



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**REACTIVIDAD DE $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ CON SULFONAS DE
DIBENZOTIOFENO Y SUS DERIVADOS METILADOS.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. José Alberto Oviedo Fortino



TUTOR: **Dr. Juventino José García Alejandre** AÑO: **2007**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo de investigación se realizó en el laboratorio 304 del edificio A de la Facultad de Química, adscrito al departamento de Química inorgánica y Nuclear, de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Juventino José García Alejandre. Con el soporte financiero otorgado por el proyecto PAIP4290-10, proyecto 42467-Q de CONACYT y la beca de Maestría otorgada por el CONACYT No. 195809.

A mi Abuela Maria Hernández, A mis padres Pedro Oviedo y Emilia Fortino.

A mis hermanos Carlos, Leonel, Dulce Cristal y Jonathan

A mis sobrinos Karen Josselyn, Karla Itzel, Diego Leonel y Dulce.

AGRADECIMIENTOS.

- Un infinito agradecimiento a la **UNAM** por la educación que he recibido durante estos años.
- Con especial y profundo agradecimiento al **Dr. Juventino García Alejandro**, por su apoyo, paciencia e interés en todos los aspectos durante mis estudios de maestría.
- De forma muy particular a la **Dra. Alma Rosa Arévalo Salas** por sus consejos y asesorías.
- Al **H. Jurado; Dr. Hugo Torres Miquel, Dr. José Francisco Delgado Reyes, Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dr. Armando Cabrera Ortiz, Dr. Ronan Le Lagadec**. Por sus atenciones y valiosos comentarios que contribuyeron a enriquecer este trabajo.
- Al personal técnico académico de la USAI en la Facultad de Química, por las facilidades brindadas en las técnicas espectroscópicas utilizadas, a la M. C. Rosa Isela del Villar (RMN), a la Q. Georgina Duarte y la QFB. Margarita Romero (EM) .
- A mis compañeros del laboratorio 304 y amigos.

OBJETIVOS.	1
1.-INTRODUCCIÓN.	2
1.1.-REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS).	2
1.2.-OXIDO DESULFURACIÓN (ODS)	6
1.3.-APLICACIONES DE LAS SULFONAS.	10
2.-MARCO TEÓRICO.	13
2.1.-MOLECULAS AZUFRADAS PRESENTES EN EL PETRÓLEO.	13
2.2.-FORMAS DE COORDINACIÓN DE TIOFENOS.	14
2.3.-FORMAS DE COORDINACIÓN DE SO ₂ .	15
2.4.-HIDROGENOLISIS vs HIDROGENACIÓN DE TIOFENOS.	16
2.4.1.- EJEMPLOS DE HIDROGENÓLISIS.	17
2.4.2.- EJEMPLOS DE HIDROGENACIÓN.	17
2.5.- TIOMETALACICLOS.	19
2.5.1.- A PARTIR DE COMPLEJOS MONONUCLEARES.	20
2.5.2.- A PARTIR DE COMPLEJOS DINUCLEARES.	22
3.-ANTECEDENTES.	26
3.1.-ACTIVACION DE SULFONAS CON METALES DE TRANSICIÓN.	26
3.2.- FORMACIÓN DE SULFINATOS.	32
4.-HIPÓTESIS.	34
5.-ANÁLISIS DE RESULTADOS.	35
5.1.-REACTIVIDAD DEL DIMERO [Ni(dippe)H] ₂ CON DBTO ₂ .	35
5.1.1.-EFECTO DEL DISOLVENTE.	41
5.1.2.-EFECTO DE LA TEMPERATURA.	43
5.1.3.-PREPARACIÓN DE LOS SULFUROS DE LA FOSFINA (dippe).	47
5-2.-REACTIVIDAD DEL DÍMERO [Ni(dippe)H] ₂ CON MeDBTO ₂ .	50
5.3.-REACTIVIDAD DEL DIMERO [Ni(dippe)H] ₂ CON Me ₂ DBTO ₂ .	55
EXPERIMENTOS ESTEQUIOMETRICOS DE HIDROGENACIÓN.	60
5.4.-EFECTO DE LA TEMPERATURA.	60
5.5.-EFECTO DEL TIEMPO EN LA REACTIVIDAD.	62
5.6.-EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES DE LA SULFONA.	64
EXPERIMENTOS CATALÍTICOS DE HIDROGENACIÓN.	66
5.7.-EFECTO DEL ÁCIDO DE LEWIS.	66
5.8.- EFECTO DEL PROMOTOR MAGNESIO METÁLICO EN LA REACCIÓN DE DESULFURACIÓN.	70
5.9.-REACTIVIDAD DEL SISTEMA [(dippe)Ni(η ² -(O,O)DBTO ₂)].	73
6.-PARTE EXPERIMENTAL.	78
6.1.-MATERIALES Y MÉTODOS.	78
6.2.-SÍNTESIS DE REACTIVOS.	79
6.2.1. -PREPARACION DE SULFONAS DE DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me ₂ DBT.	79
REACTIVIDAD DEL DIMERO [Ni(dippe)H] ₂ CON SULFONAS.	83
6.3.-REACTIVIDAD DE [Ni(dippe)H] ₂ CON DBTO ₂ .	83
6.4.-REACTIVIDAD DE [Ni(dippe)H] ₂ CON MeDBTO ₂ .	84
6.5.-REACTIVIDAD DE [Ni(dippe)H] ₂ CON Me ₂ DBTO ₂ .	85
6.6.-COMPLEJOS SOLVATO.	86
HIDROGENACIÓN ESTEQUIOMETRICA <i>IN SITU</i> DE LA REACCIÓN [Ni(dippe)H] ₂ CON DBTO ₂ .	87
6.7.-EFECTO DE LA TEMPERATURA.	87

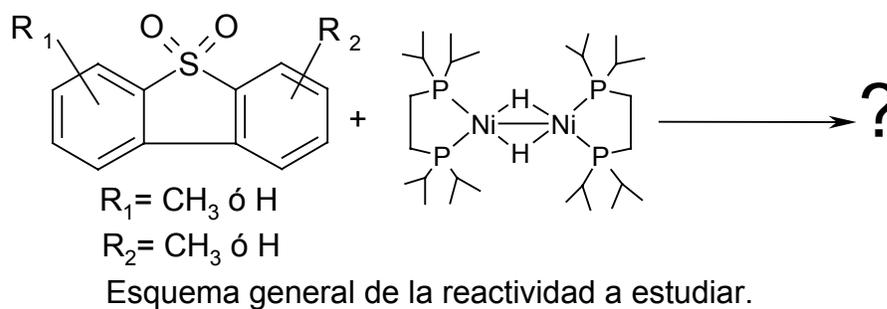
6.8.-EFECTO DEL TIEMPO.	88
6.9.-EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES DE LA SULFONA.	88
EXPERIMENTOS CATALÍTICOS.	89
6.10.-REACCIONES DE HIDROGENACIÓN SIN PROMOTOR.	89
6.11.-REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CON ACIDO DE LEWIS BEt ₃ .	90
6.12.-REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CON Mg (0).	90
7.-CONCLUSIONES.	92
8.- ANEXO.	94
9.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	100

Abreviaturas

BF	Bifenilo
% conv.	Conversión total = suma de los productos orgánicos.
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Sulfona de dibenzotiofeno
dippe	Diisopropilfosfinoetano
EL	Electroluminicente
FSF	Olímeros con unidades de fluorenona-sulfona-fluorenona
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a masas
η^1, η^2	Coordinación hapto uno, coordinación hapto dos.
HDS	Hidrodesulfuración
ICCT	Consejo Internacional para el transporte Limpio (siglas en ingles)
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
MeBF	Metil-bifenilo
Me ₂ BF	Dimetil-bifenilo
MeDBT	4-Metildibenzotiofeno
Me ₂ DBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
MeDBTO ₂	Sulfona de 4-Metildibenzotiofeno
Me ₂ DBTO ₂	Sulfona de 4,6-Dimetildibenzotiofeno
MS-EI	Masas por impacto electrónico
ODS	Oxido desulfuración
OLED	Diodos orgánicos de emisión de luz
PEMEX	Petróleos Mexicanos
Pf	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
Rec	Recuperado
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ³¹ P{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
<i>t</i> -AmOH	Alcohol <i>teramilico</i>
ZMVM	Zona metropolitana del valle de México

OBJETIVOS

- Explorar la reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con las sulfonas derivadas de DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT, las cuales son muy estables y presentan baja reactividad en el proceso de desulfuración.

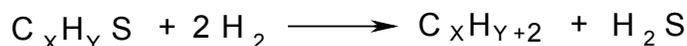


- Caracterizar los intermediarios formados en el proceso de desulfuración y proponer una ruta mecanística.
- Escalar el proceso de desulfuración a nivel catalítico, con agentes promotores económicos y accesibles.

1.-INTRODUCCIÓN

1.1-REACCION DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS).

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, entre ellos existe una pequeña cantidad de compuestos azufrados, sin embargo la presencia de este tipo de compuestos disminuye la calidad del crudo. La reacción por medio de la cual se elimina el azufre del petróleo, se conoce de manera general como hidrodesulfuración (HDS), (Reacción 1.1.1).



Reacción 1.1.1.- Esquema general de hidrodesulfuración.

Típicamente en la industria el petróleo crudo es tratado con H_2 a altas presiones (150-3000 psi), con catalizadores heterogéneos (generalmente sulfuros de Co, Ni, Mo ó W soportados en Al_2O_3), a altas temperaturas (500-800 °C), para remover la mayor parte de estas impurezas. Siendo importante este proceso para países como México con grandes reservas de petróleo pesado, el cual habitualmente contiene altas cantidades de compuestos azufrados.

Millones de barriles de petróleo crudo son sometidos a éste proceso diariamente, eliminando las moléculas azufradas de los combustibles, los cuales al ser quemados en los procesos de combustión generan óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), que en la atmósfera reaccionan con el agua generando la lluvia ácida. Otra razón importante para llevar a cabo la remoción de azufre, es para evitar el envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados en la reformación del petróleo.¹

Uno de los factores importantes para establecer el precio de una mezcla de crudo es el contenido de compuestos azufrados. En particular, el crudo Maya (uno de los tipos de crudo que produce México) contiene una elevada cantidad de azufre. En la medida en que se mejoren los procesos de HDS, el petróleo mexicano podría cotizarse a un mejor precio.

Las especificaciones para las gasolinas en Europa y Estados Unidos de América han disminuido las cantidades permitidas de azufre a menos de 0.4% a partir del año 2000, requiriendo del desarrollo de nuevas tecnologías o alternativas para eliminar estos compuestos de las gasolinas.²

Actualmente el contenido de azufre de las gasolinas utilizadas en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es de 390 y 220 ppm para la gasolina Magna y Premium respectivamente. Sin embargo el nuevo programa del gobierno, para el mejoramiento de la calidad del aire del Valle de México plantea que a partir del 2006 se comercialice la gasolina Premium con 50 ppm y la Magna con 300 ppm. Para poder cumplir con dichos requerimientos, PEMEX deberá producir nuevas gasolinas, para lo cual requiere una inversión de tres mil millones de dólares.³ Dichos niveles son por mucho, menos estrictos a los establecidos en USA para el 2006.⁴

Aunque se conoce la mejora en el proceso de HDS con metales como Rh, Ru, Ir y Os,⁵ industrialmente no se utilizan por los altos costos de estos metales. Los catalizadores industriales funcionan bien en las condiciones de reacción utilizadas comúnmente, eliminando la mayor parte de los compuestos aromáticos organoazufrados como son el tiofeno (T) y benzotiofeno (BT), no así para el caso de dibenzotiofeno (DBT) y sus

derivados alquílicos, para los cuales se tiene un bajo rendimiento en la reacción de hidrodesulfuración.⁶

La emisión de óxidos de azufre ayuda a la formación de partículas finas (PM_{2.5}), con la adsorción de SO₂ sobre la superficie de estas partículas, que son causantes de efectos adversos en la salud humana. El SO₂ paraliza los cilios del tracto respiratorio, irritan las mucosas del tracto respiratorio, dando entrada a las partículas suspendidas, llegando a ocasionar enfermedades crónicas del sistema respiratorio, como bronquitis o enfisema pulmonar, daños irreversibles en los tejidos e incluso la muerte.⁷

En estudios hechos por ICCT en 50 ciudades del mundo incluyendo la Ciudad de México, se ha señalado la asociación existente entre la contaminación por dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas suspendidas, monóxido de carbono, ozono e hidrocarburos, con enfermedades cardiovasculares, respiratorias severas y muertes prematuras, debido a que casi el 80% de los días en las ciudades se exceden las normas mínimas oficiales de calidad del aire. Por tanto, es importante que el mercado mexicano tenga una transición hacia el uso universal de combustibles llamados "cero azufre". Los impedimentos tecnológicos y financieros de PEMEX hacen que el panorama no sea muy alentador, ya que planean la introducción paulatina de combustibles de bajo azufre (30 ppm) hasta el año 2012, aproximadamente 6 años después que en Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea. En estos países se han establecido incentivos fiscales para que se produzcan este tipo de combustibles, en México la situación es muy distinta.⁸

En años recientes se han hecho esfuerzos por mejorar la calidad ambiental del mundo, prueba de esto es el tratado medioambiental más ambicioso del mundo. “**El Protocolo de Kyoto**”, que es un mecanismo jurídico en el cual los 141 países que firman se comprometen en disminuir las emisiones contaminantes en 5.2%, de las emisiones del hemisferio norte para el periodo 2008-2012, con respecto al nivel que había en 1990, aunque cada país tiene cuotas diferentes.

El mecanismo impone un esfuerzo a los países industrializados, donde las emisiones de CO₂, CH₄, NO₂, HFC, PFC, SF₆; deben ser reducidas rápidamente como fuentes contaminantes. Prácticamente cualquier actividad humana es contaminante desde la producción de electricidad, uso de automotores, las industrias siderurgicas, refinerías petroleras ó cementeras. Debido a que hacen uso de combustibles fósiles derivados del petróleo, que al ser quemados producen CO₂, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre.⁹

Para el desarrollo de nuevos catalizadores se ha trabajado desde distintas perspectivas; algunas de ellas son estudios de caracterización de intermediarios en las condiciones de un reactor industrial, estudios de las interacciones de tiofenos en superficies metálicas, o el modelaje en fase homogénea de las reacciones que ocurren en el reactor. Estos últimos estudios han permitido realizar investigación de la reactividad y proponer mecanismos de reacción. Varios de estos estudios establecen la importancia de la presencia del centro metálico en la reacción de HDS, así como la imperiosa necesidad de formación de determinados intermediarios en el proceso.

1.2.-Oxido desulfuración (ODS)

En últimos años se ha hecho énfasis en la investigación para eliminar los compuestos azufrados poco reactivos tales como DBT, MeDBT, Me₂DBT, de una manera relativamente sencilla, si bien funciona, no elimina el problema del todo; se logra mediante la oxidación de estos compuestos azufrados formando las sulfonas correspondientes, siendo actualmente una alternativa a la HDS es el proceso conocido como desulfuración oxidativa de combustibles (ODS). En el cuál se emplea H₂O₂ y un catalizador de tipo heteropolianion, este proceso existe tanto en planta piloto, así como en algunas refinerías a gran escala. Una de las ventajas que presenta es la facilidad de separación de productos por absorción sobre gel de sílice y la regeneración del absorbente. El diagrama de flujo del proceso se ilustra en la Figura 1.2.1.

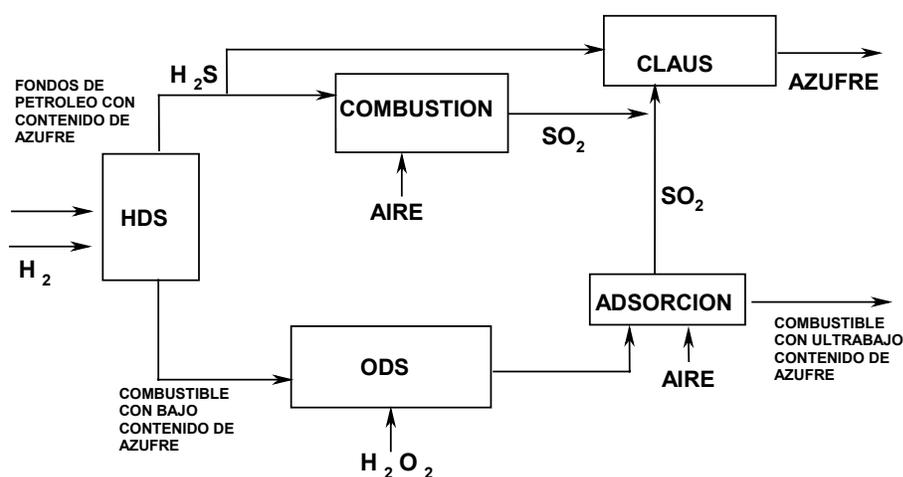


Figura 1.2.1.- Diagrama de flujo del proceso de Oxido desulfuración (ODS).¹⁰

Dicho proceso de ODS fue monitoreado durante 4 h por GC-MS, en el cual se observa la disminución de benzotiofenos y parte de los dibenzotiofenos no sustituidos, persistiendo aún los dibenzotiofenos metilados.¹⁰ Figura 1.2.2.

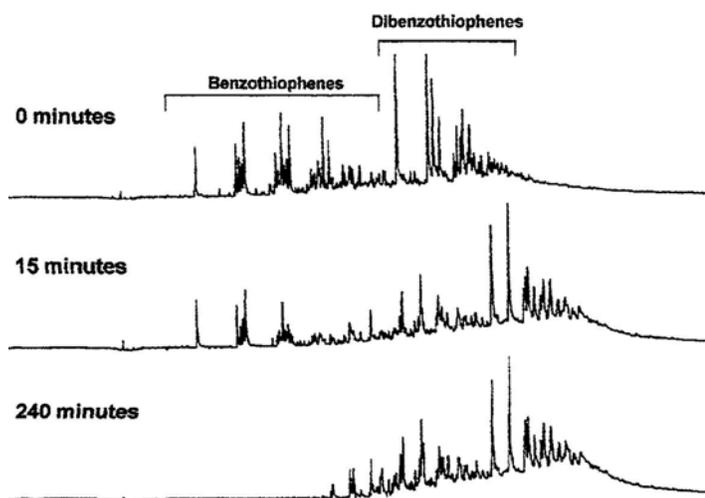


Figura 1.2.2.- GC-azufre específico después del proceso de ODS.¹⁰

Parte del inconveniente de este proceso es la generación de grandes cantidades de sulfonas que en su mayoría son residuos, y en el mejor de los casos pueden ser considerados como materia prima en algunos procesos.

Industrialmente Levy y Rappas de (Unipure corporation), Decanio y Nero (Texaco inc.). Informan el proceso Unipure ASR-2.^{11,12} El cual provee de un proceso de refinación para lograr un contenido ultrabajo de azufre. Consiste en oxidar las especies azufradas a sulfonas mediante el uso de agentes oxidantes acuosos, en presencia de un catalizador, la oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica y 250 °F. La conversión total se hace con un tiempo de residencia en reactor de 5 minutos. Lo innovador radica en la fácil separación de productos y reactivos, por separación en columna de alúmina y la extracción de los productos con metanol. Este último lo recuperan con una destilación separando las sulfonas. También el catalizador se recupera y regenera, obteniendo del proceso un combustible (diesel) de 5 ppm o menos de azufre. Es importante notar que a partir de 1000 barriles de diesel con una concentración de compuestos azufrados de 500 ppm, de este proceso se obtiene 1 tonelada de sulfonas. Figura 1.2.3.

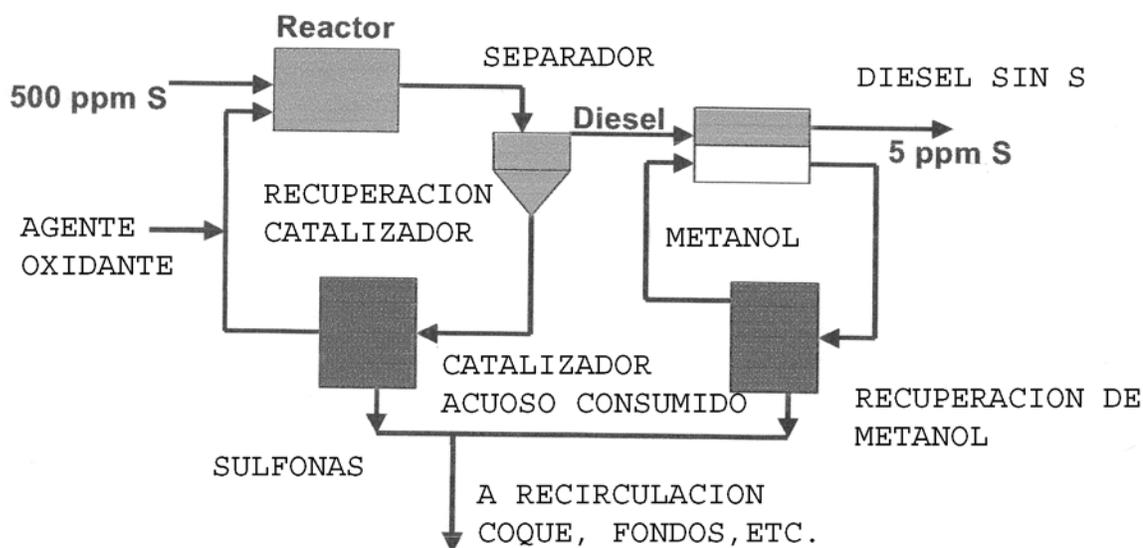
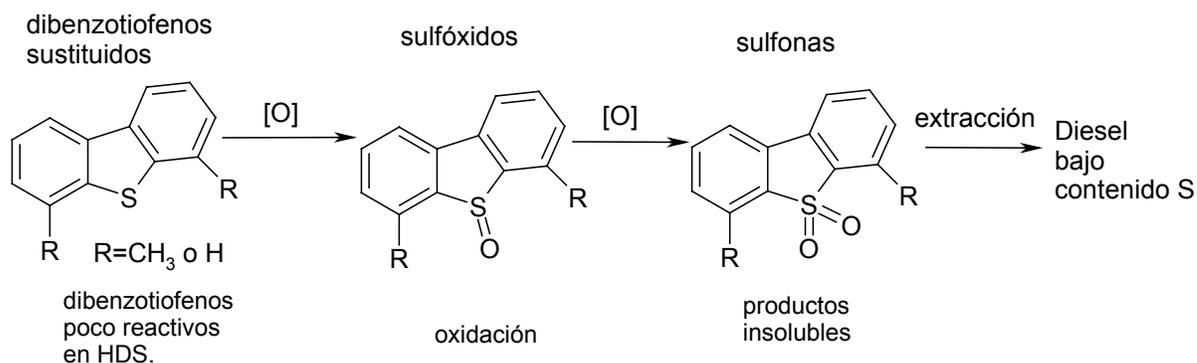


Figura 1.2.3. - Diagrama del proceso de ODS industrial.^{11,12}

Este método de desulfuración produce gasolinas de buena calidad, las cuales cumplen con las normas oficiales en vigencia en plantas de refinación de Europa, es decir es el método usado para intentar cumplir con la normatividad del protocolo de Kyoto. La mezcla de sulfonas tiene una pureza alrededor del 95%, las cuales aún deben ser desechadas o aplicadas en otros procesos químicos. UniPure esta investigando una gama de aplicaciones a estos compuestos encaminados a usarlas en sus plantas.

Un esquema de reacción que representa el proceso de ODS de manera general, se ilustra en la Reacción 1.2.1.



