto en el vacío (v).  $\Delta = mc-v$

Atomo	n-heptano	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH	DMSO	H <sub>2</sub> O
C1	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004
C3	0.003	0.007	0.009	0.011	0.011	0.012
C5	-0.001	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003	-0.004
C7	-0.003	-0.007	-0.009	-0.011	-0.009	-0.01
C9	0.006	0.012	0.015	0.017	0.017	0.021
C11	0.003	0.006	0.008	0.010	0.010	0.012
C13	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003
<b>S15</b>	<b>0.003</b>	<b>0.007</b>	<b>0.009</b>	<b>0.011</b>	<b>0.010</b>	<b>0.015</b>
H16	0.002	0.004	0.006	0.007	0.007	0.009
H18	-0.004	-0.010	-0.013	-0.016	-0.016	-0.020
H20	0.001	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005
H22	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003
H24	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.005
H26	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.001
<b>C28</b>	<b>0.004</b>	<b>0.011</b>	<b>0.016</b>	<b>0.020</b>	<b>0.020</b>	<b>0.026</b>
H29	0.004	0.009	0.012	0.014	0.014	0.018
H30	0.003	0.008	0.010	0.012	0.012	0.016
<b>Hg</b>	<b>-0.035</b>	<b>-0.083</b>	<b>-0.107</b>	<b>-0.129</b>	<b>-0.126</b>	<b>-0.163</b>

## 4.2. Efecto del medio continuo en los orbitales moleculares.

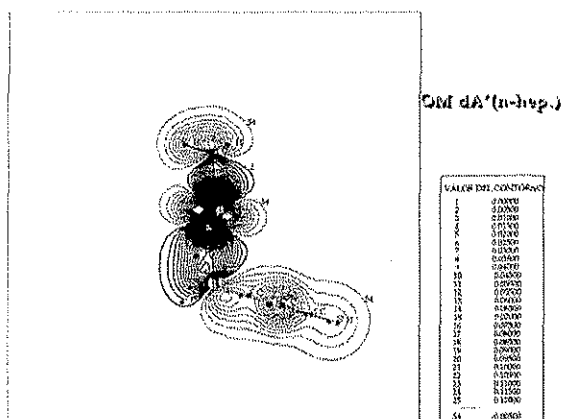
En la tabla 4.4 comparamos los orbitales moleculares afectados por un campo externo con algunos de los orbitales moleculares relevantes correspondientes al aducto en el vacío. Los orbitales análogos a estos, cuando el aducto se simula en un medio continuo de n-heptano o en un medio continuo de agua, resultan ser también aquellos similares a **d A'** y **8 A'** del aducto en el vacío, a excepción de la simulación con agua, donde el número **7 A'** corresponde al número **8 A'** en el vacío. Para este análisis solo consideramos n-heptano y agua por ser disolventes con extremos opuestos en polaridad. Ver las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6.

Tabla. 4.4: Contribuciones atómicas importantes a los OM's cuya suma de población de Mulliken entre Hg y S  $\geq 0.6$  y cada contribución individual  $\geq 0.05$