Reacción 1.2.1.- Esquema general del proceso de ODS, algunos ejemplos^{13,14,15,16.}

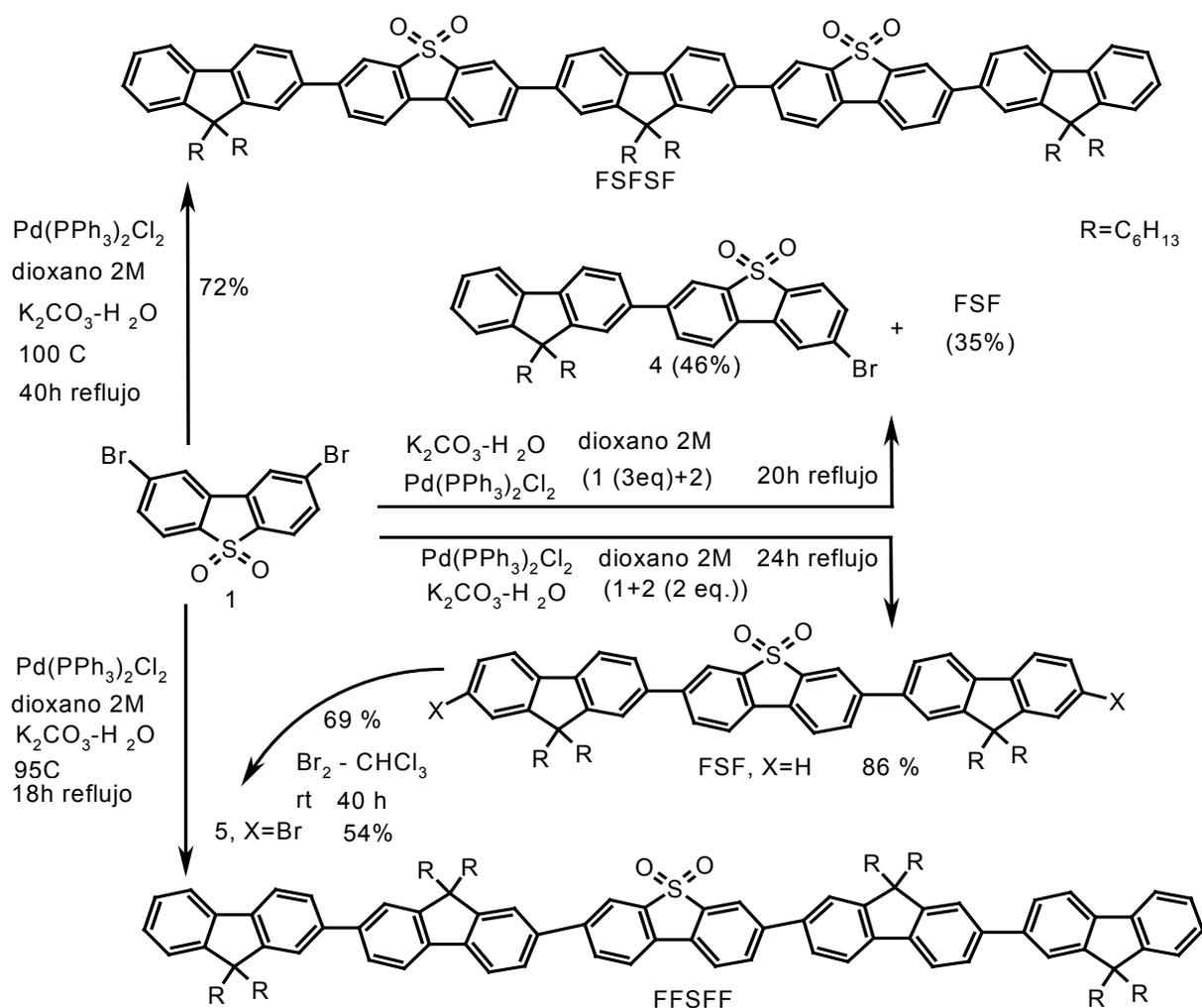
Dentro de los avances en materia de ODS existen diversos métodos de oxidación de los compuestos azufrados. Bassi¹³ realizó la oxidación de los compuestos azufrados mediante sistemas bifásicos diesel-acetonitrilo con ultrasonido y catálisis básica Na_2CO_3 , obteniendo mejores resultados de desulfuración comparado con los obtenidos por agitación. Otro trabajo relevante es el realizado por Lu¹⁴ y colaboradores donde utilizan carbón activado para absorber las moléculas de dibenzotiofeno y formar un aducto carbón activado-DBT, en el cual con la presencia de H_2O_2 se realiza la oxidación debido a que el peróxido es activado por las partículas de carbón activado produciendo radicales hidroxilo que son fuertes agentes oxidantes. En este reporte obtuvieron mejores resultados de ODS comparado con el método clásico de absorción sobre alumina, además mostraron que el absorbente es reutilizable y puede mantener las condiciones de ODS varios ciclos.

Por otra parte un ejemplo de catálisis ácida en ODS es el estudiado por Sharipov¹⁵ y colaboradores, donde el principio básico es la oxidación de los compuestos azufrados con H_2O_2 con en una típica reacción de catálisis ácida. Se propone que el ácido polariza el enlace O-O en el H_2O_2 acelerando la reacción por disminución de la energía de activación, utilizando diferentes ácidos y observando que a mayor cantidad de ácido utilizado aumenta la oxidación.

García-Gutierrez¹⁶ y colaboradores realizaron una combinación de técnicas reportando ODS de DIESEL MEXICANO, con un sistema que utiliza H_2O_2 catalizado por polimolibdatos soportados sobre alumina en un sistema bifásico Diesel-Acetonitrilo, en el cual observaron que los compuestos más difíciles de eliminar por medios convencionales de HDS son los que resultaron ser más activos en ODS bajo las condiciones exploradas.

1.3.-Aplicaciones de las sulfonas.

Recientemente se ha estudiado las posibles aplicaciones de las sulfonas como materias primas debido a su creciente producción en el proceso de ODS.¹⁷ Por ejemplo la incorporación de unidades de sulfona de dibenzotiofeno en oligómeros de fluorenona. Con lo cual cambia sustancialmente los niveles de energía de los orbitales frontera presentando una ruta efectiva en el incremento de la afinidad electrónica de estos materiales, los cuales son altamente fluorescentes con emisión de luz azul brillante en disolución y en estado sólido.¹⁸ Reacción 1.3.1.



Reacción 1.3.1. - Síntesis de oligómeros con unidades de DBTO₂.¹⁸ Las secuencias de oligómeros formados son representadas por F=florenona, S=sulfona, para representar los oligómeros formados.

La sulfona de dibenzotiofeno puede ser considerada una estructura coplanar con dos anillos aromáticos, que adicionalmente presenta un carácter aceptor del grupo SO_2 el cual debe disminuir el nivel energético del LUMO, con ello se mejoran las propiedades de transporte de electrones en los materiales. La síntesis de estos oligómeros la realizaron con una reacción de acoplamiento tipo Suzuki. Dichos polímeros presentaron estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición de $T_d > 300$ °C, con bandas de absorción entre 340-370 nm y bandas de emisión entre 430-470 nm.

Por lo antes referido una aplicación de las sulfonas es la síntesis de compuestos luminiscentes que funcionan como diodos orgánicos de emisión de luz (OLED), en la síntesis de estos compuestos orgánicos se utilizan 2,8-dibromodibenzotiofenosulfonas con diferentes diaril aminas mediante una reacción de acoplamiento tipo Stille usando compuestos de Pd. Este tipo de asociaciones han sido exploradas anteriormente con los derivados mas simples tales como las sulfonas de tiofeno y benzotiofeno, aquí se ilustra con el caso de la sulfona de DBT, observando que estas asociaciones son importantes ya que incrementan la afinidad electrónica y la eficiencia en la fotoluminiscencia en estado sólido. Donde se aprovecharon las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, las bandas de absorción se encuentran en la región de 250-300 nm, que son atribuidas a las transiciones de $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ de los fragmentos aromáticos conjugados y las longitudes mayores se consideran como transferencia de carga. Dando como resultado una emisión de color en el rango de azul a naranja. En la publicación proponen que estos compuestos funcionen como acarreadores electrolumínicos (EL) en dispositivos electrónicos con excelentes desempeños similares a los dispositivos con multicapa.¹⁹ Figura 1.1.5.

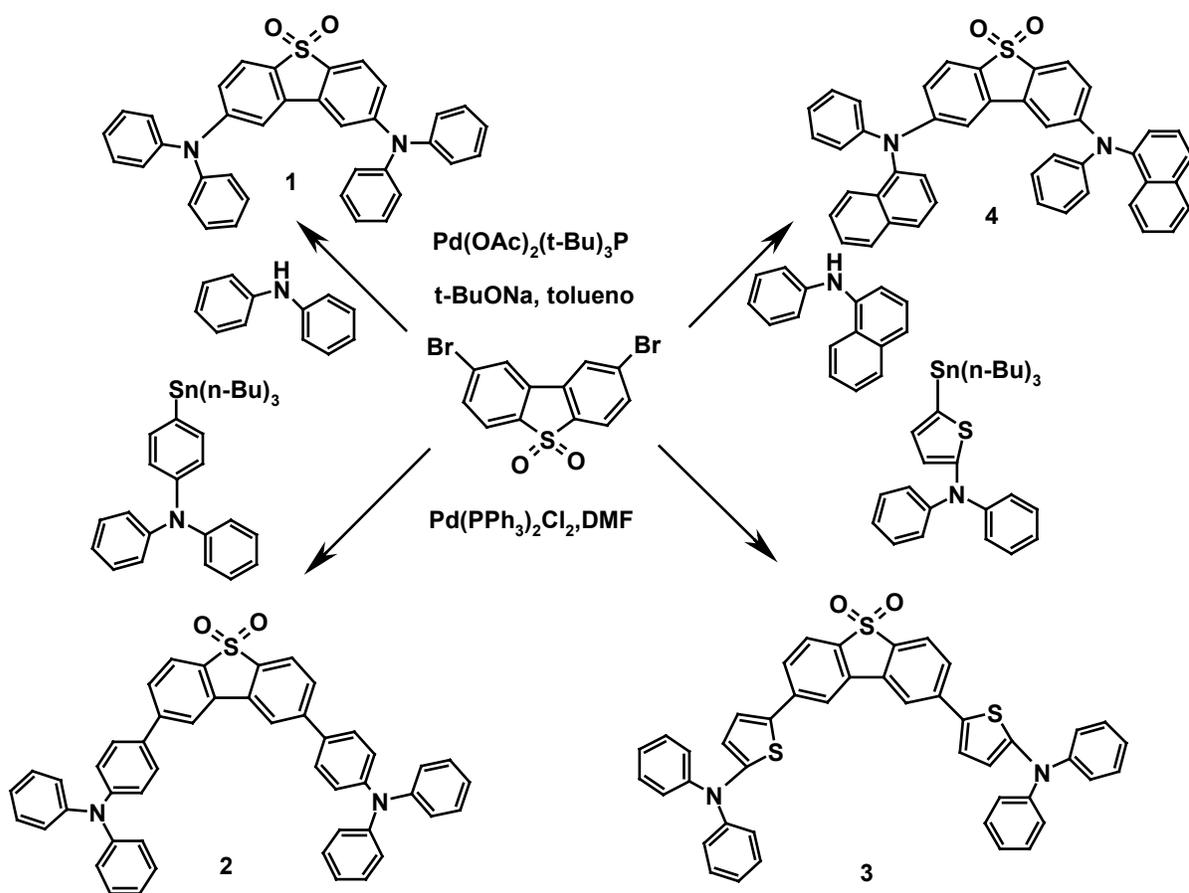


Figura 1.1.5.-Síntesis de los compuestos (OLED) con unidades DBTO₂ como esqueleto principal.¹⁹

- ¹ Bianchini C.; Meli A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 801
- ² Environmental Protection Agency WWW.epa.gov/otaq/gasoline.htm
European Union EU directive 98/70 EC, 1998.
- ³ La Jornada, 15/01/**2002**, pp.42.
- ⁴ Kemsley J.; *Chem. & Eng. News*, October 27, **2003**, 40.
- ⁵ Pecocaró, T. A.; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* **67** **1981**, 430.
- ⁶ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, **1992**, 1577.
- ⁷ Diagnostico de la calidad del aire en el Estado de México, reporte en internet 03/09/**02**.
www.edomexico.gob.mx/se/contamin.htm
- ⁸ Evolución del ecosistema urbano de la zona metropolitana de la Ciudad de México.
www.Sma.df.gob.mx/proyectos/ecosistema/05evolucion.htm
- ⁹ La Jornada 16/02/**2005**, pp.1.
- ¹⁰ Collins F. M., Lucy R. A., Sharp C.; *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, **117**, **1997**, 397.
- ¹¹ Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero P.V.; (Texaco Inc.), *World Refining* , Annual meeting in March **2001**, NPRA:
WWW.unipure.corp.com/wrefine.pdf
- ¹² Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero, P. V.; (Texaco Inc.), presentation at AIChE 2002 Spring Meeting New Orleans, March, 13, 2002: WWW.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf.
- ¹³ Deshpande A., Bassi A., Prakash.; *Energy & Fuels*; **19**(1), **2005**, 28.
- ¹⁴ Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z.; *Energy & Fuels*; **19**(2), **2005**, 447.
- ¹⁵ Sharipov A. Kh., Nigmatullin V. R.; *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*: **41**(3), **2005**, 225.
- ¹⁶ García-Gutierrez J.L., Fuentes G. A., Hernández-Teran M. E., Murrieta F., Navarrete J., Jiménez-Cruz F.; *Applied Catalysis A: General*, **305**, **2006**, 15.
- ¹⁷ Nakayama Juzo., Sugihara Yoshiaki.; Topics in current Chemistry , Organosulfur Chemistry. P:C:B PAGE, **V 205**, pp 132-195.
- ¹⁸ Perepichka I. I., Perepichka I. F., Bryce R. M., Pålsson Lars-Olof.; *Chem Comm*; **2005**, 3397.
- ¹⁹ Huang Tai-Hsiang., Lin J. L., Chen Lin-Yin., Lin Yu-Tin., Wu Chung-Chih.; *Advanced Materials*; **18**, **2006**, 602.

2.-MARCO TEÓRICO.

2.1.-MOLÉCULAS AZUFRADAS PRESENTES EN EL PETRÓLEO

El petróleo crudo en general contiene una gran variedad de compuestos azufrados,²⁰ como son tioles (RSH), tioéteres (RSR') y disulfuros (RSSR'). A todos estos compuestos se les elimina el azufre con muy buenos rendimientos en el proceso industrial de HDS. Sin embargo, la efectividad del catalizador disminuye para los heterociclos que son estabilizados por un anillo aromático, como son el tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofenos (DBT) (Figura 2.1.1). Como antes se describió la efectividad de la reacción de HDS con algunos de los metil derivados de estos compuestos aromáticos es muy baja ó prácticamente nula.²¹ Los bajos rendimientos en la reacción han hecho que los tiofenos y sus metil-derivados sean utilizados tanto en el estudio del mecanismo de la reacción, como en la búsqueda por aumentar el rendimiento de la reacción con estos compuestos, para lo cual se han utilizado diversos metales.

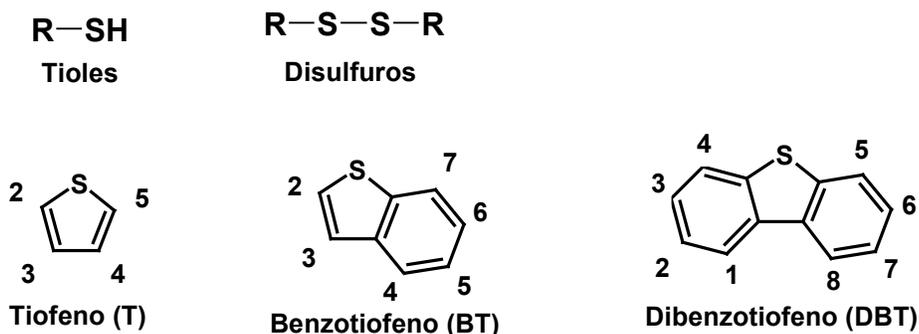


Figura 2.1.1.-Algunas de las moléculas azufradas alquílicas y aromáticas presentes en el petróleo.^{20,21.}

2.2.-FORMAS DE COORDINACIÓN DE TIOFENOS

La forma en que el centro metálico interactúa con la molécula tiofénica ha sido estudiada, encontrándose diversas formas de coordinación de los tiofenos.²² Algunas de estas formas de coordinación se ilustran en la Figura 2.2.1: para el tiofeno a través del azufre (η^1 (S)), a dos carbonos (η^2), a cuatro carbonos (η^4) o a todo el anillo (η^5). El BT se coordina (η^1 (S)), a los carbonos (η^2)(C₂-C₃), a cuatro carbonos (η^4)(C₄-C₇) del anillo bencénico²³ ó a todo el anillo bencénico (η^6). El DBT se coordina al azufre (η^1 (S)), a cuatro carbonos (η^4) del anillo bencénico, o a los 6 carbonos de anillo bencénico (η^6), o en el caso de DBT que puede formar (η^6) a un anillo bencénico del DBT,²⁴ finalmente la formación de metalaciclos puede ser observada para tiofenos de una manera general en la sección de los tiometalaciclos.^{25, 26.}

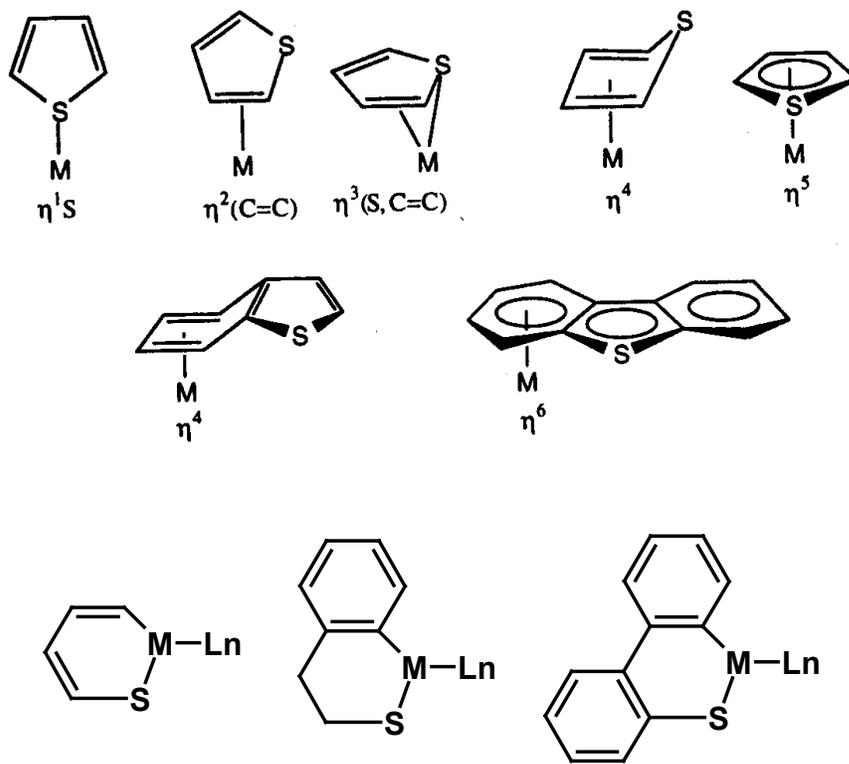


Figura 2.2.1.- Algunas formas de coordinación para moléculas tiofénicas.²⁴

2.3.-FORMAS DE COORDINACIÓN DE SO₂.

Dependiendo de la naturaleza del centro metálico y la naturaleza de los ligantes, los metales se coordinan al dióxido de azufre (SO₂) en diferentes formas ó modos, tales como: i) (η^1 (S-planar)), ii) (η^1 -(S-piramidal)), iii) (η^2 -(S,O-enlace lateral)), iv) (η^1 -(O-enlace lineal)), v) (η^1 -(O-enlace angular)) con configuraciones U-, Z-, vi) (η^2 -(O,O-enlace quelato)), vii) (η^3 -(O,S,O-enlace tipo alilo)) (Figura 2.3.1).

Todas las formas de coordinación han sido detectadas, en particular las formas i-iii y v han sido observadas y caracterizadas previamente en complejos metálicos y no metálicos moderadamente estables, mientras que los modos iv, v, vi, vii algunos son teóricos y otros se han encontrado en muy contados reportes en la literatura.^{27, 28}

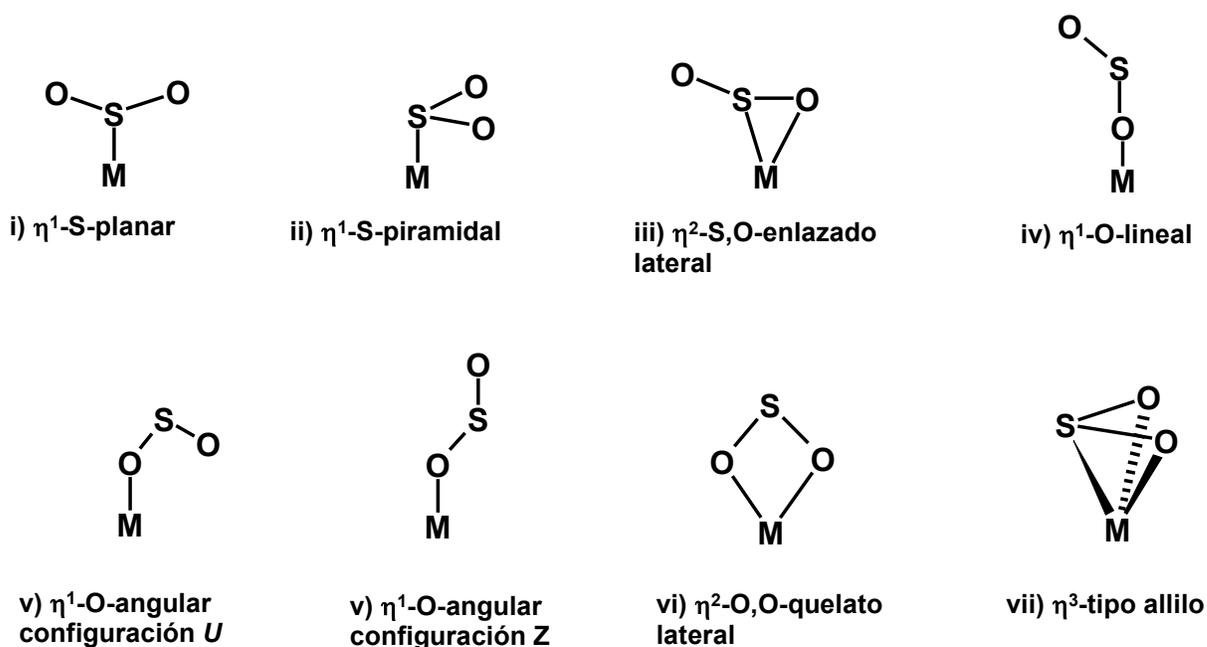
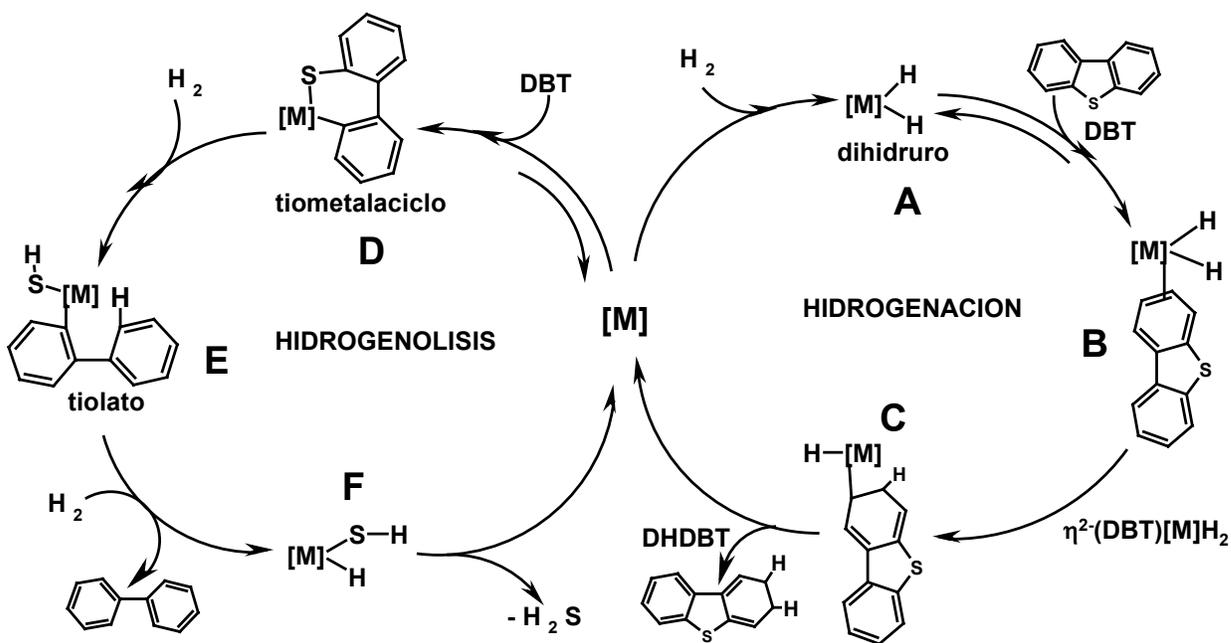


Figura 2.3.1. -Formas de coordinación del SO₂.²⁷

2.4.-HIDROGENOLISIS vs HIDROGENACIÓN DE TIOFENOS

En diversos estudios se ha demostrado que ambos mecanismos de reacción son posibles en la HDS, y depende principalmente del metal implicado, la naturaleza donadora / aceptora de los ligantes, de la riqueza electrónica intrínseca de la unidad catalítica, la capacidad del metal por formar enlaces con los sustratos tiofenicos, la naturaleza del sustrato y finalmente de las condiciones de reacción, las cuales se detallan a continuación²⁹.