Medio	OM	E(ua)	Contribuciones atómicas importantes y su población de Mulliken.				
Vacío	d A'	-0.832	<b>Hg(1.188)</b>	C11(0.084)	<b>S15(0.078)</b>		
n-heptano	19	-0.774	<b>Hg(0.580)</b>	C11(0.149)	C9(0.100)	C13(0.089)	<b>S15(0.087)</b>
H <sub>2</sub> O	19	-0.713	C9(0.196)	C10(0.178)	C13(0.169)	S15(0.072)	H24(0.079)
			H26(0.077)	<b>Hg(0.062)</b>			
Vacío	c* A'	-0.814	<b>Hg(0.476)</b>	C9(0.195)	C13(0.174)	H24(0.075)	C11(0.074)
			C5(0.071)	<b>S15(0.057)</b>			
n-heptano	c* A'	-0.757	<b>Hg(0.853)</b>	C9(0.143)	C13(0.125)	<b>S15(0.065)</b>	C5(0.065)
			C7(0.006)	C3(0.005)			
H <sub>2</sub> O	c* A'	-0.669	<b>Hg(1.400)</b>	<b>S15(0.128)</b>	C28(0.104)	C13(0.036)	C7(0.028)
			C5(0.011)				
Vacío	8 A'	-0.609	<b>S15(0.489)</b>	<b>Hg(0.355)</b>	C13(0.087)	C9(0.078)	C3(0.071)
			C5(0.068)	C7(0.058)	C1(0.054)		
n-heptano	8 A'	-0.553	<b>S15(0.549)</b>	<b>Hg(0.308)</b>	C14(0.084)	C7(0.074)	C9(0.072)
			C3(0.070)	C5(0.065)	C1(0.051)		
H <sub>2</sub> O	7 A'	-0.485	<b>S15(0.695)</b>	<b>Hg(0.209)</b>	C7(0.127)	C13(0.075)	C11(0.064)
			C5(0.063)	C3(0.062)	C1(0.049)		
Vacío	6 A'	-0.588	S15(0.956)	Hg(0.115)	C7(0.074)	C13(0.073)	C5(0.035)
n-heptano	6 A'	-0.534	S15(0.997)	Hg(0.111)	C11(0.082)	C9(0.074)	C7(0.069)
			C13(0.067)	C5(0.029)			
H <sub>2</sub> O	6 A'	-0.468	S15(1.065)	C9(0.104)	Hg(0.102)	C11(0.096)	

También observamos en la tabla 4.4 el efecto de disminución de carga electrónica en Hg y aumento en S, cuando la polaridad del disolvente aumenta (ver figura 4.2). Este efecto se da en los orbitales de enlace d A' y 8 A' (7 A' para la simulación en agua) y está de acuerdo con la disminución en el orden de enlace Hg-S. Es interesante notar también que los orbitales de antienlace c\* A', de las simulaciones en agua y n-heptano, correspondientes a sus similares en el vacío, tienen un comportamiento contrario a la disminución de carga en mercurio. Para estos orbitales de antienlace, la población electrónica de mercurio aumenta con el aumento en polaridad del disolvente, presentándose también un aumento en la población electrónica de azufre. Creemos que este comportamiento en los orbitales de antienlace también apoya la disminución del orden de enlace, bajo la consideración de que una mayor población electrónica en estos orbitales contribuye a desestabilizar el enlace total. Estas tendencias sugieren nuevamente que en la estabilidad del aducto, en particular en la fuerza del enlace Hg-S, la

transferencia de carga de S a Hg es importante. Cuando la polaridad es mayor, el enlace Hg-S es más débil porque hay una menor transferencia de carga (Hg recibe menos carga, su población en orbitales de enlace disminuye).



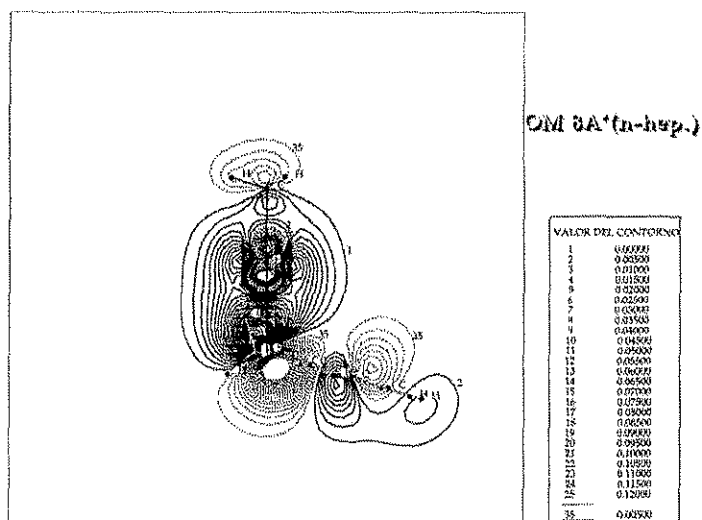


Figura. 4.5: Contornos del orbital  $8 A'$  del aducto en n-heptano. (Ver tabla 4.4) Los contornos pasan por el plano xy, que corta perpendicularmente a aquel que forman los anillos de carbono.

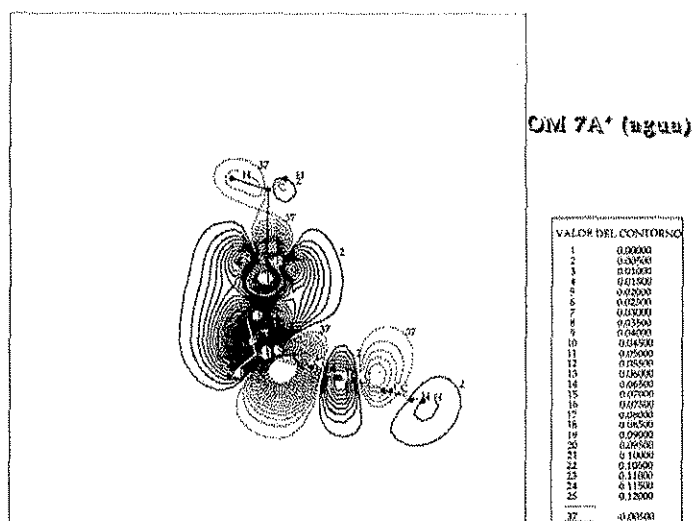


Figura. 4.6: Contornos del orbital  $7 A'$  del aducto en agua. (Ver tabla 4.4) Los contornos pasan por el plano xy, que corta perpendicularmente a aquel que forman los anillos de carbono.

### 4.3. Conclusiones del capítulo.

Sobre el efecto de un medio continuo en la interacción de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT encontramos las siguientes tendencias:

- Una vez formado el enlace Hg-S, al aumentar la constante dieléctrica, del medio que rodea al aducto, menor es la población electrónica del mercurio, más población tiene el azufre, el orden de enlace Hg-S disminuye y por lo tanto la fuerza de éste. Todas estas tendencias sugieren que en la formación del enlace Hg-S ocurre una transferencia de carga electrónica de azufre a mercurio.
- Comparando las simulaciones en n-heptano, agua y vacío (Tabla 4.4), observamos que el efecto de disminución de carga electrónica en Hg, y aumento en S (Figura 4.2), se da en los orbitales de enlace  $d A'$  y  $8 A'$  ( $7 A'$  para agua) respectivos, es decir, los mismos que resultaron más importantes para el enlace Hg-S en el vacío. Nuevamente esto está de acuerdo con la disminución en el orden de enlace Hg-S, si éste lo interpretamos como uno consistente en la transferencia electrónica de S a Hg.
- Finalmente, observamos el aumento en la población electrónica de azufre y mercurio en orbitales de antienlace, cuando aumenta la polaridad del disolvente simulado. Esto también apoya la tendencia de una menor interacción  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT conforme aumenta la polaridad del disolvente, dado el carácter desestabilizante de estos orbitales.

## Capítulo 5

### Conclusiones generales.

Los esfuerzos por eliminar los compuestos poliaromáticos azufrados del petróleo y sus derivados, se han enfocado principalmente en el proceso catalítico de hidrosulfuración (HDS). En este proceso el objetivo es romper los enlaces C-S y así eliminar el azufre en forma de  $H_2S$ . El hecho de que los poliaromáticos metilados resultan ser los menos reactivos catalíticamente [8], nos ha llevado a perseguir un objetivo distinto en este trabajo.

La idea a largo plazo es poder identificar una especie química que pueda, en un proceso de extracción y elución controlado por disolventes, ser parte de un soporte que adsorba o atrape a 4,6-DMDBT. En particular, nos ha interesado estudiar uno de los poliaromáticos metilados menos reactivos, el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), en interacción con  $CH_3Hg^+$ . Esto, considerando la afinidad química que tienen mercurio y azufre, lo cual les permite formar distintos complejos.

Encontramos en nuestro estudio una estructura estable para la interacción de  $CH_3Hg^+$  con 4,6-DMDBT. Dicha estructura consiste en un aducto que une a las dos moléculas a través de un enlace Hg-S, y en un ángulo de  $56.7^\circ$  entre el carbono de  $CH_3Hg^+$  y el plano de anillos de carbonos en 4,6-DMDBT.