2.4.1.-Diagrama comparativo de los pasos determinantes en la hidrogenación e hidrogenólisis.²⁹

2.4.1-EJEMPLOS DE HIDROGENOLISIS.

Con el propósito de ilustrar ambas rutas mecanísticas en un solo ejemplo, se muestra la reacción entre el complejo de [(trifos)Rh(H)] y BT.^{30,31} Este sistema presenta un bajo grado de competencia con la hidrogenación de BT para producir DHBT.

En esta ruta mecanística, se observa la coordinación directa η^2 -(C=C) del BT al complejo formando el complejo de $18e^-$ [(trifos)Rh(H) η^1 (S-BT)] (**A**), posteriormente tiene lugar la inserción en el enlace C-S formando el tiometalaciclo [(trifos)Rh(H)(C,S)-BT] (**B**), evoluciona con la migración de un hidruro al átomo de carbono σ -Rh complejo (**C**), a continuación el complejo reacciona con $H_2(g)$ para producir el tiolato unido al Rh complejo (**D**), este último reacciona con otra molécula de hidrógeno para producir el correspondiente dihidruro (**E**). El tiol es eliminado reductivamente para reiniciar el ciclo, en donde el paso limitante es la regeneración del complejo de Rh(I) [(trifos)Rh(H)] de $16e^-$, los autores observaron que en ausencia de hidrógeno el complejo **D** dimeriza al complejo **F** demostrado por estudios de RMN *in situ*. Figura 2.4.2.

2.4.2-EJEMPLOS DE HIDROGENACIÓN.

El producto minoritario DHBT formado a través de la secuencia ilustrada en la Figura 2.4.2. El cual involucra la isomerización del intermediario [(trifos)Rh(H) η^1 (S-BT)] (**A**) en una especie olefinica η^2 -(C=C) [(trifos)Rh(H) η^2 -(C=C)-BT] (**G**), el cual experimenta una saturación del enlace olefínico, por una transferencia intramolecular de los hidruros coordinados al los C(2)-C(3) del BT produciendo DHBT, quien permanece en la esfera de coordinación por una coordinación propuesta por los autores al anillo aromático η^6 del DHBT,^{30, 31} el cual es desplazado por otra molécula de BT para reiniciar el ciclo. Figura 2.4.2.

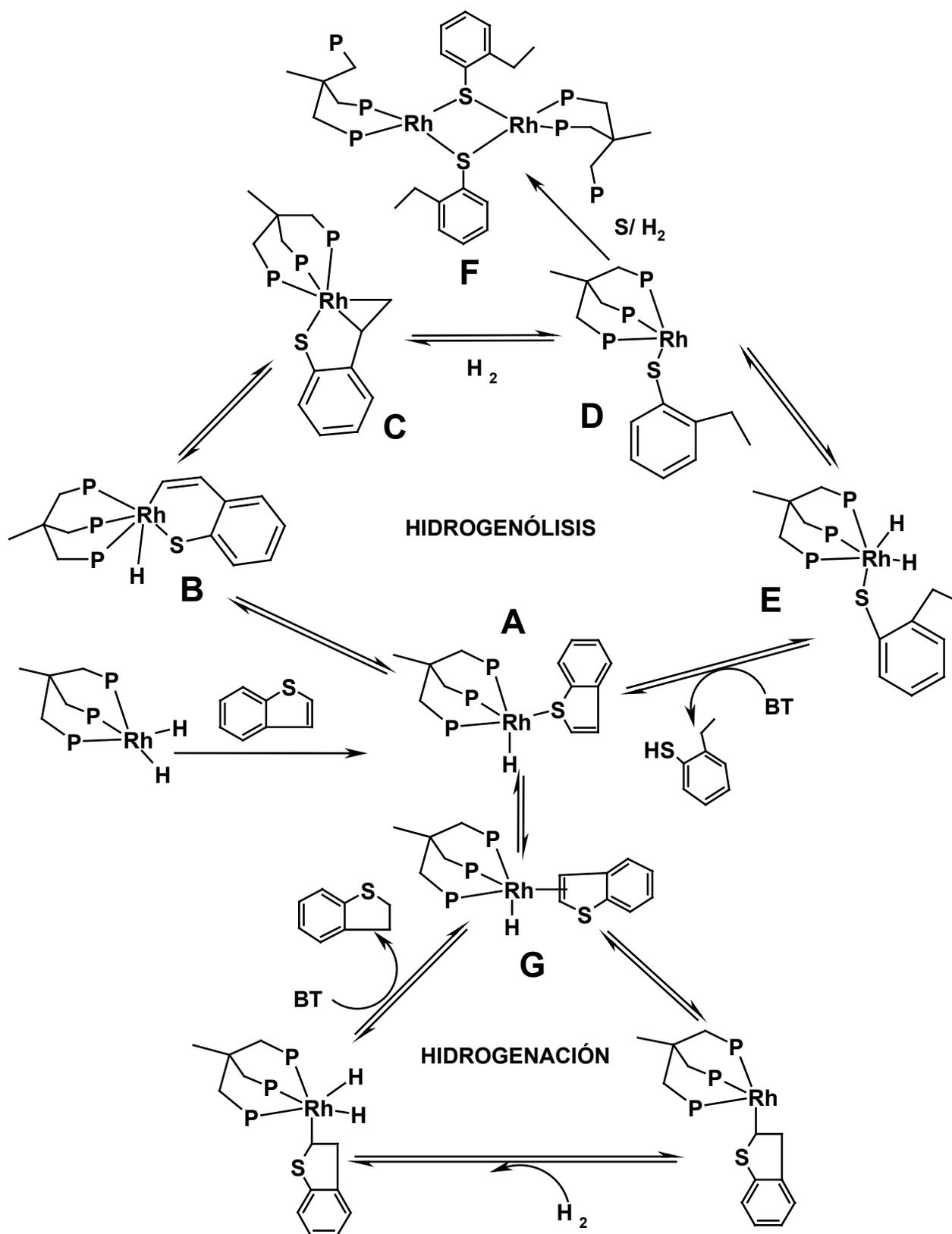


Figura 2.4.2.- Hidrogenólisis e hidrogenación en un sistema con baja competencia.^{30,31}

2.5.-TIOMETALACICLOS.

Como se mencionó anteriormente uno de los pasos claves en la hidrogenólisis es la formación de los tiometalacilos; se ha observado que los tiofenos en general, reaccionan con centros metálicos ricos en electrones, preferentemente con aquellos que tienen sitios de coordinación vacíos ó fácilmente generables, formando como producto un tiometalacilo, resultado de la inserción del centro metálico en el enlace C-S, debido a la ruptura de este enlace C-S. Figura 2.5.1.

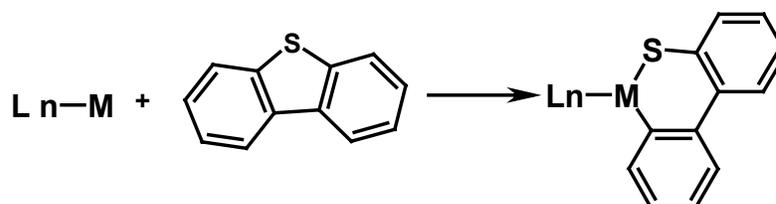


Figura 2.5.1.- Formación del tiometalacilo de dibenzotiofeno.

Se describirán a los dibenzotiofenos más ampliamente, debido a que son la base estructural de la familia de sustratos empleados en nuestros experimentos y en vista de que son una aproximación a las sulfonas de dibenzotiofeno, tal como veremos más adelante los tiometalacilos de dibenzotiofenos son intermediarios importantes en HDS, los cuales pudieran formarse en el proceso de activación/desulfuración de las sulfonas. En particular con dibenzotiofeno existen informes de formación de tiometalacilos, producto de la escisión del enlace C-S del dibenzotiofeno con compuestos organometálicos, observados en una gran variedad de compuestos ricos en electrones como por ejemplo; utilizando compuestos mononucleares ($[Cp^*Ru(CO)_2Cl]$ Angelici^{32,33}, $[(bipy)(COD)Ni]$ Eisch³⁸, $[Pt(PEt_3)_3]$ García³⁹); dinucleares ($[Ni(dippe)H]_2$ Jones^{40,41}, García⁴²) y cúmulos metálicos ($[Fe_3(CO)_{12}]$ Rauchfuss³⁴, $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$ Arce³⁵, $[Ru_3(CO)_{12}]$ García³⁶, $[(\eta^5Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$ Suzuki³⁷).

A continuación se revisarán los reportes más relevantes e ilustrativos en que se observa este tipo de intermediarios, especialmente en aquellos que utilicen elementos del grupo 10 (Ni, Pt, Pd), de la familia del níquel, que es el metal utilizado experimentalmente en este trabajo de tesis.

En la literatura son muy pocos los reportes sobre activación de sulfonas de dibenzotiofenos, en los cuales se hubiese observado la activación de dichos compuestos, en la mayoría proponen intermediarios tiometalaciclicos y metalaciclicos los cuales forman productos de hidrógenolisis como por ejemplo bifenilo; sin embargo las rutas de reacción no son del todo claras.³⁸

2.5.1.-METALACICLOS A PARTIR DE COMPUESTOS MONONUCLEARES.

Uno de los primeros trabajos reportados, utilizando ligantes auxiliares nitrogenados fue hecho por Eisch³⁸ y colaboradores, hicieron reaccionar el complejo metalico 2,2'-bipiridil-1,5-ciclooctadieno-niquel (0), variando el ligante nitrogenado desde 2,2'-bipiridil, fenantrolinas hasta piridinas, observando la formación de intermediarios valiosos en la HDS, como por ejemplo metalaciclos (Figura 2.5.1.1), en el reporte comparan los rendimientos para las diferentes aminas que utilizaron, observando el mejor rendimiento es con 2,2-bipiridil (Tabla 2.5.1.1).

Aunque en estos resultados es posible observar que los rendimientos son bajos, lo relevante es que se dan reacciones de HDS con ligantes σ donadores por nitrógeno, se propusieron la formación de intermediarios claves como metalaciclos y sulfuros.

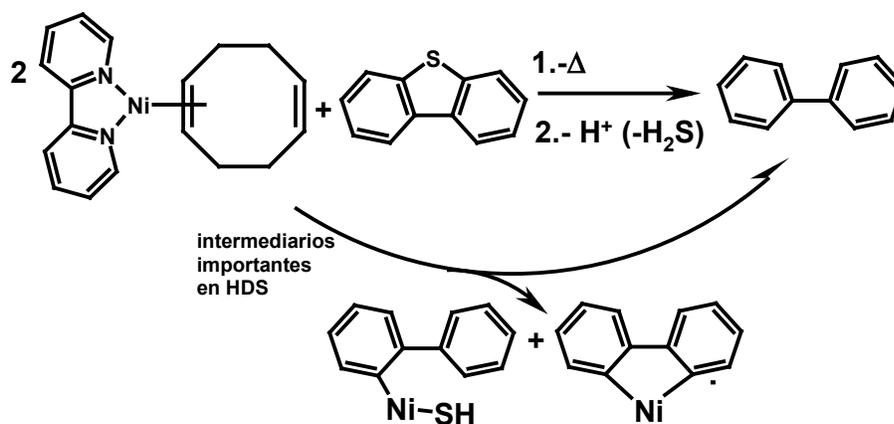


Figura 2.5.1.1. -Reactividad de 2,2'-bipiridil-Niquel (0)-COD con Dibenzotiofeno, con evidencia de adición oxidativa por transferencia de electrones.³⁸

aminas	% bifeniilo
2,2'-bipiridilo	45
4-(dimetilamino)piridina	21
etilendiamina	17
1,10-fenantrolina	16
piridina	14
hexametilfosforo triamida	14
N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina	8
1,8-bis(dimetilamino)naftaleno	7
N,N'-dimetilpiperazina	4

Tabla 2.5.1.1. - Aminas utilizadas por Eisch, los rendimientos de conversión a bifeniilo obtenidos, con las diferentes amina donadoras.³⁸

Una de las aportaciones primigenias más importantes fue el estudio de la reactividad del sistema $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con DBT formando uno de los primeros tiometalaciclos para este metal con formulación $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]^{39}$. Este tioplatinacilo reacciona en presencia de hidruros formando y liberando bifeniilo, que es el producto orgánico de HDS del DBT. El azufre inicialmente forma el compuesto $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})]$, el cual en presencia de ácidos forma H_2S (Figura 2.5.1.2), es de resaltar que se obtienen los mismos productos que en el proceso industrial. Resultados equivalentes se han observado para el BT y T. Este sistema se considera un buen modelo de lo que sucede en fase heterogénea, ya que los catalizadores empleados en la industria son fuentes potenciales de hidruros y también de hidrógenos ácidos

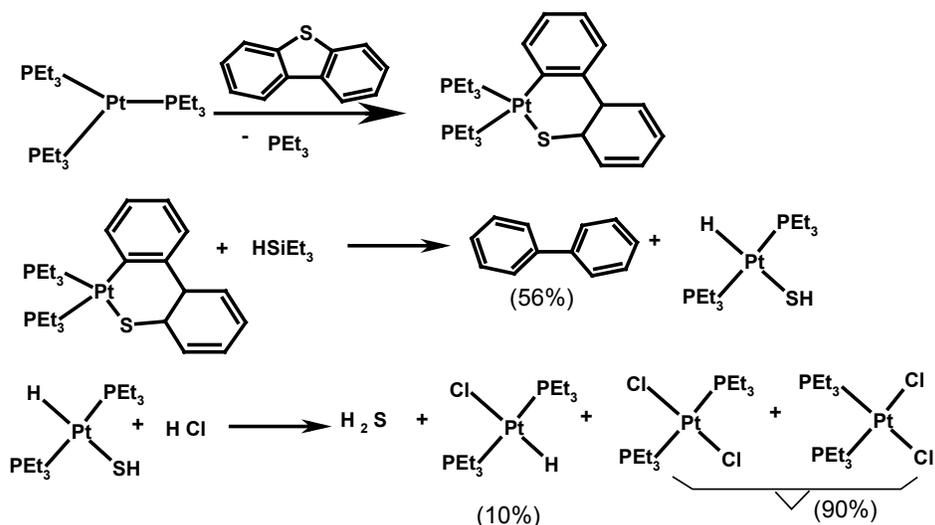


Figura 2.5.1.2.- Formación e identificación de los tioplatinaciclos, y los productos de hidrodesulfuración con diferentes fuentes de hidruros y protones.³⁹

2.5.2. – METALACICLOS A PARTIR DE COMPUESTOS DINUCLEARES

Los complejos metálicos del grupo 10 (Ni, Pt) forman tiometalaciclos estables con T, BT, DBT, con excepción del Pd. El grupo de trabajo de Jones⁴⁰ reportó con el dímero [Ni(dippe)H]₂ la formación de tioníquela-ciclos con los sustratos que presentan menores rendimientos en HDS como son; DBT, MeDBT, excepto con Me₂DBT; cuyas formulaciones son [(dippe)Ni(η²-(C,S)DBT)], [(dippe)Ni(η²-(C,S)MeDBT)], respectivamente. Los autores proponen que el Me₂DBT debe formar un complejo similar no aislado, propuesto en función de que lograron la formación del tioplatinaciclo con el dímero de platino [Pt(dippe)H]₂, caracterizado inequívocamente por R-X con formulación [(dippe)Pt(η²-(C,S)Me₂DBT)] el cual es producto de la escisión del enlace C-S del Me₂DBT, también aislaron los otros tiometalaciclos con DBT y MeDBT con formulaciones similares. En esta publicación se informó⁴⁰ que el dímero de níquel favorece la formación de los derivados bifenílicos productos de hidrogenación con H_{2(g)}, caso contrario para el compuesto de platino donde es necesario un exceso de este dímero de platino para que exista desulfuración, debido probablemente a la mayor estabilidad del tiometalaciclo formado, Figura 2.5.2.1.

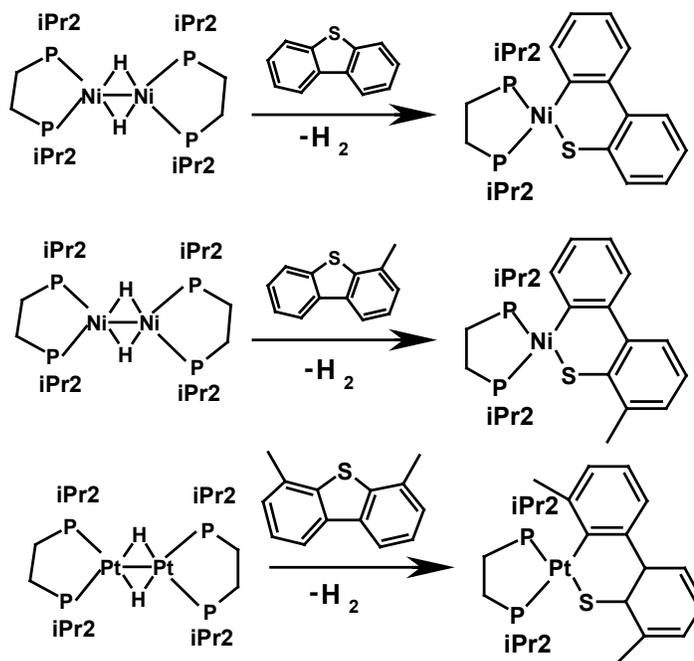


Figura 2.5.2.1. -Formación de tiometalacilos con complejos del tipo $[M(\text{dippe})\text{H}]_2$ con $M=\text{Ni}, \text{Pt}$.⁴⁰

Jones⁴¹, ha estudiado la reactividad de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, en donde utilizaron el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ observándose la escisión del enlace C-S de todos los sustratos. En todos los tiofenos en general se mostró la ruptura C-S inclusive con los derivados más sustituidos como por ejemplo 4,6-Me₂DBT, el cual presentó una reactividad similar a la de DBT. Obteniendo la formación inicial del tiometalacilo correspondiente y con la posterior adición de H₂(g) se libera el bifenilo derivado con la regeneración del dihidruro dímérico $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ de partida. Realizaron experimentos de intercambio entre los tiofenos y observaron que el orden de estabilidad termodinámica de los intermediarios tiometalacilos es $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-dibenzotiofeno})] \gg [(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-tiofeno})] > [(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-benzotiofeno})]$. Los autores establecieron que la especie $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ de 14 e⁻, es clave en el proceso de desulfuración. Figura 2.5.2.2.

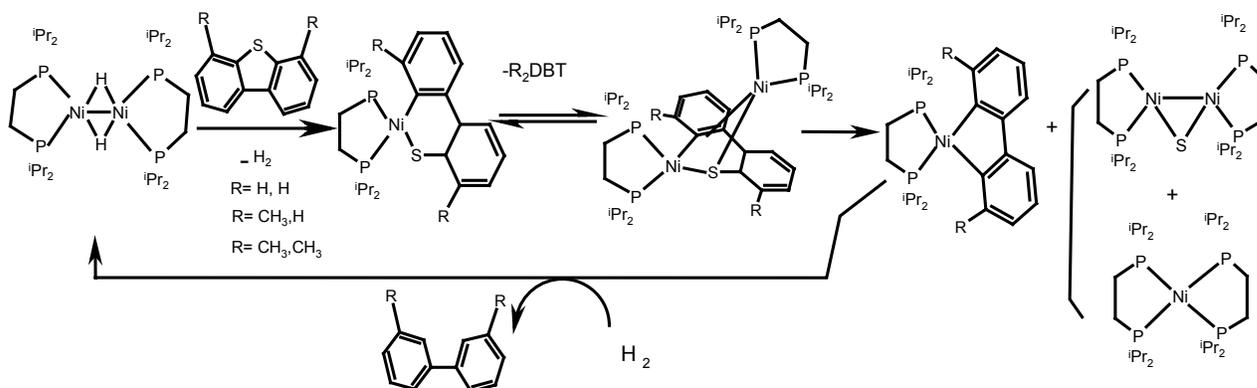


Figura 2.5.2.2.- Reactividad de $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ con dibenzotiofenos y sus derivados metilados, con la formación de aductos metalacíclicos y la hidrogenación para liberar bifenilos derivados.⁴¹

Nuestro grupo de trabajo informó recientemente la desulfuración catalítica de DBT y Me_2DBT , utilizando complejos organometálicos de níquel tales como $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{H}]_2$ y $[\text{Ni}(\text{PET}_3)_4]$, en cantidades entre 0.1-1 % del metal, con adición de otros promotores como los alquil Grignard los cuales favorecen la desulfuración y la formación de subproductos como MgX_2 ($\text{X}=\text{Br}$ ó Cl) y MgS , la formación de estos productos actúa como fuerza motriz en la reacción, los rendimientos de reacción oscilan entre 90-100% de conversión a bifenilos.⁴²

De este trabajo se propone el siguiente mecanismo de reacción, Figura 2.7.3. En este mecanismo se propone la formación de un tiometalaciclo (**A**), la adición del reactivo de Grignard sugiere la formación de un Tiolato (**B**), seguido por una inserción migratoria para la formación del complejo de acoplamiento cruzado (**C**), que con otra molécula de Grignard formara los subproductos MgS , MX_2 donde ($\text{X}=\text{Cl}$ ó Br) y permitirá al complejo un segundo acoplamiento cruzado, que finalmente se favorece mediante la inserción de otra molécula de DBT para formar nuevamente el complejo tiometalacíclico y continuar con el ciclo catalítico hasta agotar el reactivo de Grignard.

Otra ruta alterna en este mecanismo es la siguiente; una vez formado el tiolato (**B**) con R=isopropilos con protones β potencialmente reactivos, se puede favorecer la β -eliminación, formando olefinas y generar el intermediario (**C**) producto de inserción migratoria.