Este enlace se basa en las propiedades de transferencia electrónica de S a Hg, no directamente a través de los orbitales frontera (OM 2\* A' del aducto), sino principalmente a través de la contribución de orbitales moleculares de menor energía (OM's d A', 6 A' y 8 A' del aducto), en los que las funciones  $p_x$  y  $p_y$  del S se mezclan con funciones  $d_{yz}$  y s del Hg.

Orbitales moleculares como el 14 A' y 22 A' del aducto, que apoyarían la contribución  $\pi$  de carbonos al Hg, tienen solo una ligera contribución de las funciones base del mercurio. Además, en ninguna de las posiciones de acercamiento de los fragmentos del aducto encontramos un enlace formal entre mercurio y estos sistemas  $\pi$ , (un enlace  $\eta^5$  por ejemplo).

En cuanto al papel que el aducto 4,6-DMDBT- $CH_3Hg^+$  puede tener en un proceso de

extracción de 4,6-DMDBT, encontramos una tendencia en el comportamiento del orden de enlace Hg-S y en las variaciones en la población electrónica de Mulliken y Löwdin. Esta tendencia nos dice que el enlace entre  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y 4,6-DMDBT se debilita en disolventes más polares (agua) y por el contrario, se hace más fuerte conforme se usan disolventes menos polares (n-heptano), es decir, conforme el sistema se parece más al aducto que analizamos en el vacío. Por lo tanto, dentro del carácter exploratorio que tiene nuestro estudio, concluimos que  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  se acerca a lo que esperamos idealmente en un proceso de extracción de 4,6-DMDBT. Estas dos moléculas forman, en un disolvente no polar como n-heptano, un aducto que podría ser lo suficientemente estable para ser retenido en un soporte que contenga al fragmento  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Ya que la interacción Hg-S que forma al aducto, se debilita en disolventes de mayor polaridad que n-heptano, podemos pensar en EtOH, (miscible con 4,6-DMDBT), como un eluyente que separaría a 4,6-DMDBT de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , completando así la extracción.

## 5.1. Perspectivas.

Como perspectiva a corto plazo que enriquecería este trabajo estamos realizando el estudio de la interacción del catión etilmercurio con 4,6-DMDBT. Nuestro interés en este catión se basa en considerar que un polímero de hidrocarburos, al cual esté unido el mercurio, podría servir como soporte para extraer a 4,6-DMDBT, por lo tanto queremos saber cómo es afectado el aducto cuando se incrementa el número de carbonos en el alquil mercurio.

Otra perspectiva consiste en probar metales diferentes al mercurio. Especialmente buscamos no estudiar aquellos que son conocidos como buenos catalizadores HDS, sino aquellos que puedan formar un enlace con 4,6-DMDBT que sea, lo suficientemente fuerte para retenerlo en presencia de un disolvente, pero lo suficientemente débil para poder eluirlo en otro disolvente.

## Bibliografía.

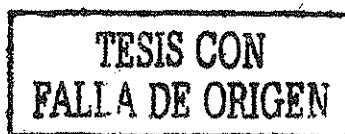
- [1] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Appl. Catal. A:Gen.* **187**, 179-186 (1999)
- [2] K. Teraishi. Adsorption structure and reaction path of heterocyclic sulfur compounds and the effect of methyl group on their reactivity: Ab initio study. *J.Mol.Catal. A:Chemical* **126**, 73-81 (1997)
- [3] B. Castro, M.J. Whitcombe, E.N. Vulfson, R. Vazquez-Duhalt, E. Bárzana. Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels. *Anal. Chem. Acta.*, **435**, 83-90 (2001)
- [4] R.J. Angelici. An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. *Polyhedron*, **16**, 3073-3088 (1997)
- [5] a) R.Gómez-Balderas, J.M. Martínez-Magadan, R. Santamaría, C. Amador Promotional Effect of Co or Ni Impurity in the Catalytic Activity of MoS<sub>2</sub>: An Electronic Structure Study. *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 406 (2000)
- b) R. Gómez Balderas. *Actividad catalítica y efecto promotor de algunos sulfuros de los metales de transición 3d, un estudio teórico*. Tesis doctoral. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2001
- [6] H.Topsøe, B.S.Causern y F.E. Massoth en *Catalysis, Science and Technology*, Eds. J.R.Anderson and M.Boudasrt, Vol.11, Springer, Berlin, 1996.
- [7] a) R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai. Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* **31**, 1 (1989)
- b) Ver también referencias en: M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization. *J.Catal.* **159**, 236-245 (1996)



- 
- [8] R. Shafi y J. Hutchings. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today* **59**, 423-442 (2000)
- [9] T. Hirai, K. Ogawa y I. Komasa. Desulfurization Process for Dibenzothiophenes from Light Oil by Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction. *Ind.Eng.Chem.Res.* **35**,586-589, (1996)
- [10] T. Takeuchi, J. Haginaka. Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers. *J. Chromatogr. B* **728**,1-20, (1999)
- [11] H.Topsøe, B.S.Causern y F.E. Massoth en *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996.
- [12] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl.Catal. A:Gen.***189**, 205-215 (1999)
- [13] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Advances in Catalysis***42**, 345 (1998)
- [14] B.C. Gates, H. Topsøe. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron.***16**, 3213-3217 (1997)
- [15] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported sulfided molybdenum catalyst. *Catalysis Today* **39**, 21-32 (1997)
- [16] K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, D.D. Whitehurst Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon *J.Mol.Catal. A:Chem.* **155**, 101-109 (2000)
- [17] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2487-2494 (1996)
- [18] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst: Kinetics and Mechanism. *J.Catal.* **170**,29 (1997)
- [19] A.D. Garnovskii, A.P. Sadimenko, M.I. Sadimenko, D.A. Garnovskii. Common and less-common coordination modes of the typical chelating and heteroatomic ligands. *Coord.Chem.Rev.* **173**, 31-77 (1998)
- [20] J.A. Rodriguez Interaction of Hydrogen and Thiophene with Ni/MoS<sub>2</sub> and Zn/MoS<sub>2</sub> Surfaces: A Molecular Orbital Study. *J.Phys.Chem. B* **101**,7524-7534, (1997)

- 
- [21] R.L. DeKock *Chemical Structure and Bonding* University Science Books, USA, p. 324, 1989.
- [22] R.D. Gillard y J.A. McCleverty *Comprehensive Coordination Chemistry* G. Wilkinson ed., Vol. 2, p. 516 Pergamon Press UK, 1987
- [23] A.R. Katritzky y C.W. Rees eds. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* Vol. 4, p. 2 Pergamon Press UK, 1984
- [24] W.D. Jones, D.A. Vicic, R. M. Chin, J.H. Roache, A.W. Myers Homogeneous models of thiophene HDS reactions. Selectivity in thiophene C-S cleavage and thiophene reactions with dinuclear metal complexes. *Polyhedron* **16**, 3115-3128 (1997)
- [25] Base de datos de los elementos químicos, en la página electrónica de los laboratorios Spectrum: <http://www.speclab.com/elements/mercury.htm>
- [26] F.A. Cotton, G. Wilkinson *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa, México<sup>2</sup>, p. 634, 1966.
- [27] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter *Inorganic Chemistry*. Harper Collins College Publishers, USA<sup>4</sup>, p. 927, 1993.
- [28] S. Fukuzumi y J.K. Kochi Mercury(II) Electrophiles as Electron Acceptors. Charge-Transfer Complexes with Organometal and Aromatic Donors. *J.Phys.Chem.* **85**,648-654, (1981)
- [29] G.A. Bowmaker. Solid-state NMR spectroscopy of mercury compounds. *Coord. Chem. Rev.*,**167**, 49-94 (1997)
- [30] D.L. Rabenstein. The Aqueous Solution Chemistry of Methylmercury and Its Complexes. *Accounts of Chemical Research*,**11**, 100-107 (1978)
- [31] J.L. Gázquez, F. Méndez The Hard and Soft Acids and Bases Principle: An Atoms in Molecules Viewpoint. *J.Phys.Chem.* **98**, 4591-4593 (1994)
- [32] A. Martínez, R. Salcedo, L. Sansores, G. Medina, L. Gasque. A Density Functional Study of the Reactivity and Stability of Mixed Copper Complexes. Is Hardness the Reason?. *Inorg.Chem.*,**40**,301-306 (2001)
- [33] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J.Su, T.L. Windus, M.Dupuis, J.A. Montgomery *J.Comput.Chem.* **14**,1347-1363 (1993)
- [34] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, R. Faure, M. Vrinat An Efficient Synthesis of Pure 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Tetrahedron*, **52**,3953-3960 (1996)