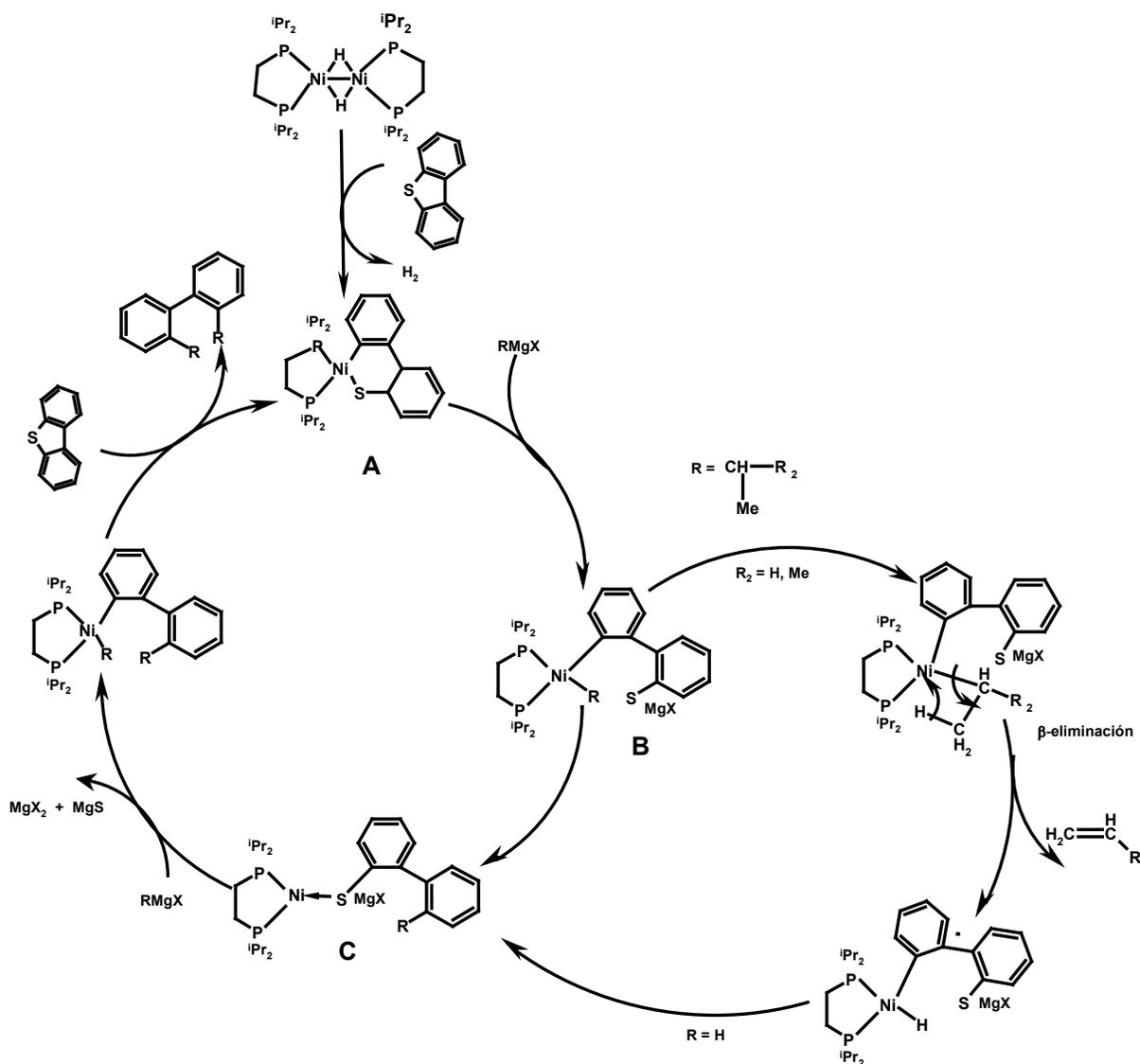


Figura 2.7.3.-Ciclo catalítico para HDS para dibenzotiofeno con Grignard.⁴²

3.-ANTECEDENTES.

3.1.- ACTIVACIÓN DE SULFONAS CON METALES DE TRANSICIÓN.

Existen pocos reportes donde se explore la reactividad de las sulfonas, sin embargo, existe un ejemplo de la reactividad de sulfonas frente a carbonilos metálicos de Chow y colaboradores⁴³, quienes hicieron reaccionar $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ fotoquímicamente con 2,5- Me_2TO_2 , para formar el complejo $[(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$, prueba de una activación de este tipo de compuestos. Figura 3.1.1

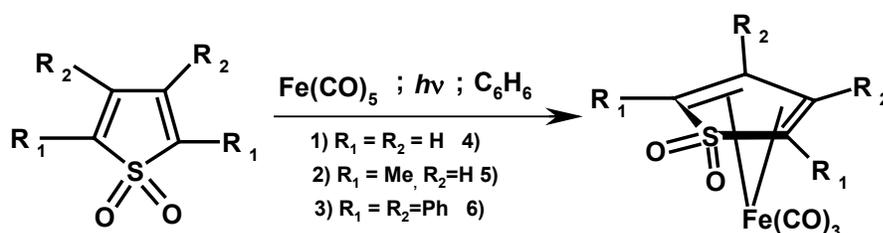


Figura 3.1.1.-Reactividad de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ frente a $(2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)$.⁴³

Años más tarde Eekhof y colaboradores⁴⁴ hicieron reaccionar el mismo carbonilo metálico con óxido de trimetilamina, dando como resultado la formación del complejo $[(\eta^1\text{-NHMe}_2)(\eta^4\text{-}((\text{C,C})2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2)]$, que presenta un ligante dimetilamino unido al hierro. Este complejo en presencia de un exceso de Me_3NO libera el $2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2$, pero no se observaron los productos de desulfuración. Figura 3.1.2.

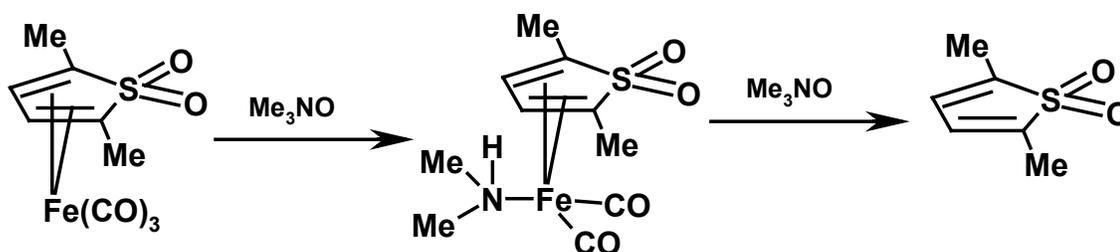


Figura 3.1.2.- Reactividad de $[(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ frente a Me_3NO .⁴⁴

Otro ejemplo de reactividad de dibenzotiofenos y sus sulfonas es el reportado por Caubère⁴⁵ y colaboradores, en donde utilizan los complejos Ni-CRA'S y Ni-CRAL, como eficientes agentes desulfurantes de diferentes moléculas con azufre entre los más representativos están; tioles, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y sus derivados metilados. El NiCRA consiste en una mezcla de Ni(OAc)₂, NaH y *t*-AmOH (alcohol *teramílico*) en THF para la formación de este complejo. Es importante señalar que no se da ninguna información adicional de la estructura del complejo formado.

En este trabajo se observó la reacción selectiva sobre enlaces C-S, en moléculas donde existen otros grupos funcionales tales como C-O y C-N, se propone que esta selectividad permitía mantener las estructuras básicas a desulfurar, sin alterar otros grupos funcionales. En esta reacción no se dan detalles ó evidencias de los intermediarios formados, ni de las reacciones subsecuentes, los autores proponen un mecanismo de reacción por radicales libres el cual sigue la reacción de la Figura 3.1.3.

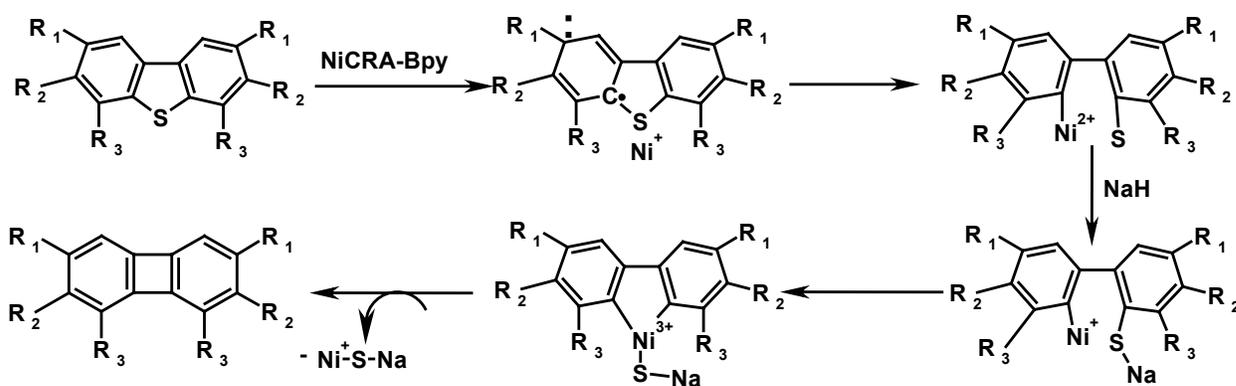


Figura 3.1.3.- Reactividad de NiCRA con moléculas azufradas.⁴⁵

En una publicación posterior los mismos autores informaron⁴⁶ la activación y desulfuración de moléculas tales como DBT, MeDBT, Me₂DBT, sulfona de DBT y compuestos con oxígeno y nitrógeno en anillos fusionados de seis miembros, donde reportaron altos rendimientos de desulfuración, además que la reacción es quimioselectiva a azufre, un esquema general de la reacción se presenta en la Figura 3.1.4, donde dependiendo del agente activador utilizado *t*-AmOH (alcohol *teramílico*) ó NHMPA (*N*-metil-3-hidroxi piperidina), con este último activador se encontró una diferencia importante en la conversión a bifenilos derivados alcanzada en la reacción de desulfuración.

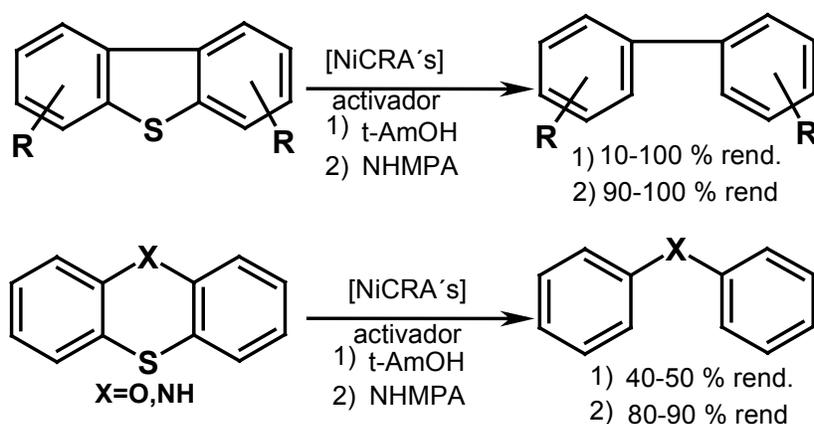


Figura 3.1.4.- Reacción de los compuestos NiCRA'S con dibenzotiofenos y derivados de anillos de seis miembros.⁴⁶

En la Tabla 3.1.1 se encuentran los resultados más importantes, donde los mejores rendimientos son obtenidos con la sal de la piperidina NMHPNa, probablemente debido a la formación de quelatos estables con este agente activador, el efecto observado es casi la duplicación del rendimiento presentado con *t*-AmOH, para los dibenzotiofenos sustituidos y con compuestos con heteroátomos en anillos fusionados, el caso de las sulfonas se incrementa 20% el rendimiento.

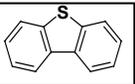
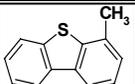
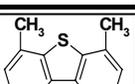
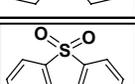
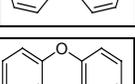
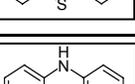
sustrato	t-AmOH		NMHPNa	
	Ni/S	% bifenilo/derivado	Ni/S	% bifenilo/derivado
	10	100	10	100
	10	47	5	100
	10	15	10	91
	10	81	10	98
	5	43	5	83
	5	42	5	98

Tabla 3.1.1.-Reactividad de NiCRA con moléculas azufradas impedidas, con grupos funcionales competidores y poco reactivos, Ni/S relación Metal/sustrato.⁴⁶

Recientemente Petrukhina y colaboradores.⁴⁷ Exploraron la reactividad de $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{-CCF}_3)_4]$ con sulfonas y selenonas, cuya reacción general es descrita en la Figura 3.1.5. En donde se informa la formación de complejos coordinados al sustrato de forma $\eta^1\text{-(O)}$ y $\eta^2\text{-(O,O)}$. Los autores analizaron las diferencias estructurales entre los ligantes libres y los complejos formados utilizando la técnica de difracción de R-X estas discrepancias son establecidas en la Tabla 3.1.2, identificando las diferencias en enlaces y ángulos de los compuestos resultantes, como se ha visto las sulfonas son ligantes donadores σ muy débiles, quedando de manifiesto la debilidad de esta interacción, por la pequeña elongación del enlace S=O al coordinarse, indicativo de la debilidad del enlace M—O en los compuestos caracterizados estructuralmente, reflejado en las distancias S=O.

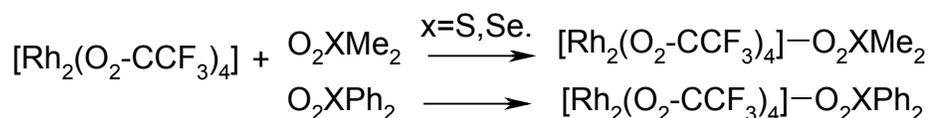


Figura 3.1.5.- Reactividad de $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{-CCF}_3)_4]$ con sulfonas ó selenonas, alquílicas y aromáticas.⁴⁷

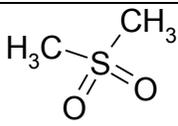
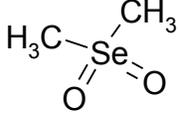
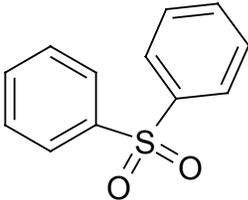
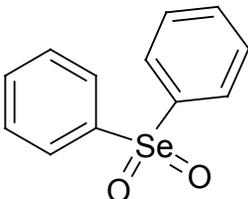
Molécula	Enlace(Å) Angulo (°)	Ligante libre	Ligante μ_2 -O- O' coordinado	Ligante η^1 -O coordinado
	S=O S-C O-S-O C-S-O C-S-C	1.446(3) 1.765(5) 117.3(2) 108.5(1) 104.8(2)	1.444(5) 1.744(7) 116.6(3) 108.3(3) 106.7(3)	1.453(4) 1.764(4) 115.5(2) 109.3(3) 103.5(4)
	Se=O Se-C O-Se-O C-Se-O C-Se-C	1.626(1) 1.905(2) 114.75(10) 108.56(8) 107.6(1)		1.640(2) 1.759(3) 118.53(13) 107.84(14) 104.1(2)
	S=O S-C O-S-O C-S-O C-S-C	1.437(2) 1.768(2) 119.2(1) 108.1(1) 104.1(1)	1.442(4) 1.758(5) 116.9(2) 108.0(2) 107.6(2)	1.442(2) 1.759(3) 118.53(13) 107.84(14) 106.33(13)
	Se=O Se-C O-Se-O C-Se-O C-Se-C	1.620 1.908 117.75 108.1 105.7	1.635(2) 1.908(3) 118.4(1) 107.1(1) 110.0(2)	

Tabla 3.1.2.- Comparación de ángulos de enlace, distancias de enlace entre sulfonas y selenonas libre ó coordinadas.⁴⁷

En este artículo los autores resaltan la formación de complejos η^1 -(O) de sulfonas y selenonas, donde se destaca que la débil interacción es reflejada en la pequeña modificación de las distancia S=O y Se=O, las modificaciones de los enlaces es alrededor de 0.01 Å para sulfonas y entre 0.013 Å para selenonas, respecto al ligante no coordinado, de manera general son menores las diferencias con S comparando con Se en complejos similares, ya sean alquílicos o aromáticos, proponiéndose que la interacción solamente es posible por donación σ , como se mencionó antes los enlaces S=O y Se=O no son afectados demasiado, ya que si se diera una retrodonación importante que alargaría más el enlace doble.

O'Connor y colaboradores⁴⁸, estudiaron la inserción de un metal de transición con un compuesto organometálico de cobalto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PPh}_3)_2]$ en el enlace C-S de alquínilsulfóxido y alquínilsulfona, Figura 3.1.6. Los autores observaron que los compuestos de alquínilsulfona favorecían la coordinación del enlace $[\eta^2\text{-(C,C)-C}\equiv\text{C}]$ al metal sobre la coordinación sobre los oxígenos de la sulfona, probablemente debido que forma enlaces σ y π mucho más estables, por efecto de la retrodonación del metal a los orbitales de antienlace haciéndolos más estables, Figura 3.1.6.

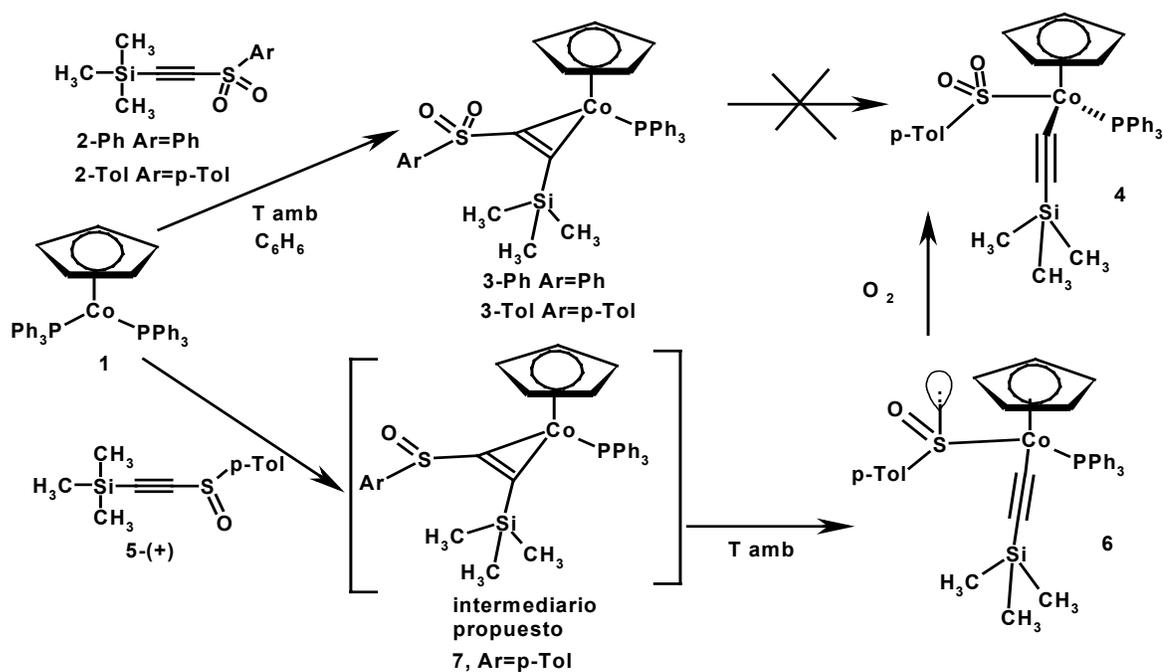


Figura 3.1.6.- Activación de alquínil sulfonas y sulfóxidos por el complejo de $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$.⁴⁸

En contraste los alquínilsulfóxidos no favorecieron la coordinación $[\eta^2\text{-(C,C)-C}\equiv\text{C}]$, pero facilitaron la adición oxidativa, probablemente debido a que no se encuentra tan congestionado estéricamente por el par electrónico libre en el azufre, y con el efecto observado anteriormente de retrodonación se facilite la ruptura del enlace C-S del alquínilsulfóxido.

En los pocos ejemplos de activación de sulfonas y sulfóxidos existentes hasta la fecha, se puede asegurar que existe una coordinación preferente como la monocoordinación y dicoordinación por los oxígenos y menos frecuente la coordinación al doble enlace ó la ruptura de enlaces C-S en sulfonas ó sulfóxidos producto de adición oxidativa.

3.2. –FORMACIÓN DE SULFINATOS.

El SO₂ es capaz de reaccionar con complejos metálicos alquílicos, arílicos o alílicos, en una tipo de reacción de inserción para producir complejos S-sulfinato, O-sulfinato, O.O'-sulfinato⁴⁹, Figura 3.2.1.

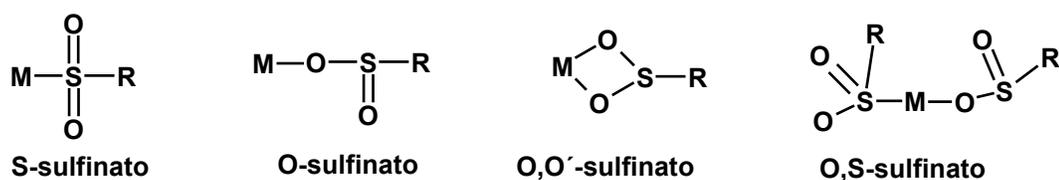


Figura 3.2.1.- tipos de sulfinato reportados.^{49,50}

El complejo O, S-sulfinato de Pd^{II} [$\{R(O)OS\}_2Pd$] (R=Ph o p-tolil) presenta dos fuertes señales en I.R., uno debido a $\nu(SO)$ a 1210/1200 cm⁻¹ y otro debido a $\nu(SOPd)$ a 990/975 cm⁻¹, la gran diferencia entre estos los números de onda, ha sido considerada como evidencia de la presencia de enlaces simultáneos M-O y M-S, probablemente formando una estructura polimérica⁵⁰. La pequeña diferencia en números de onda entre una banda y la otra del grupo SO₂ en el compuesto $[Ph_{3-n}Sn(CH=CH_2)(SO_2Ph)_n]$, en el cual (n =1 ó 2), se asignan al sulfinato enlazado O,O' simétricamente⁵¹, Figura 3.2.2.

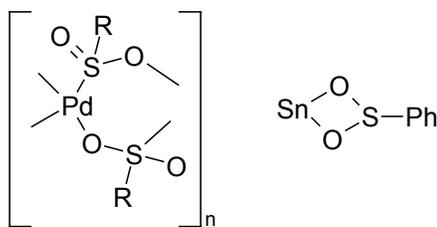


Figura 3.2.2.- Ejemplos de tipos de sulfinato con Pd⁵⁰ y Sn⁵¹.

El proceso en general involucra inserción de SO₂, en complejos alquílicos de metales de transición que reaccionan para formar productos que contienen el grupo S-sulfinato. Sin embargo, el complejo catiónico [bis(difenilfosfinoetanoetil)fenilfosfina](metil)níquel proporciona instantáneamente un complejo O-sulfinato cuya estructura fue confirmada por difracción de R-X de monocristal,⁵² Figura 3.2.3.

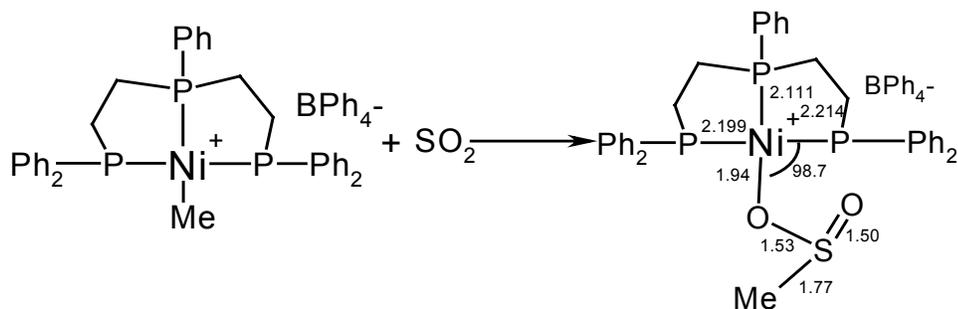


Figura 3.2.3.- Complejo sulfinato de níquel con fosfinas donadoras σ y aceptora π .⁵²

Considerando lo aquí descrito, en el presente trabajo de tesis se estudia la reactividad de las sulfonas de DBT y sus derivados metilados, la forma de coordinación de estas sulfonas y la posterior eliminación del azufre de estos compuestos como H₂S ó SO₂. Aprovechando estos conocimientos en la producción de materias potencialmente útiles, tales como los productos de hidrogenólisis de estos sustratos, contribuyendo así al conocimiento de la reacción de desulfuración, especialmente con el considerable aumento de estas sulfonas, producto del creciente uso del método de óxido desulfuración en la industria, las cuales fueron descritas en la parte de introducción de este texto.

- ²⁰ Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Chemistry and Engineering, Ed Wiley-VCH, Tokyo, **1999** p.p. 2
- ²¹ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. & Eng. Chem. Res.*; **31**, **1992**, 1577.
- ²² Rauchfuss T. B; *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 259.
- ²³ Chen, J.; Angelici, R. J.; *Coord. Chem. Rev.* **63**, **2000**, 206
- ²⁴ Roberto A.; Sanchez-Delgado.; *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions.* **2002**. Kluwer Academic Publisher.
- ²⁵ Jones, W. D.; Chin, R. M.; *Organometallics* **11**, **1992**, 2698
- ²⁶ Jones, W. D.; Chin, R. M., Ching, R. M., Roache J.H., Myers A. W.; *Polyhedron* **16**, **1997**, 3115.
Jones, W.D.; Chin, R. M.; *J. Organomet. Chem.* **472**, **1994**, 311.
- ²⁷ Kubas G., J.; *Inorg. Chem.* **18**, **1979**, 182.
- ²⁸ Kovalevsky A., Y.; Bagley K., A.; Coppens P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **124**, **2002**, 9241.
- ²⁹ Kabe T., Ishihara A., Qian W.; *Hidrodesulfurization and hidrogenitrogenation*, **1999**, Tokyo, Wiley –VCH.
- ³⁰ Sanchez-Delgado R. A., Rosales M; *Coord. Chem Rev.*; **196**, **2000**, 249.
- ³¹ Baralt, E.; Smith, S. J.; Hurwitz, I.; Horváth, I. T.; Fish, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **114**, **1992**, 5187.
Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sánchez- Delgado, R.A.; Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F.; *Organometallics* **16**, **1997**, 2465.
- ³² Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **125**, **2003**, 2064.
- ³³ Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *Organometallics.*; **24**, **2005**, 2168.
- ³⁴ Ann, E.; Ogilvy, M.; Draganjac, Thomas, B.; Rauchfuss, S.; Wilson, R.; *Organometallics*; **7**, **1988**, 1171.
- ³⁵ Arce, J. A.; Karam, A.; De Sanctis, Y.; Capparelli, M. V.; Deeming, A. J.; *Inorganica Chimica Acta* **285**, **1999**, 277.
- ³⁶ Chehata A., Oviedo A., Arévalo A., Bernés S., García J. J.; *Organometallics.*; **22**, **2003**, 1585.
- ³⁷ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **120**, **1998**, 1108.
- ³⁸ Eisch J. J., Hallenbeck L. E., Han K. I.; *J Org. Chem.*; **48**, **1983**, 2963.
- ³⁹ García, J. J.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **115**, **1993**, 12200.
- ⁴⁰ Jones, W. D.; Vicic, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **119**, **1997**, 10855.
Jones, W. D.; Vicic, D., A.; *Organometallics.*; **17**, **1998**, 3411.
- ⁴¹ Ref 31; Vicic D., Jones D. W; *J. Am. Chem. Soc.*; **121**, **1999**, 4070.
Vicic D., Jones D. W; *J. Am. Chem. Soc.*; **121**, **1999**, 7606.
- ⁴² Torres-Nieto J., Arévalo A. Garcia-Gutierrez P., Acosta-Ramirez A., García J. J.; *Organometallics.*; **23**, **2004**, 4534.
- ⁴³ Chow, Y. L.; Fossey J.; Perry, R. A.; *J. Chem. Soc; Chem. Comm.*; **1972**, 501.
- ⁴⁴ Eekhof, J. H.; Hogeveen H.; Kellogg, R. M.; *J. Chem. Soc; Chem. Comm.*; **1976**, 657.
- ⁴⁵ Becker S., Fort Y., Vanderesse R., Caubère P.; *J Org. Chem.*; **54**, **1989**, 4848.
- ⁴⁶ Kuehm-Caubère C., Guilmart A., Adach-Becker S., Fort Y., Caubère.; *Tetrahedron Letters.*; **39**, **1998**, 8987.
- ⁴⁷ Dikarev E. V., Becker R. Y., Block E., Shan Z., Haltiwanger C., Petrukhina M. A.; *Inorganic Chemistry.*; **42**(22), **2003**, 7098.
- ⁴⁸ O'Connor J. M., Brunker K. D., Rheingold A. L., Zakharov L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **127**, **2005**, 4180.
- ⁴⁹) Stanley E Livingstone; Geoffrey Wilkinson.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; **Vol 2**, Ligands,

- Ryan R. R.; Kubas G. J.; Moody D. C.; Eller R. G.; *Estruct. Bonding* (Berlin).; 46, **1981**, 47.
- ⁵⁰ Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds ,**Vol 9**.
Lorenz I. P.; Linder E.; Reuther W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 14, **1975**, 256.
- ⁵¹ Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds ,**Vol 9**.
Kunze U., Koola J. D.; *Naturforsch.*; 30b, **1975**, 91.
- ⁵² Comprehensive Organometallic Chemistry, **Vol 6**, Geoffrey Wilkinson.

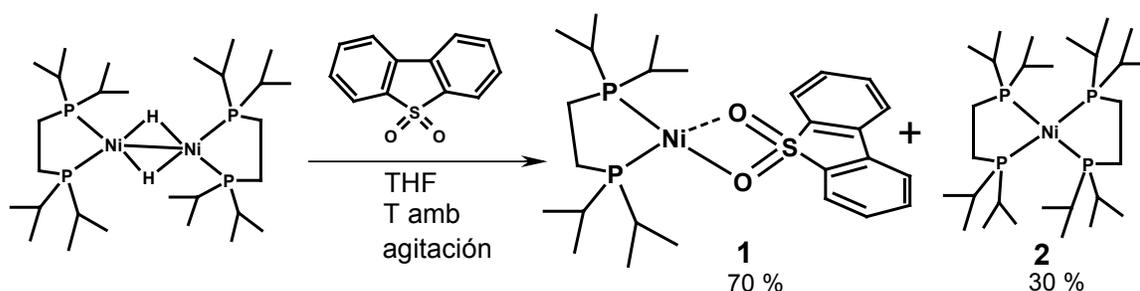
4.-HIPÓTESIS

Debido a que el compuesto dímérico $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ ha mostrado ser muy activo hacia reacciones de desulfuración de dibenzotiofenos poco reactivos. Se espera lograr la activación de las sulfonas por el enlace S-O, C-S, C-C ó C-H. Debido a la importante aportación de densidad electrónica de la fosfina alquílica, se espera que dicha activación inicial permita la subsecuente desulfuración de las sulfonas correspondientes formando compuestos orgánicos de valor agregado.

5.-Análisis de Resultados

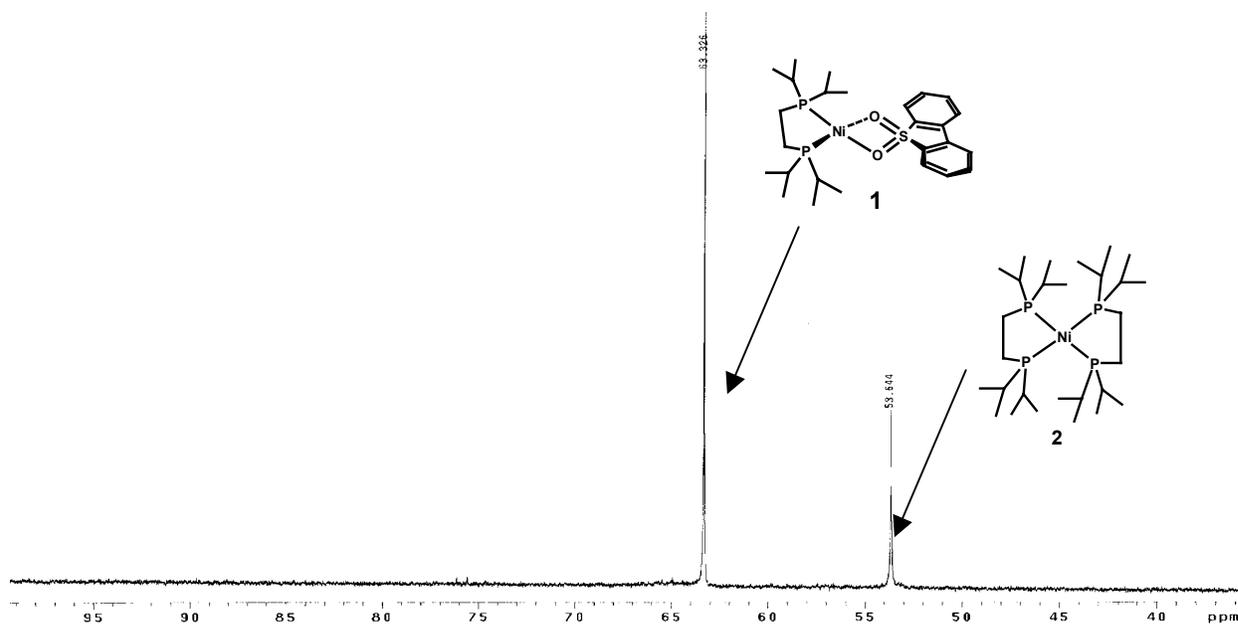
5.1. -Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con DBTO_2 .

La formación del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ (**1**), se realizó haciendo reaccionar el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con DBTO_2 en THF a temperatura ambiente durante 1 h en una relación molar 1:2, la disolución inicial de color vino-oscuro cambió a rojo cereza, se evaporó el disolvente y se secó al alto vacío durante 4 h, el compuesto **1** fue purificado solubilizando en hexano y filtrando vía cánula, la disolución fue evaporada y secada al alto vacío durante 4 h, una vez puro fue caracterizado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, utilizando $\text{THF-}d_8$ como disolvente. A continuación se muestra el análisis de los espectros obtenidos para las mezclas de reacción, para hacer evidente la diferencia entre sulfona coordinada y no coordinada en RMN. Dicha reactividad es descrita en la reacción 5.1.1.



Reacción 5.1.1. - Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con DBTO_2 .

El espectro 5.1.1 de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta una señal mayoritaria en 63.3 ppm, que fue asignada al complejo simétrico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ (**1**), el cual está enlazado a ambos oxígenos formando un quelato simétrico. Además presenta una pequeña señal en 53.664 ppm, debida a la formación de $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (**2**) producto de descomposición de **1**. En este caso se propone que el complejo **1** sea un quelato que forme un anillo de cuatro miembros, del mismo modo que los sulfinatos revisados en la literatura en la parte de antecedentes de este trabajo.



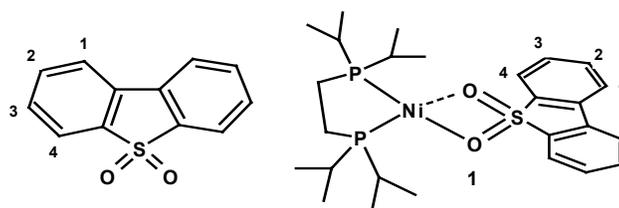
Espectro 5.1.1.- RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2(\text{O},\text{O})\text{DBTO}_2)](\mathbf{1})$.

El compuesto **1** una vez aislado puede descomponer en el compuesto **2**, sulfona libre y Ni(0), en periodos de tiempo mayores a un mes, en disolución se observa una descomposición alrededor del 30%, Espectro 5.1.1. La lenta cinética de descomposición, es debida probablemente a que el anillo de cuatro miembros formado no es estable termodinámicamente, favoreciendo la decoordinación de la sulfona y la formación de $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ que es un compuesto bisquelato con dos anillos de cinco miembros más estable termodinámicamente.⁵⁴

En RMN ^1H se registran las señales características debidas a los protones de tipo aromáticos del complejo **1** y las señales del ligante libre DBTO₂. Las señales aromáticas del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{O},\text{O})\text{DBTO}_2)]$ (**1**) δ : un doblete en 7.07 $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, un triplete en 6.84 $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, un triplete en 6.70 $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, un doblete en 6.51 $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, un multiplete en 2.06-1.88 CH, un multiplete en 1.52-1.42 CH₂ y un multiplete en 1.80-0.85 CH₃ ppm. El desplazamiento de las señales aromáticas ~ 1 ppm a alto campo con respecto a las de ligante libre se asignan al efecto de la coordinación.

La zona aromática del Espectro 5.1.2 de RMN ^1H , resulta evidente la protección de los protones de tipo aromático por efecto de la dicoordinación al fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$. En el Esquema 5.1.1 y la Tabla 5.1.1 se resumen las asignaciones de las señales debidas a protones de tipo aromático.

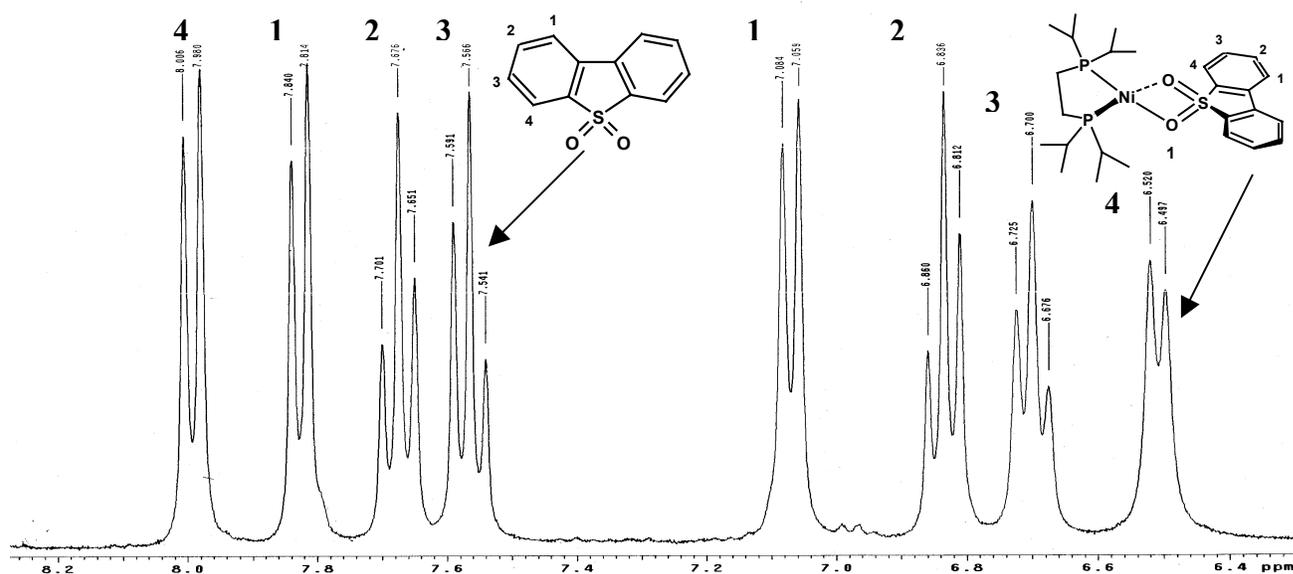
Es de resaltar que no hay evidencia de activación C-H al no existir señales de tipo de hidruros metálicos en el espectro de RMN ^1H .



Esquema 5.1.1.- Asignación para la sulfona libre y el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ (1).

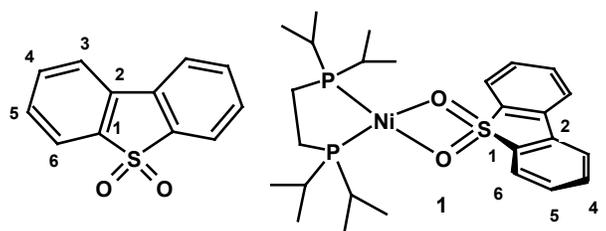
H	DBTO ₂	$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{(O,O)DBTO}_2)]$
1	7.827(d); $^3J=7.5$	7.072(d); $^3J=7.5$
2	7.657(t); $^3J=7.5$	6.836(t); $^3J=7.2$
3	7.555(t); $^3J=7.5$	6.700(t); $^3J=7.5$
4	7.964(d); $^3J=7.5$	6.508(d); $^3J=6.9$

Tabla 5.1.1.- Desplazamientos químicos de la sulfona libre y el complejo (1) en THF- d_6



Espectro 5.1.2.- RMN ^1H (zona aromática) del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ y DBTO₂.

El espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fue particularmente útil en la identificación de las especies, en particular la zona de las señales de tipo aromático del complejo **1**, debido a que confirman el efecto de protección en los carbonos al coordinarse la sulfona por ambos oxígenos, con respecto a la sulfona libre en el Espectro 5.1.3, se pueden examinar las asignaciones de los carbonos aromáticos de la sulfona libre y el complejo **1** en el Esquema 5.1.2 y la Tabla 5.1.2. La principal utilidad del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fue confirmar la estructura propuesta para el compuesto **1** y descartar algunas de tipo areno que presentarían señales a más alto campo en un intervalo alrededor de 70-50 ppm.

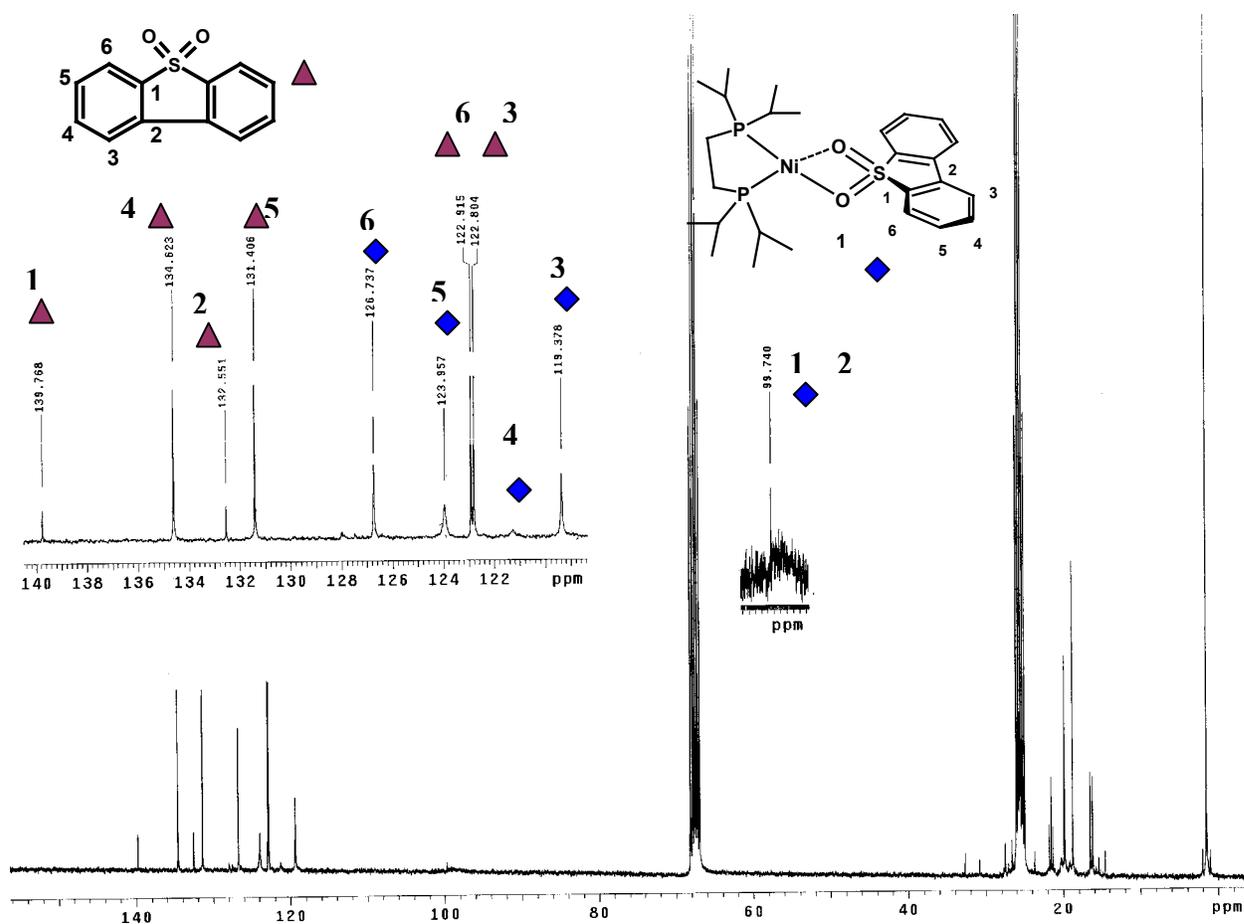


Esquema 5.1.2.- Asignación para sulfona libre y el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$.

C	DBTO ₂	$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{(O,O)-DBTO}_2)]$
1	139.697i	99.740 i, br
2	132.515i	99.735 i,br
3	122.795	119.378
4	134.627	126.737
5	131.406	123.957
6	122.875	122.225

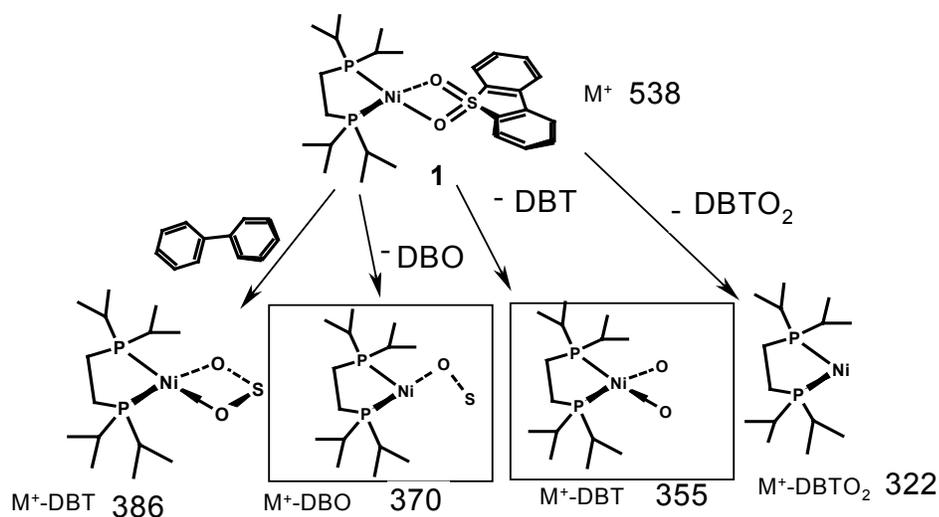
Tabla 5.1.2.- Asignación para la sulfona libre y el complejo **1**, i =C ipso, br= señal ancha.