- [35] Orbitales del tipo de funciones gaussianas, incorporadas a GAMESS con base en los siguientes artículos:
- a) **Para H:** R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* **54**,724-728 (1971)
  - b) **Para C:** R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* **56**, 2257-2261 (1972)
  - c) **Para S:** M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople. *J.Chem.Phys.* **77**, 3654-3665 (1982)
  - d) **Para Hg:** b) W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, P. Jasien *Can.J.Chem.*, **70**, 612-630 (1992)
- [36] a) **Para C y S:** W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. *J.Chem.Phys.* **81**, 6026-6033 (1984)
- b) **Para Hg:** W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, P. Jasien Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can.J.Chem.*, **70**,612-630 (1992)
- c) T.R. Cundari, W.J. Stevens Effective core potential methods for the lanthanides. *J.Chem.Phys.* **98**,5555-5565 (1993)
- [37] F. Méndez, J.L. Gázquez Chemical Reactivity of Enolate Ions: The Local Hard and Soft Acids and Bases Principle Viewpoint. *J.Am.Chem.Soc.* **116**, 9298-9301 (1994)
- [38] S.M. Bachrach Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics. *Rev.Comp.Chem.* **5**, 171-227 (1994)
- [39] C.J. Cramer, D.G. Truhlar Continuum Solvation Models: Classical and Quantum Mechanical Implementations. *Rev.Comp.Chem.* **6**, 1-72 (1995)
- [40] S. Miertus, E. Scrocco, J.Tomasi Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of Ab Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvents Effects. *Chem. Phys.* **55**, 117-129 (1981)
- [41] B. Menucci, J. Tomasi Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries. *J.Comput.Chem.* **16**, 1449-1458 (1995)



- 
- [42] Notas del Laboratorio de Estructura y Dinámica Molecular de la Universidad "Federico II" en Italia. [http://lsdm.dichi.unina.it/left\\_frame.html](http://lsdm.dichi.unina.it/left_frame.html)
- [43] A. Szabo, N.S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry*. Dover, USA, 1996, edición tomada de la de 1989 de McGraw-Hill. pp. 203 y 204.
- [44] L. Seijo, L. Pueyo Cap. 10 Análisis de la función de onda. en *Química Teórica*, coordinador S. Fraga. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1987, pp. 215-220
- [45] I. Mayer On Bond Orders and Valences in the Ab initio Quantum Chemical Theory. *Int.J.Quantum.Chem.* **29**, 73-84 (1986)
- [46] J.P. Lowe *Quantum Chemistry: Student Edition* Academic Press, USA, 1979, p.328
- [47] J. Garza, J.A. Nichols, D.A. Dixon The role of the local-multiplicative Kohn-Sham potential on the description of occupied and unoccupied orbitals. *J.Chem.Phys.* **113**, 6029-6034 (2000)
- [48] S. Harris Understanding the binding and activation of thiophenic molecules in transition metal complexes and clusters. *Polyhedron* **16**, 3219-3233 (1997)
- [49] M.B. Hall, R.F. Fenske Electronic Structure and Bonding in Methyl- and Perfluoromethyl(pentacarbonyl)manganese. *Inorg. Chem.* **11**, 768-775 (1972)
- [50] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 81st. Ed. CRC Press, USA, 2000.