El espectro 5.1.3 de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, presenta las señales características de los carbonos de tipo aromático, en los siguientes desplazamientos químicos y son asignadas a los carbonos; 99.74 C(1)_{ipso-S}, 99.73 C(2)_{ipso-C}, 119.38 C(3)-H, 122.23 C(6)-H, 123.95 C(5)-H, 126.73 C(4)-H, 25.866 (s, CH), 21.558 (pseudotriplete, CH₂, $^2J_{\text{P-C}}=18.47$ Hz), 18.814 (s, CH₃). Tal como se señala el complejo es dicoordinado por ambos oxígenos al fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$, este tipo de coordinación es la causa de la pérdida del carácter aromático en los anillos de la sulfona.

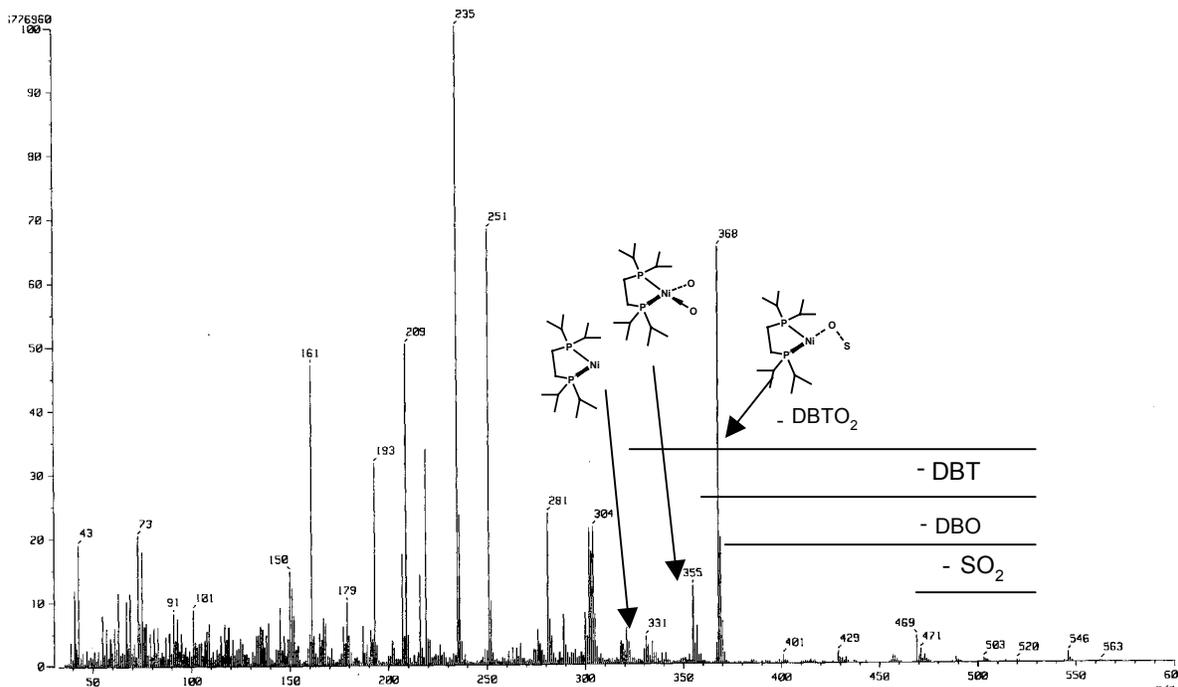


Espectro 5.1.3.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$.

El espectro de masas por impacto electrónico, no muestra ión molecular, pero si se observan fragmentos que confirman la posible estructura tales como; dippeNiO_2 , $\text{dippeNiO}_2\text{S}$, dippeNiOS , Ni(dippe) , los fragmentos que nos dan información de la especie formada son $\text{M}^+\text{-DBT} = 355$, $\text{M}^+\text{-DBO} = 368$, los cuales presentan la isotopía correspondiente para níquel⁵³, las fragmentaciones propuestas se presentan en el Esquema 5.1.3 y el Espectro 5.1.3.



Esquema 5.1.3.- Patrón de fragmentación propuesto para el complejo $[(dippe)Ni(\eta^2-(O,O)DBTO_2)]$ (1).



Espectro 5.1.3.- MS-EI del complejo $[(dippe)Ni(\eta^2-(O,O)DBTO_2)]$ (1).

En el espectro 8.3.1 anexo de IR se detectaron las bandas de absorción características del grupo SO_2 de $DBTO_2$, observándose un desplazamiento a menores números de onda de aproximadamente de 120 cm^{-1} , entendiéndose como un efecto de la coordinación del fragmento $[(dippe)Ni]$ de forma σ , a los oxígenos de $DBTO_2$. Esta importante diferencia entre las bandas de absorción de la sulfona libre

y coordinada, siguiereen que se ha debilitado el enlace S=O^{27,49}, debido a la donación σ de los oxígenos (Tabla 3.1.3). Caso contrario si existiera una donación π importante del metal a los orbitales de antienlace de los oxígenos de la DBTO₂, se desplazarían mucho más las bandas de absorción del grupo SO₂, indicando un debilitamiento mayor del enlace S=O. Las bandas afectadas en el espectro de IR son características para los movimientos de tensión simétrica y asimétrica del grupo SO₂ de la sulfona.

vibración	DBTO ₂	[(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO ₂)]
	539.4 s	-
	572.9 vs	-
tijera SO ₂	610.1 m	-
	706.6 s	-
tensión	734.9 s	798.5 vs
SO ₂ sim	1163.2 s	1021.3 vs
tensión	1288.4 s	1092.1 vs
SO ₂ asim	1448.5 m	1260.8 s
	1586.2 m	-
		2961.7 m

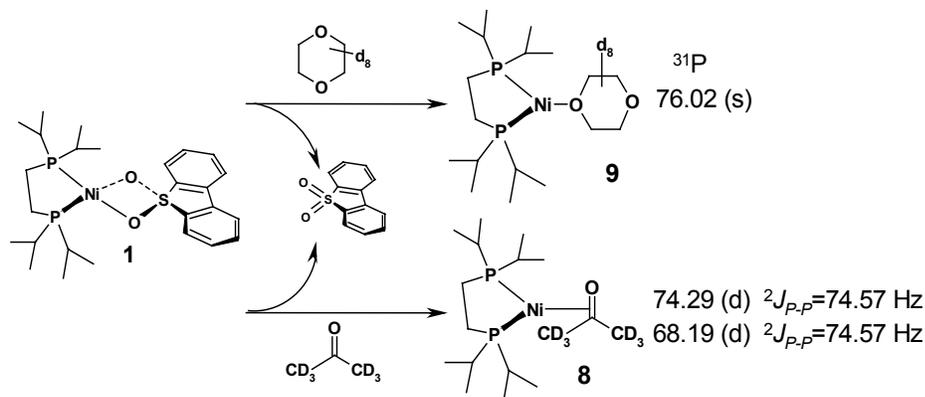
Tabla 5.1.3.- Bandas de absorción [cm⁻¹]; del complejo [Ni(dippe)(η^2 -(O,O)DBTO₂)] (**1**) y sulfona libre.

5.1.1. -Efecto del disolvente.

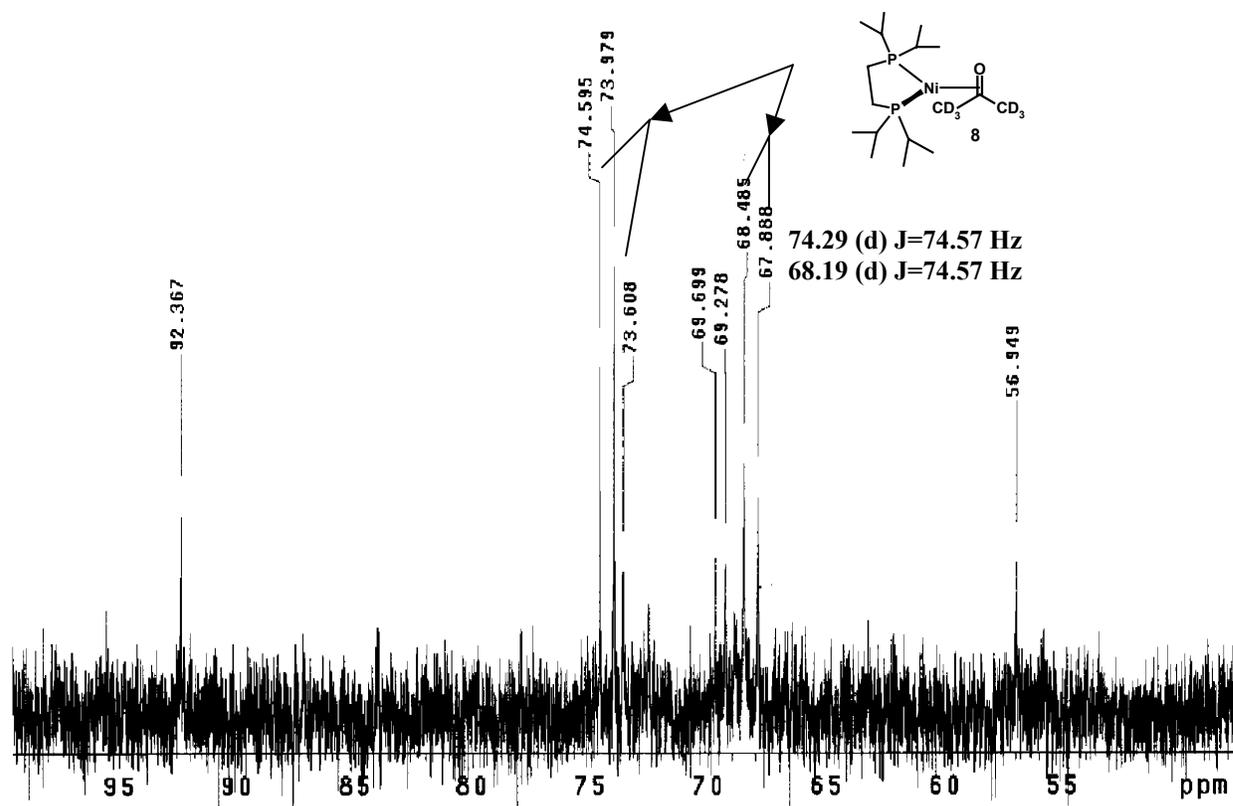
Se realizaron pruebas de estabilidad del complejo **1** en diferentes disolventes, encontrándose que en disolventes no polares, ni coordinantes tales como; hexano, tolueno y benceno, el complejo **1** es estable durante un mes, después de este tiempo lentamente forma el complejo **2**, el cual fue monitoreado por RMN ¹H y ³¹P{¹H}.

El utilizar disolventes más polares y coordinantes tal como; acetona y dioxano, favorecen la formación de los complejos solvatados, con la consecuente descoordinación de la sulfona a temperatura ambiente en 5 minutos y 1 h respectivamente. En ambos casos se monitoreó la formación de los aductos por RMN ³¹P{¹H}, observando la formación de los complejos del tipo [(dippe)Ni(η^2 -(C,O) acetona)] (**8**) y [(dippe)Ni(η^1 (O)-dioxano)] (**9**), (Espectros 5.1.1.1 y 5.1.1.2).

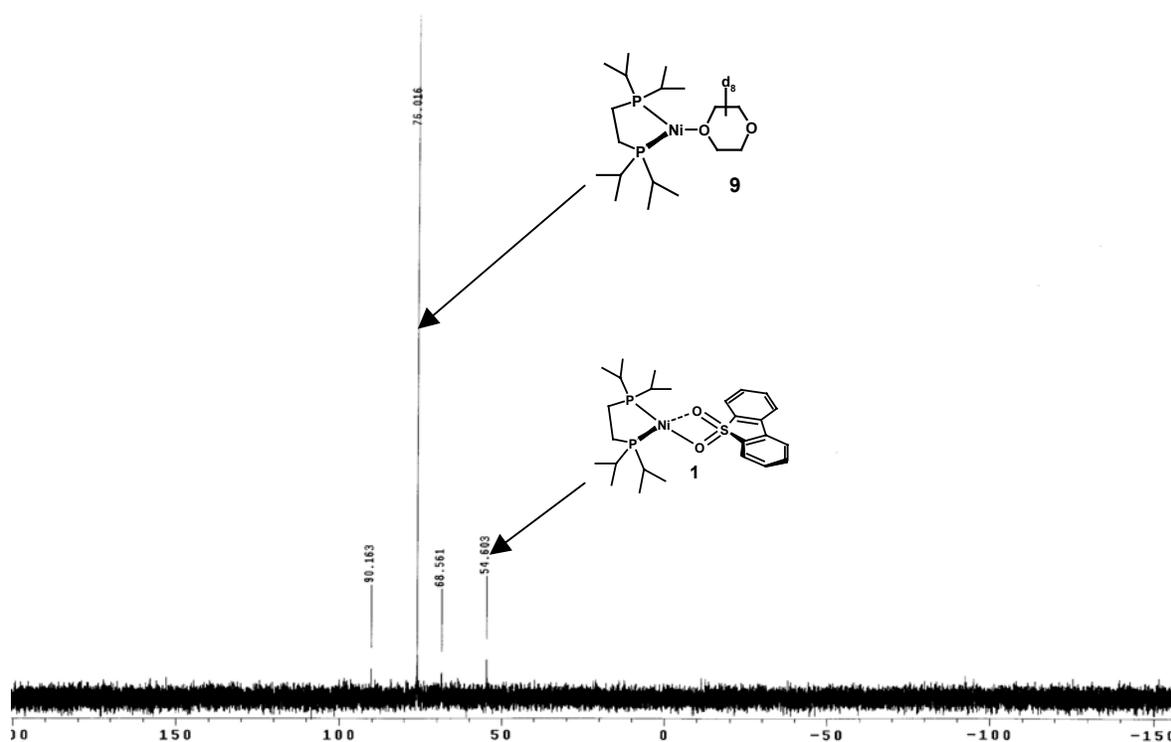
Cuando se intenta regenerar el complejo **1** con un exceso de DBTO₂ y calentamiento a 60 °C, se encontró que los solvatos **8** y **9** son bastante estables, la reacción es irreversible no observando la regeneración del complejo **1**. Por lo que se concluyó evitar dichos disolventes en las reacciones subsecuentes y la utilización preferente de THF ó tolueno debido a que el complejo es bastante estable en ellos.



Reacción 5.1.1.1.- Estabilidad del complejo **1** con acetona- d_6 o dioxano- d_8 .



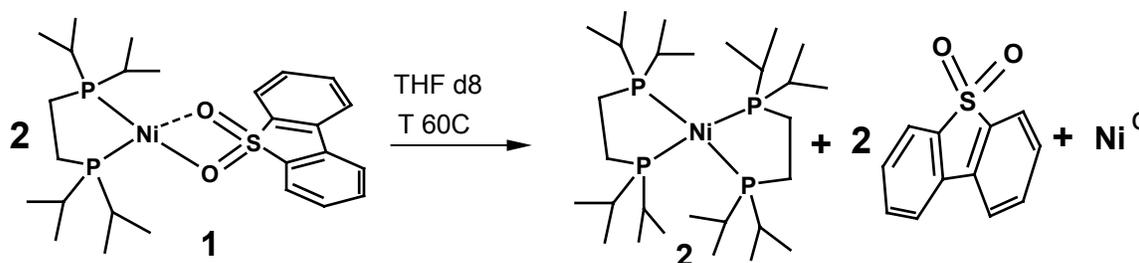
Espectro 5.1.1.1.- Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del solvato con acetona- d_6 [(dippe)Ni(η^2 -(C,O)acetona- d_6)]



Espectro 5.1.1.2.-Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del solvato con dioxano- d_8 , $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1(\text{O})\text{dioxano-}\text{d}_8)]$

5.1.2. -Efecto de la temperatura.

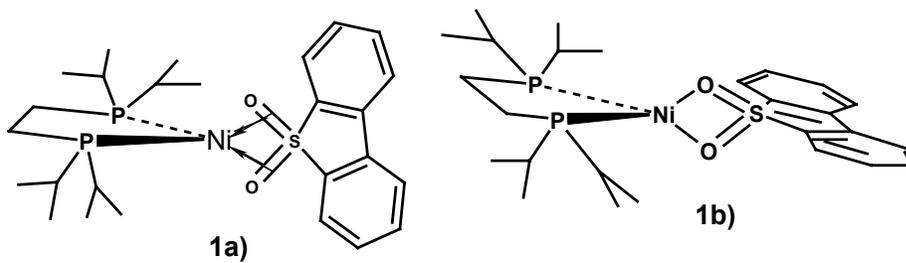
Se realizaron experimentos en RMN en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H , para estudiar la estabilidad térmica del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2(\text{O},\text{O})\text{DBTO}_2)]$ (**1**), calentando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ ocurriendo la descomposición de **1** a $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (**2**), la cual es cuantitativa después de 12 h en calentamiento continuo, Esquema 5.1.2.1, al continuar la termólisis se observa la producción de otros productos y la desaparición de **2**, como se verá más adelante.



Esquema 5.1.2.1.- Descomposición del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{O},\text{O})\text{DBTO}_2)]$ (**1**), al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (**2**).

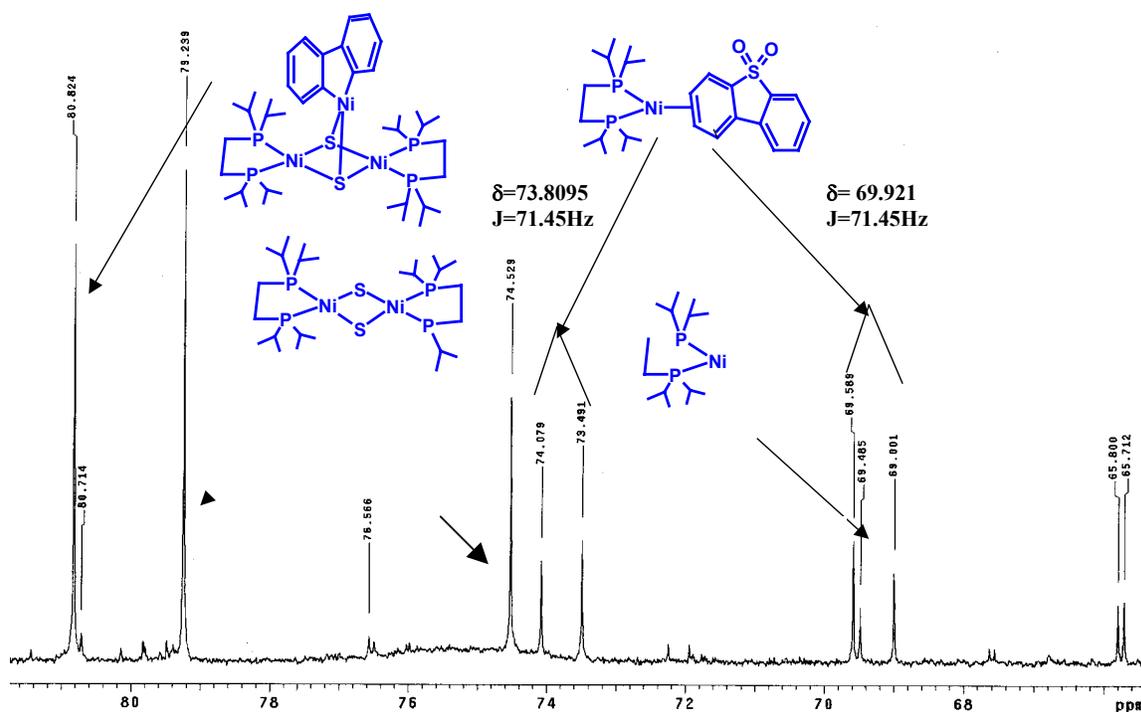
Se propone que la descomposición del complejo **1**, esté asociada a la baja estabilidad del anillo quelato de cuatro miembros, comparado con anillos bisquelato de 5 miembros que son más favorecidos entrópicamente, por dar lugar a complejos menos tensionados⁵⁴.

En virtud de que el complejo **1** es un compuesto de Ni (0), posiblemente se trate de un complejo con geometría tetraédrica, como posibilidades se ilustran en el esquema 5.1.2.2 dos de ellas, una de estas por coordinación de las dobles ligaduras S=O (**1 a**) ó por la coordinación de los oxígenos de forma terminal (**1 b**).

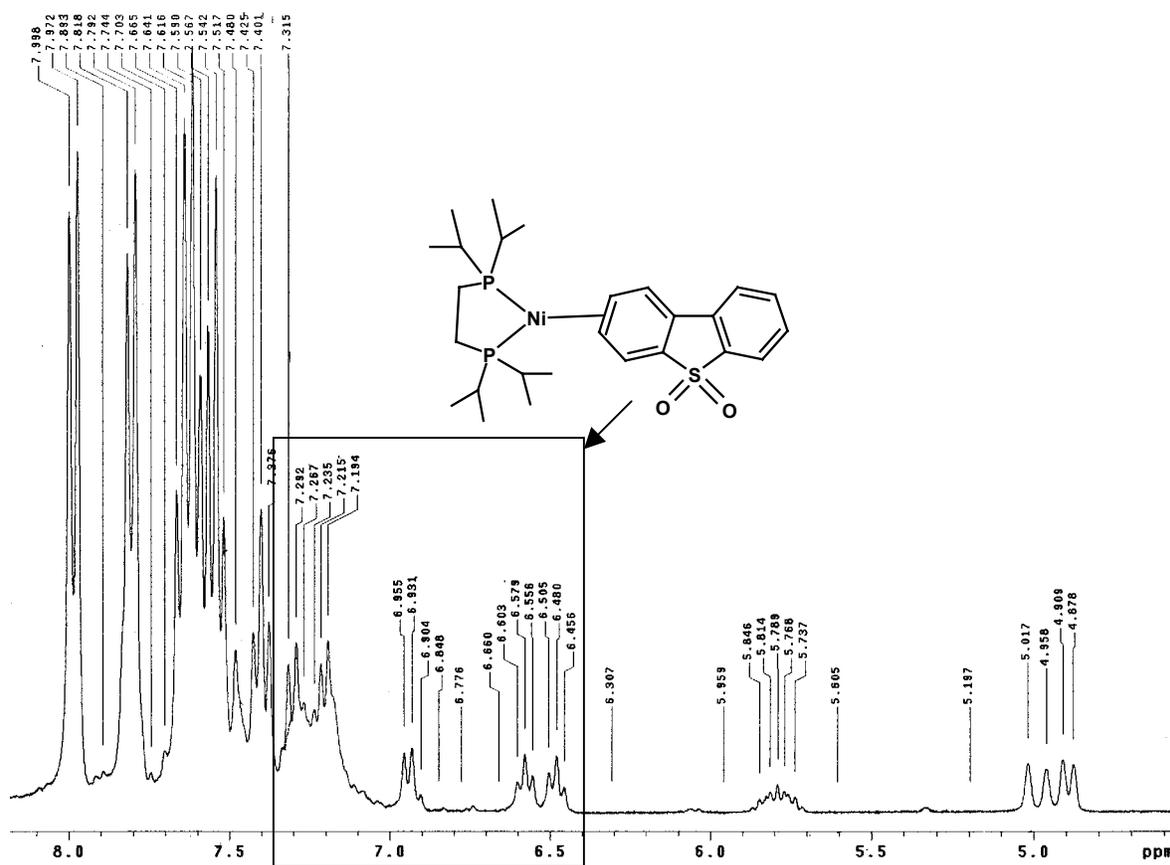


Esquema 5.1.2.2. -Estructuras propuestas para el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$, **1 a**) y **1 b**),

Cuando sé monitoreo la reacción de termólisis del sistema $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ en THF- d_8 a 60°C a través del tiempo, se detectan algunos intermediarios aislados e identificados antes por el grupo de Jones a partir del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$ ^{40,41}, utilizando RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Espectros 5.1.2.1, 5.1.2.3), para RMN ^1H Espectro 5.1.2.2 respectivamente. Entre los cuales destacan las siguientes especies $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)2,2'bifenilo})]$, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{Ni}(2,2'\text{bifenilo})]$, $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]_2$, $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$, DBTO_2 , así como las difosfinas dioxida $(\text{iPr})_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{iPr})_2$ y monooxidada $(\text{iPr})_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2$, respectivamente, Espectro 5.1.2.3.



Espectro 5.1.2.1.-RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo 1 después de 71 h de calentamiento a 60 °C.

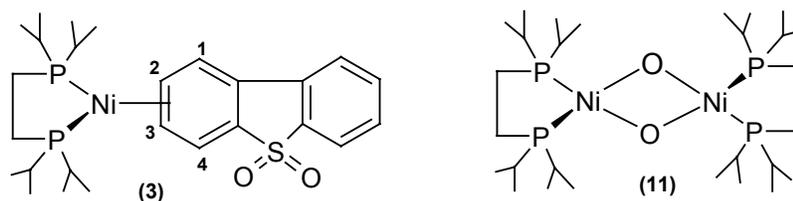


Espectro 5.1.2.2.-RMN ^1H del complejo 1 después de 71 h de calentamiento a 60 °C.

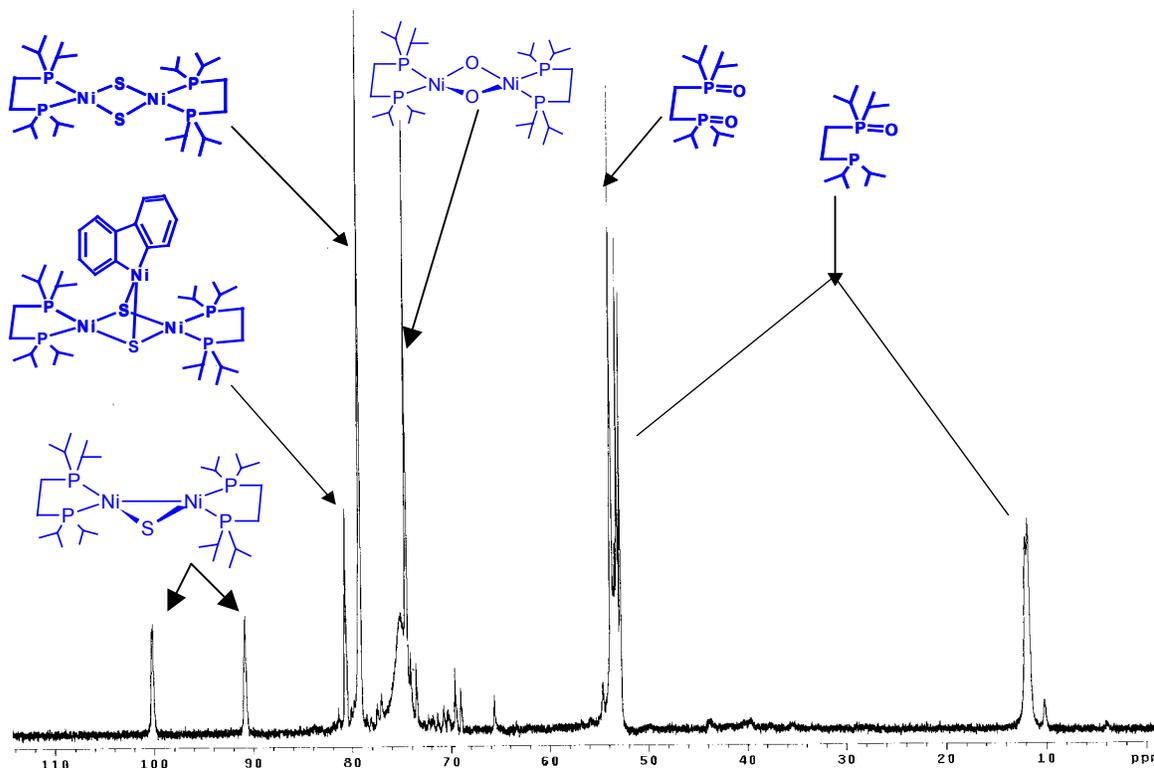
En el Espectro 5.1.2.1 de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales asignadas al compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)DBTO}_2)]$ (**3**), que son dos dobletes en 73.81 ppm $^2J_{\text{P-P}}=71.45$ Hz y 69.29 ppm $^2J_{\text{P-P}}=71.45$ Hz, en este caso fue particularmente útil la RMN ^1H para el compuesto coordinado $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)DBTO}_2)]$, observando un triplete en 6.48 $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, un triplete 6.58 $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, un doblete 6.94 $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, un multiplete entre 7.31–7.19 ppm respectivamente. Los dos tripletes aromáticos entre 6.48-6.58 ppm sugieren una coordinación del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ al anillo aromático de la sulfona, asignado a las posiciones 2 y 3 de un anillo aromático. Existen complejos similares reportados en la literatura con constantes de acoplamiento P-P en el intervalo $^2J_{\text{P-P}}=50\text{-}70$ Hz, donde el fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ se encuentra coordinado ($\eta^2\text{-(C,C)}$) al anillo aromático de quinolinas, haciendo a los fósforos inequivalentes cuya formulación general es $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)}(\text{quinolina}))]$ ⁵⁵.

Por las observaciones realizadas por Jones⁴⁰ en la formación del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})_2]$, proponemos un compuesto análogo con oxígenos puente $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-O})_2]$ (**11**), ver propuesta estructural en el Esquema 5.1.2.3, el cual es asignado al singulete en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en 74.526 ppm (Espectro 5.1.2.1), que también fue observado en los experimentos con las metil-sulfonas derivadas, Espectros 8.4.2 y 8.5.2 en el anexo.

Con base a la evidencia encontrada en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H para el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)DBTO}_2)]$ (**3**), La propuesta estructural es presentada en el Esquema 5.1.2.3, la cual presenta una coordinación a los carbonos 2,3 del anillo aromático.



Esquema 5.1.2.3.- Estructura propuestas para $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)DBTO}_2)]$ (**3**) y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{O})_2]$ (**11**).

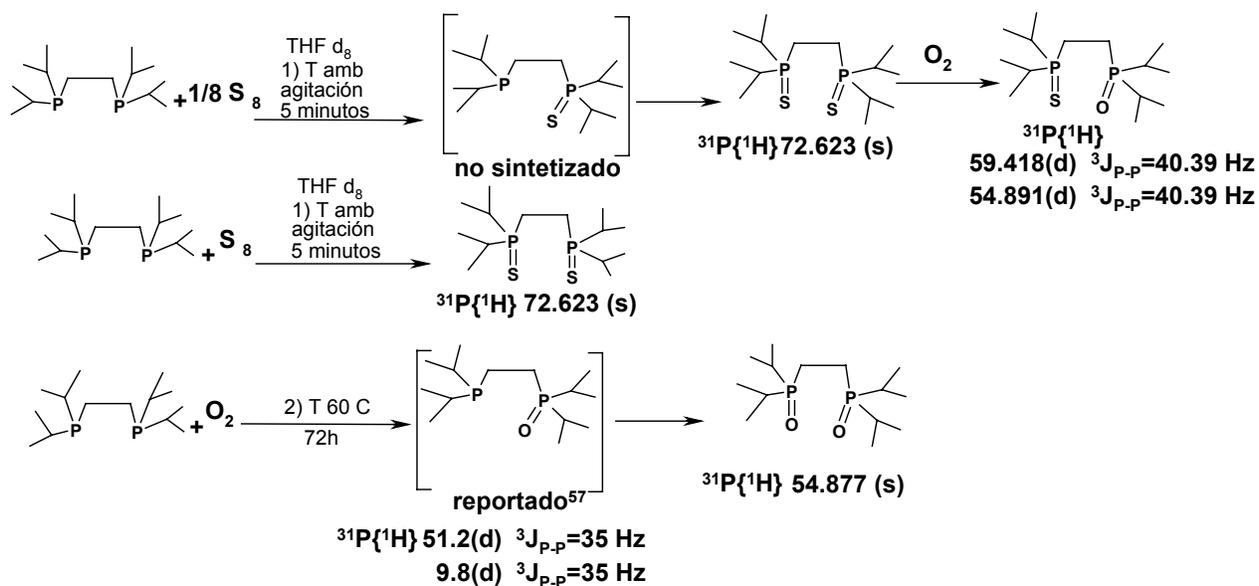


Espectro 5.1.2.3. -RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **1** después de 136 h de calentamiento a 60 °C.

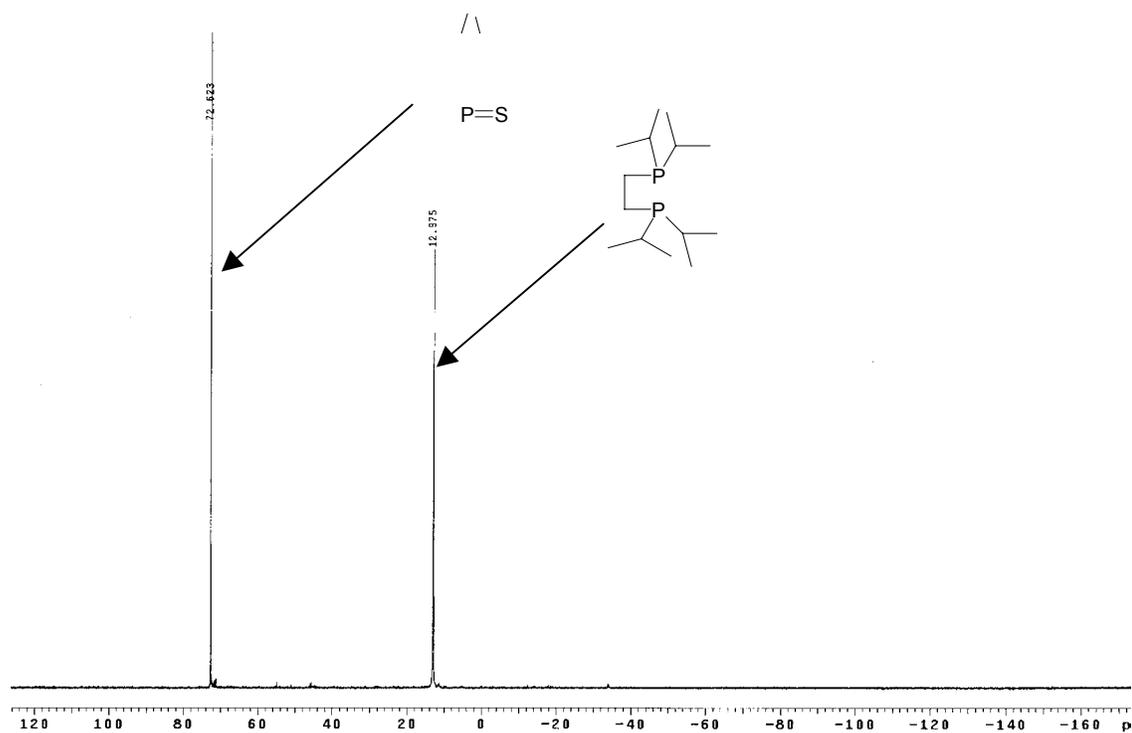
5.1.3. -Preparación de los sulfuros de la fosfina dippe.

Con el objetivo de identificar algunas señales de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) y además como potencial destino final de azufre y él oxígeno de las sulfonas, se realizaron preparaciones independientes de sulfuros y oxidos de fosfina para su comparación con las especies formadas *in situ*. Empleando la fosfina dippe, en la preparación se observan compuestos del tipo dippeX₂, X= O, S, (Espectros 5.1.3.1, 5.1.3.2). De los cuales se sintetizaron e identificaron por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, las especies dippeS₂, dippeO₂⁵⁶ y dippeSO, Reacción 5.1.3.1. En la literatura existe el reporte de la especie dippeO⁵⁷ que no fue posible sintetizarla independientemente.

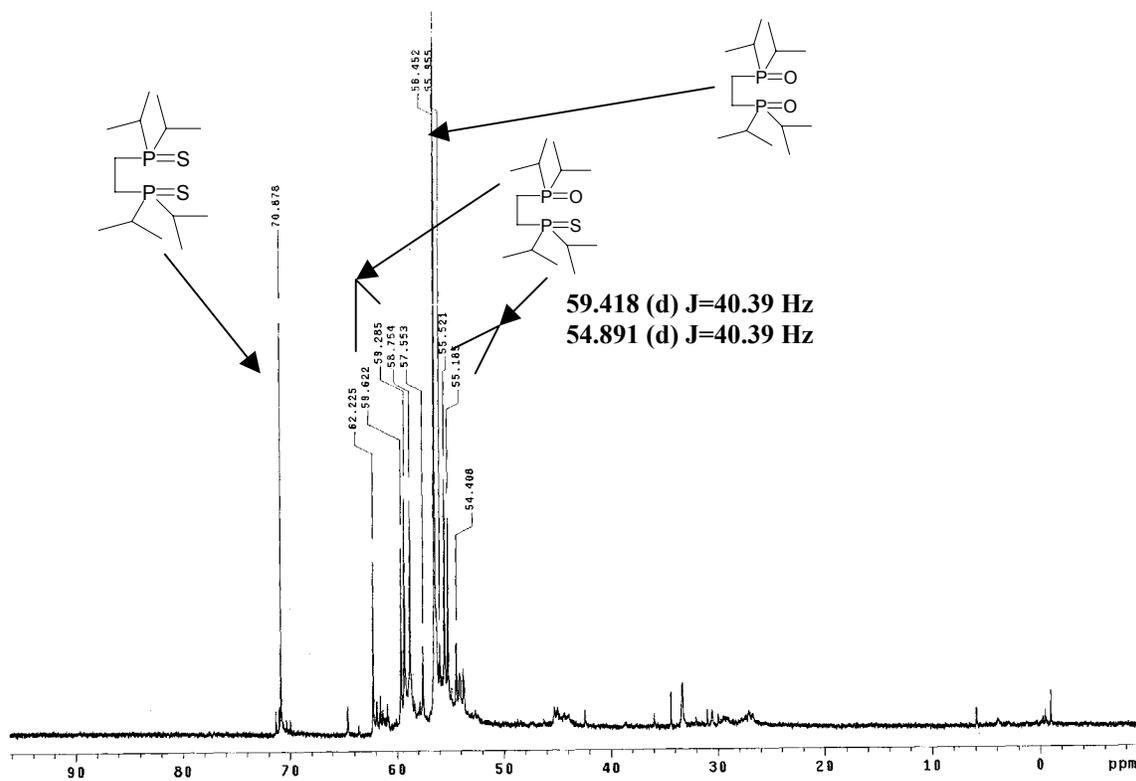
Del análisis de las especies preparadas anteriormente, se hizo una comparación con las especies finales de la reacción del complejo **1** con calentamiento de 136 h a 60 °C en atmósfera inerte disuelto en THF- d_8 (Espectro 5.1.2.3), encontrándose que el destino final de los oxígenos de la sulfona es la formación de los óxidos de la fosfina.



Reacción 5.1.3.1.- Reactividad de la fosfina dippe con azufre y oxígeno ref ^{56,57}.



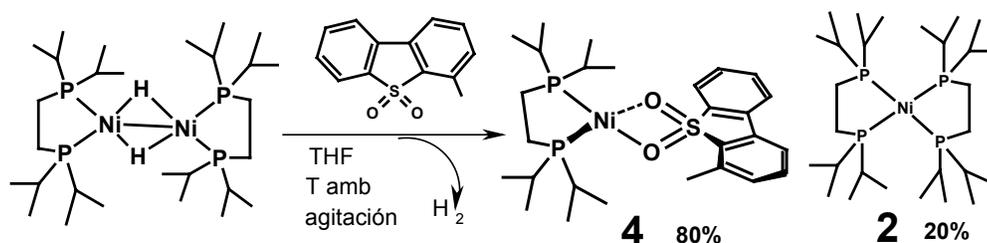
Espectro 5.1.3.1. –Espectro RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la difosfina dippe y el sulfuro dippe S_2 .



Espectro 5.1.3.2. -Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de dippeS₂, dippeSO⁵⁷, dippeO₂⁵⁶.

5-2. -Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con MeDBTO_2 .

De manera similar que en la sección 5.1 se sintetizó y purificó el complejo, haciendo reaccionar el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con MeDBTO_2 en una proporción 1:2 en THF a temperatura ambiente durante 1 h, la disolución inicial de color vino cambió a rojo cereza, se evapora el disolvente y se seca al alto vacío durante 4 h, Reacción 5.2.1, de igual manera se utilizó la mezcla para hacer más evidentes los efectos de la dicoordinación.

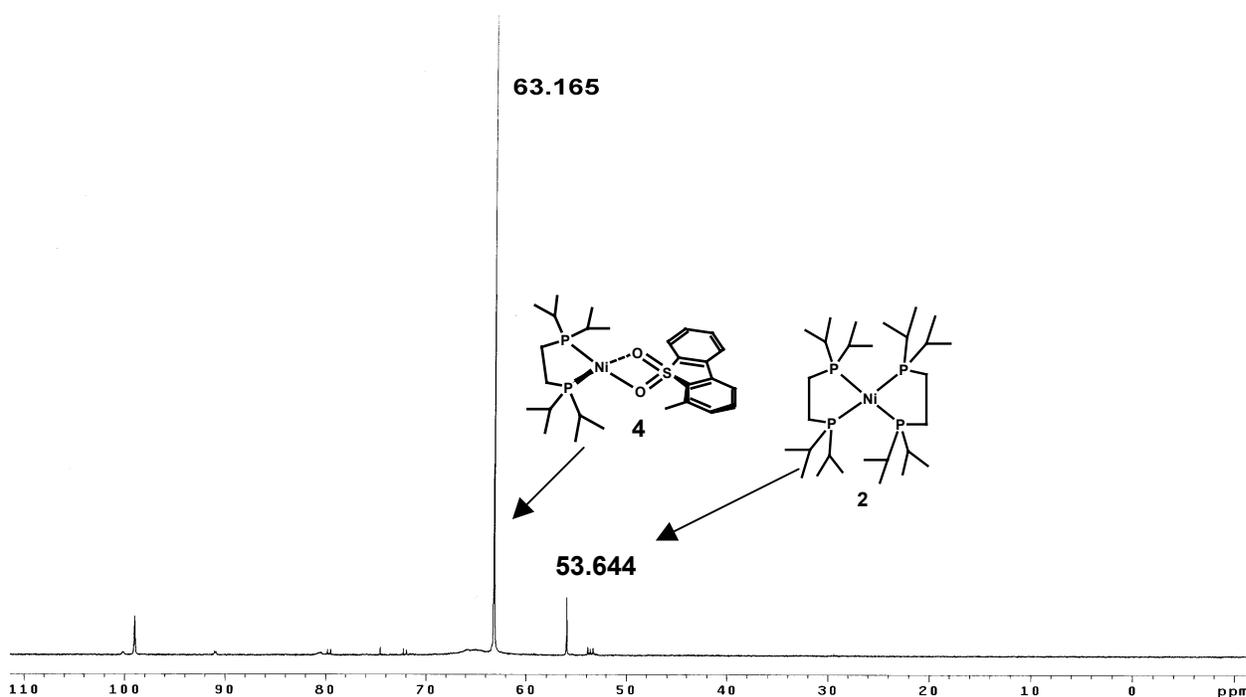


Reacción 5.2.1. – Reactividad entre el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y MeDBTO_2 .

El complejo aislado es identificado por RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se presenta un singulete en 63.17 (s) ppm, debido a la formación del compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2-(\text{O},\text{O})\text{MeDBTO}_2)]$ (4), probablemente debido a que la coordinación es débil no se presenta presentar un acoplamiento P-P importante que nos produzcan señales dobles en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, también se presenta una pequeña señal ancha en 65.01 ppm, posiblemente debida a un intercambio dinámico con el disolvente que es base de oxígeno ($\text{THF}-d_8$), además presenta otra pequeña señal en 53.64 ppm asignada al $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (2), Espectro 5.2.1.

En el espectro 5.2.2 de RMN ^1H (δ ppm): se observan las señales debidas a protones aromáticos complejo dicoordinado por los oxígenos de la sulfona en; 7.31 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 7.04 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 6.78 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz), 6.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 6.47 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 6.13 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.3$ Hz), 5.68 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz), 2.51 (s, Me), Espectro 5.2.2.

En la Tabla 5.2.1 se presentan las señales características de los protones aromáticos de la MeDBTO₂ libre y la coordinada, observándose el mismo desplazamiento a alto campo de las señales del ligante coordinado comparado con las señales del ligante no coordinado.

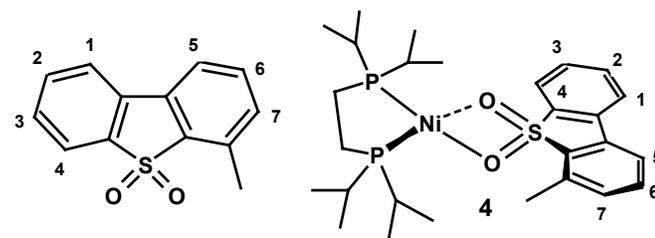


Espectro 5.2.1.- RMN ³¹P{¹H} de la reacción del [Ni(dippe)H]₂ y MeDBTO₂.

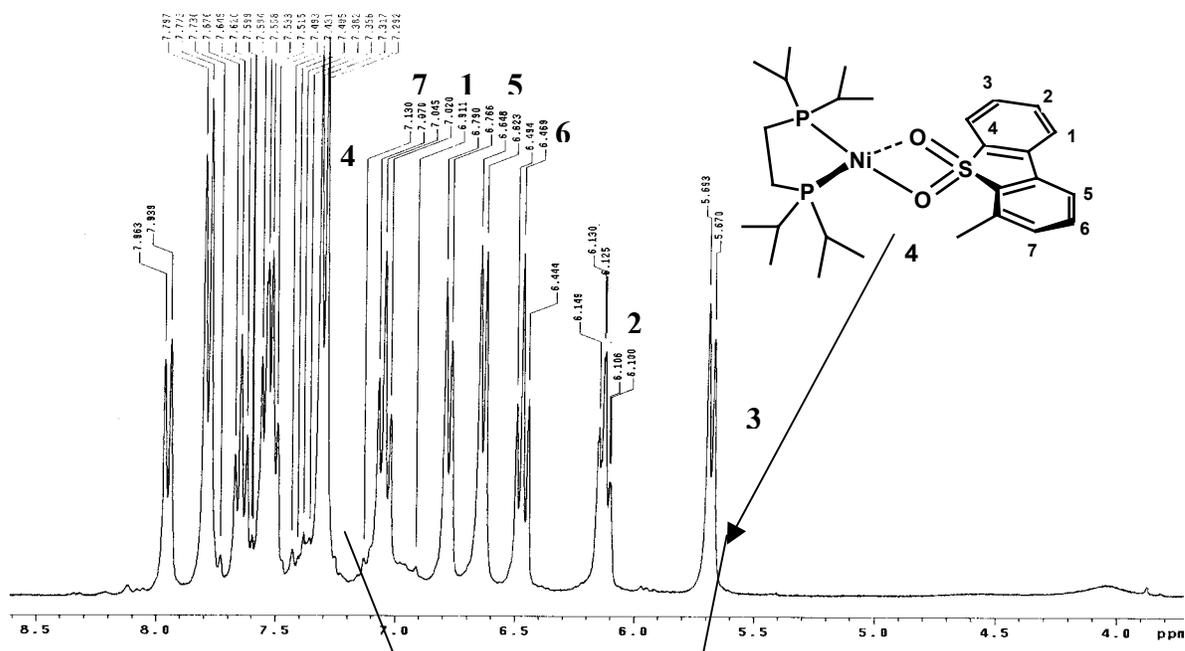
H	MeDBTO ₂	[(dippe)Ni(η ² -(O,O)MeDBTO ₂)]
1	7.474(d); ³ J=7.5	6.778(d); ³ J=7.2
2	7.498(t); ³ J=7.8	6.130(t); ³ J=7.3
3	7.291(d); ³ J=7.5	5.682(d); ³ J=6.9
4	2.633(s) Me	2.506(s) Me
5	7.910(d); ³ J=7.8	6.635(d); ³ J=7.5
6	7.524(t); ³ J=7.8	6.469(t); ³ J=7.5
7	7.627(t); ³ J=7.5	7.045(t); ³ J=7.5
8	7.793(d) ³ J=7.5	7.305(d); ³ J=7.5

Tabla 5.2.1. – Asignación de los protones aromáticos de MeDBTO₂ libre y dicoordinada.

En el Esquema 5.2.1 se propone la estructura del compuesto **4** y la asignación de los protones respecto a la sulfona no coordinada.

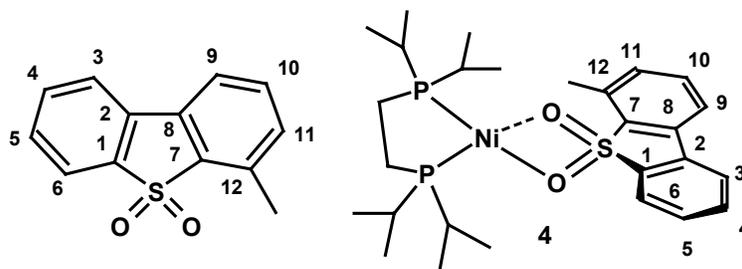


Esquema 5.2.1. - Asignaciones de los protones aromáticos del complejo 4.



Espectro 5.2.2.- RMN ^1H zona aromática de la reacción del $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y MeDBTO_2 .

En el Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa que las señales aromáticas del complejo 4, se desplazan a alto campo respecto al ligante libre, los desplazamientos son: 79.71 C(1)_{ipso-S}, 79.72 C(2)_{ipso-C}, 87.03 C(8)_{ipso-C}, 111.26 C(7)_{ipso-S}, 116.59 C(9)-H, 116.99 C(5)-H, 119.38 C(3)-H, 124.10 C(12)_{ipso-C}, 125.18 C(6)-H, 125.22 C(11)-H, 125.69 C(10)-H, 127.53 C(4)-H. Espectro 8.4.1 en el anexo, en la Tabla 5.2.2 y el Esquema 5.2.2 se agrupan las asignaciones de los carbonos aromáticos. El desplazamiento de los protones aromáticos a alto campo, respecto al ligante libre entre (20–30 ppm), es debido a que la coordinación $[\eta^2\text{-(O,O)}]$ a la sulfona, sin observarse un desplazamiento mayor de 70-100 ppm, en el caso de una coordinación de tipo areno.

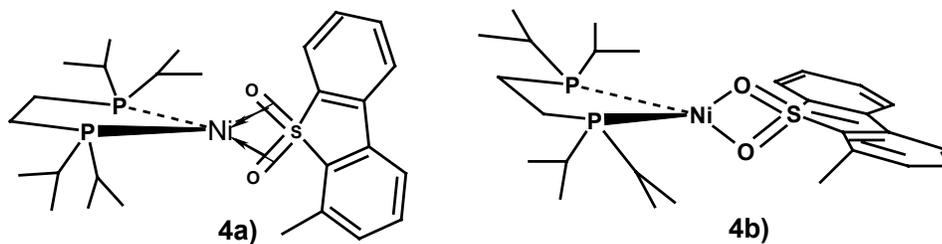


Esquema 5.2.2.- Asignación de la MeDBTO₂ libre y coordinada para RMN ¹³C{¹H}.

C	MeDBTO ₂	[(dippe)Ni(η ² (O,O)-MeDBTO ₂)]
1	139.777i	79.714 i, br
2	132.769i	79.720 i,br
3	122.594	119.382
4	134.538	127.535
5	131.246	116.99
6	122.79	125.18
7	137.532i	111.261 i,br
8	136.302	87.034 i,br
9	120.171	116.595
10	134.338	125.699
11	133.063	125.223
12	132.538i	124.100 i
Me	16.956(s)	16.974(s)

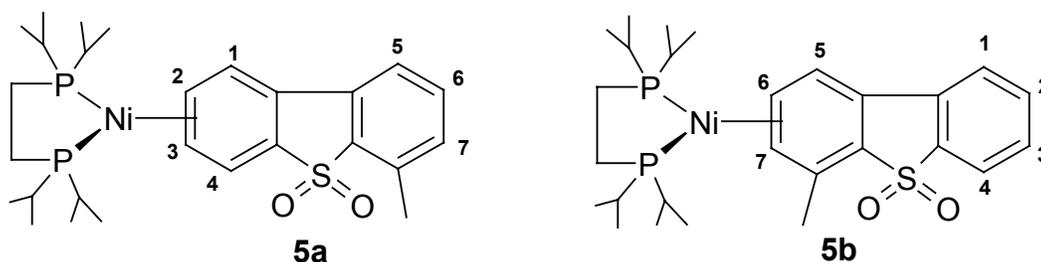
Tabla 5.2.2. – Asignación de la MeDBTO₂ libre y coordinada en RMN¹³C{¹H}.

De la evidencia experimental mostrada, se propone que el complejo tenga una estructura similar a la propuesta anteriormente, para el caso del complejo de Niquel con DBTO₂, esto se observa en el Esquema 5.2.3. Con una estructura tetraédrica similar a la antes propuesta para DBTO₂.



Esquema 5.2.3.- Propuesta estructural para el complejo 4.

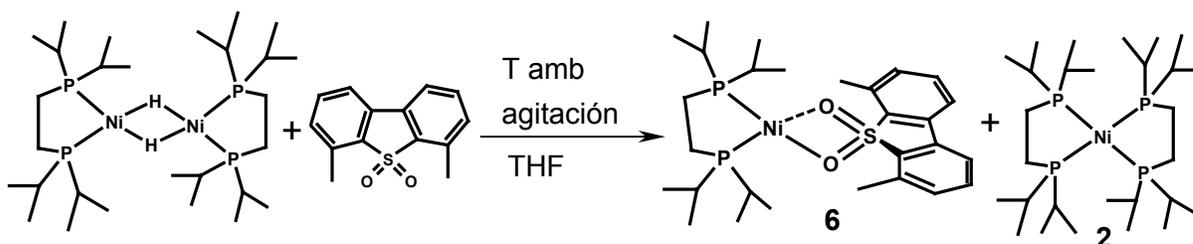
De igual forma que con DBTO₂, cuando se monitoreo la reacción a 60 °C en 70 h de calentamiento, se identificó el complejo [(dippe)Ni(η²-(C,C)MeDBTO₂)] (**5**) por RMN ³¹P{¹H}; El cual presenta dobletes en 73.77 y 69.27 ppm respectivamente con ²J_{P-P}= 71.33 Hz, Espectro 8.4.2 en el anexo, que son muy similares a las observadas en el complejo **3** con la sulfona de DBT, indicativo de la formación de un compuesto con el fragmento [(dippe)Ni] coordinado al anillo aromático de la sulfona, en este sentido existen dos posibilidades de que se forma el compuesto [η²-(C=C)] al anillo de la sulfona presentados en el Esquema 5.2.4, una donde se coordine el fragmento [Ni(dippe)] al anillo menos impedido (**5 a**), y la otra unido al anillo impedido estéricamente (**5 b**).



Esquema 5.2.4.- Estructura propuesta para el complejo [(dippe)Ni(η²-(C,C)MeDBTO₂)] (**5**).

5.3. -Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con Me_2DBTO_2 .

De la misma forma se hizo reaccionar y se purificó el producto de la reacción, entre el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con Me_2DBTO_2 en una proporción 1:2 en THF a temperatura ambiente durante 1 h, la disolución inicial de color vino cambió a rojo cereza, se evaporó el disolvente y se secó al alto vacío durante 4 h, se continuó trabajando con la mezcla de reacción para evidenciar la dicoordinación por oxígenos, Reacción 5.3.1.



Reacción 5.3.1. –Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con Me_2DBTO_2

En este caso el rendimiento fue del 50%, permaneciendo $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ de partida. El complejo fue caracterizado por RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

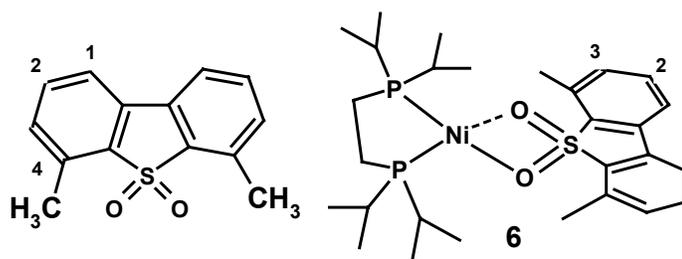
En el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: presenta en 63.19 ppm una señal debida a la formación de un compuesto simétrico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (6), también se observa una pequeña señal ancha en 65.91 ppm, probablemente debida a un intercambio dinámico con el disolvente, Espectro 5.3.1.

En RMN ^1H (δ ppm) las señales aromáticas del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (6), se ubican en ; 7.07 (d) $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, 6.22 (t) $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, 5.96 (d) $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, 2.46 (s) ppm respectivamente. Que muestran desplazamiento a alto campo respecto a la sulfona libre, indicativo de la protección de los anillos aromáticos por retirar densidad electrónica como consecuencia de la dicoordinación. Espectro 5.3.2.

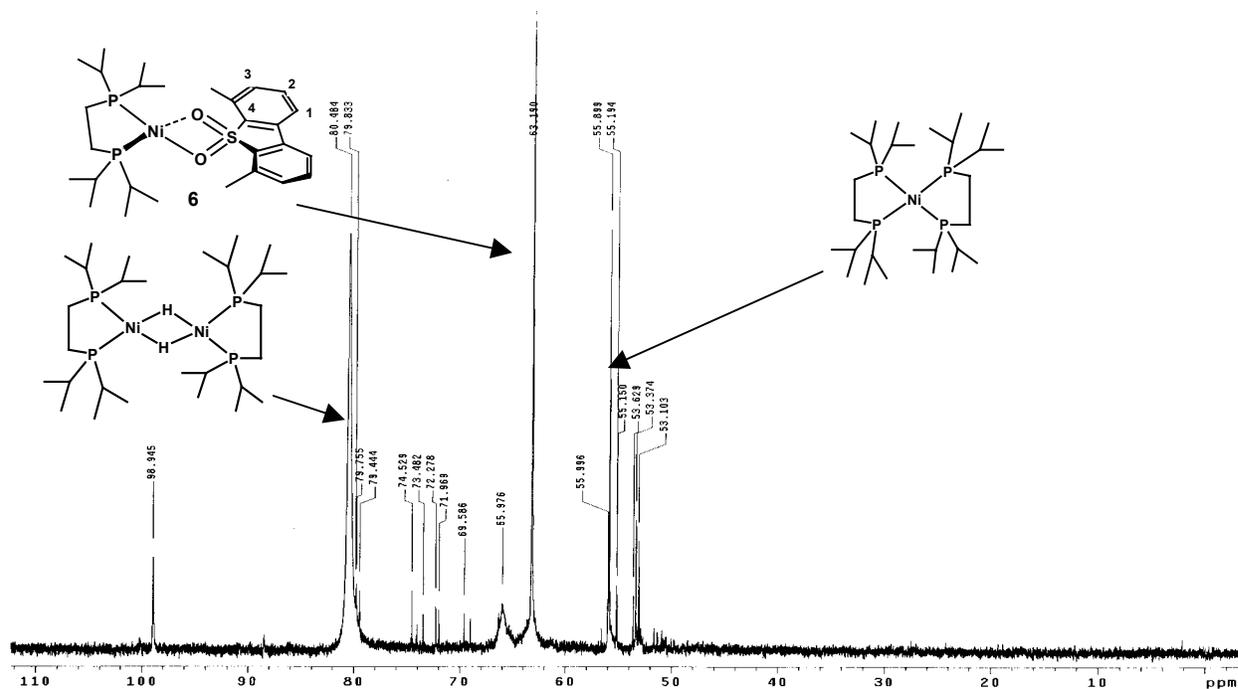
En la tabla 5.3.1. podemos observar las asignaciones de las señales correspondientes a los protones aromáticos del complejo, las cuales se encuentran desplazadas a alto campo respecto a la sulfona libre, tal como sucede con las sulfonas antes presentadas, donde se propone la coordinación $[\eta^2-(O,O)]$ de la sulfona al fragmento $[(dippe)Ni]$.

H	Me ₂ DBTO ₂	$[(dippe)Ni(\eta^2(O,O)-Me_2DBTO_2)]$
1	7.474(d); ³ J=7.8	7.071(d); ³ J=7.5
2	7.512(t); ³ J=7.5	6.222(t); ³ J=7.5
3	7.301(d); ³ J=7.5	5.964(d); ³ J=7.5
Me	2.639(s)	2.462(s)

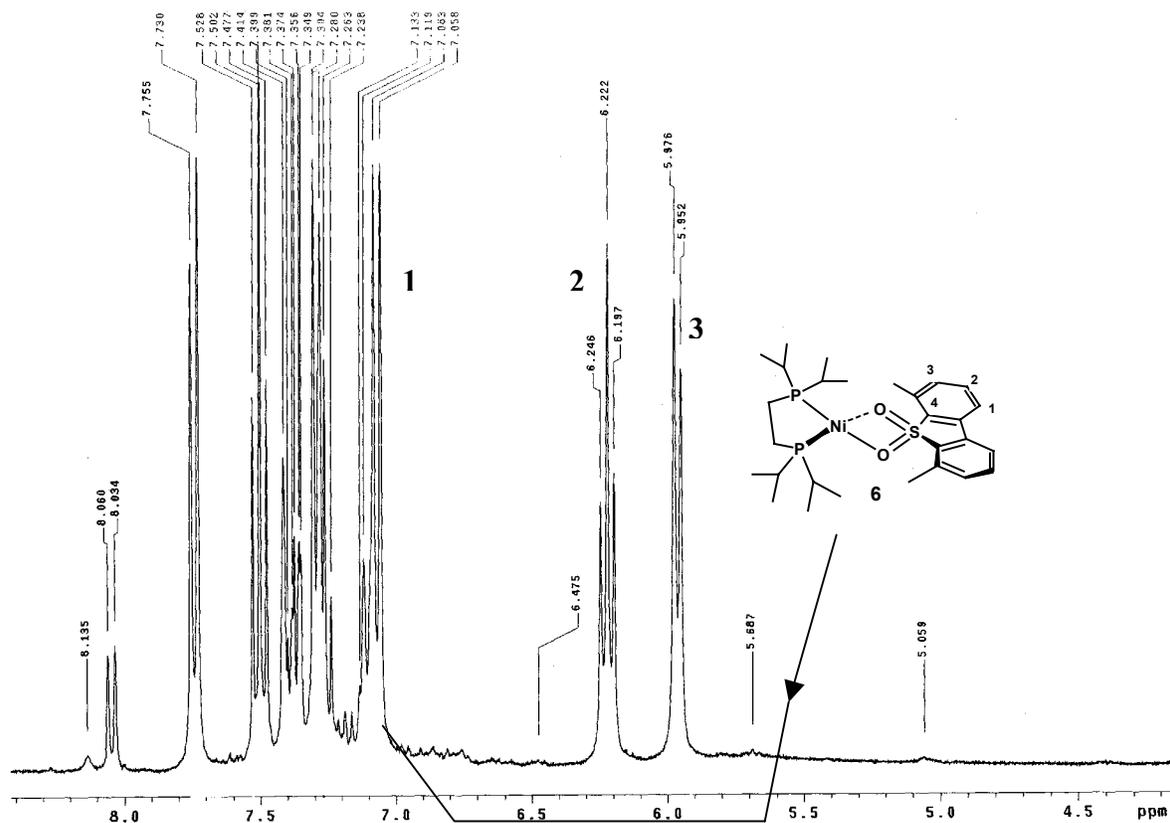
Tabla 5.3.1. – Asignación de los protones de tipo aromático de la sulfona libre y dicoordinada en el complejo (6).



Esquema 5.3.1.- Asignación del complejo 6 y sulfona libre.



Espectro 5.3.1. RMN ³¹P{¹H} reactividad del dímero $[Ni(dippe)H]_2$ con Me₂DBTO₂.

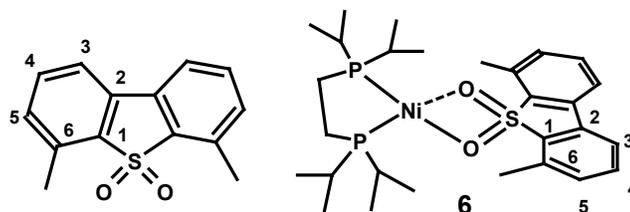


Espectro 5.3.2.-RMN ^1H zona aromática del complejo 6.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales aromáticas del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2(\text{O},\text{O})\text{Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (**6**), son desplazadas a alto campo, respecto al ligante libre. Cuyos desplazamientos químicos en ppm son: 109.47 $\text{C}^1_{\text{ipso-S}}$, 108.83 $\text{C}^2_{\text{ipso-C}}$, 118.11 C^3 , 127.86 C^4 , 125.03 C^5 , 121.080 C^6 , 18.186 (Me), ver tabla 5.3.2 y espectro en el anexo 8.5.1, las asignaciones de los carbonos en el esquema 5.3.2.

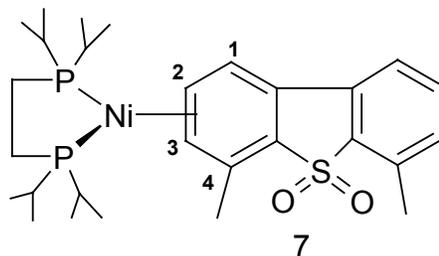
C	Me_2DBTO_2	$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2(\text{O},\text{O})\text{Me}_2\text{DBTO}_2)]$
1	137.554i	109.470 i,br
2	136.186i	108.833 i,br
3	120.126	118.112
4	134.28	127.864
5	132.983	125.031
6	120.612i	121.080i
Me	16.885	18.186

Tabla 5.3.2.- Asignación de los carbonos aromáticos de la sulfona Me_2DBTO_2 libre y coordinada en el complejo (**6**).



Esquema 5.3.2.- Asignación de los carbonos en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la sulfona libre y del complejo (6).

Cuando se calentó el complejo **6** a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 70 h, se forma el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (**7**) caracterizado por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; el cual se define por tener dos dobletes en 79.63 y 72.23 ppm respectivamente con $^2J_{\text{P-P}} = 71.33\text{ Hz}$, tal como se presento con las sulfonas antes presentadas, por tal motivo se plantea una estructura similar para el compuesto **7**, Espectro 8.5.2 en el anexo.



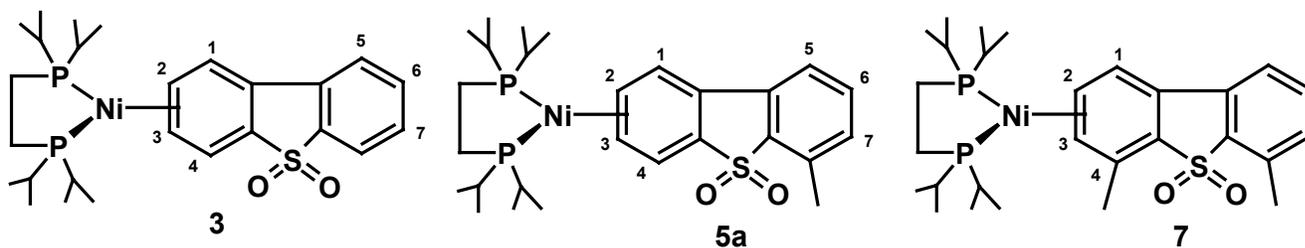
Esquema 5.3.3.- Estructura propuesta para el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (**7**).

Como se ha mencionado anteriormente los compuestos coordinados de tipo $[\eta^2\text{-(C=C)}]$ al anillo aromático de las sulfonas, tienen $^2J_{(\text{P-P})}$ que corresponden a complejos de Ni(0), los cuales han sido reportados anteriormente para este tipo de sistemas por nuestro grupo de trabajo⁵⁵, donde se formaron e identificaron compuestos coordinados $[\eta^2\text{-(C=C)}]$ al anillo aromático de quinolinas. Un resumen de los datos espectroscópicos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que se obtuvieron con las sulfonas utilizadas en este trabajo son presentados en la Tabla 5.3.3.

complejo	(d) δ (ppm)	$^1J_{P-P}$ (Hz)	(d) δ (ppm)	$^1J_{P-P}$ (Hz)	$\Delta\delta$ (ppm)
[(dippe)Ni(η^2 (C,C)DBTO ₂)] (3)	73.81	71.45	69.92	71.45	3.89
[(dippe)Ni(η^2 (C,C)MeDBTO ₂)] (5)	73.77	71.33	69.28	71.33	4.49
[(dippe)Ni(η^2 (C,C)Me ₂ DBTO ₂)] (7)	79.63	71.33	72.23	71.33	7.4

Tabla 5.3.3.-Datos espectroscópicos de los complejos con formulación [(dippe)Ni(η^2 -(C,C)sulfona)].

De la anterior Tabla se puede deducir que la forma de coordinación más favorecida en el complejo **5** es por el anillo no sustituido, es decir se debe favorecer la formación de la estructura **5 a**, esto se propone a partir del valor de $\Delta\delta$ que es cercano al presentado por el complejo **3**, en el Esquema 5.3.4, se observan las estructuras propuestas que mejor explican la evidencia espectroscópica antes mostrada.

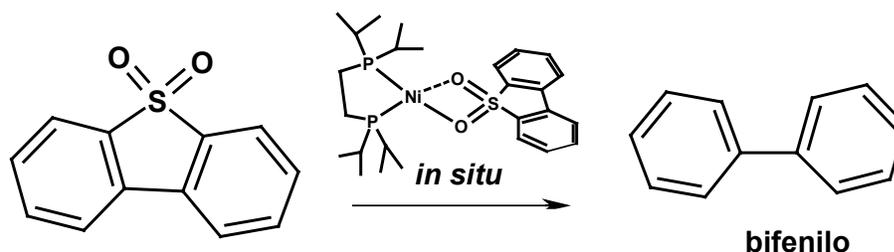


Esquema 5.3.4.- Estructuras propuestas para los complejos de formulación general [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)sulfona)], sulfona = DBTO₂, MeDBTO₂, Me₂DBTO₂.

EXPERIMENTOS ESTEQUIOMETRICOS DE HIDROGENACIÓN.

5.4. -EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Para explorar la reactividad de los nuevos complejos formados con $H_{(2)}$ gas, se utilizó un reactor Parr® de acero inoxidable de 300 mL, colocando (0.05 g, 7.76×10^{-5} mol) de $[Ni(dippe)H]_2$ y (0.03357g, 1.55×10^{-4} mol) de $DBTO_2$, se utilizó como disolvente 30 mL de THF seco, se presurizó con 15 psi de $H_2(g)$, y se varió la temperatura de la reacción a 60, 120, 150 y 180 °C, a 24 h de reacción, dicha reactividad se muestra en la reacción 5.4.1. Al finalizar el tiempo de reacción, se tomó una alícuota de 5 ml de las aguas madres, la cual fue filtrada a través de una capa de alumina, el filtrado fue analizado por GC-MS y los resultados son presentados en la Tabla 5.4.1 y la Grafica 5.4.1.



Reacción 5.4.1.- Hidrogenación de $DBTO_2$ con el dímero $[Ni(dippe)H]_2$ a nivel estequiometrico.

$[Ni(dippe)H]_2$	$DBTO_2$	Temp°C	Pres. Psi	% conversion
1	2	60	10 (20)	2.2
1	2	120	10 (20)	39.4
1	2	150	17(116)	100
1	2	180	15(209)	100

Tabla 5.4.1.- Conversión de $DBTO_2$ a bifenilo a escala estequiometrica.

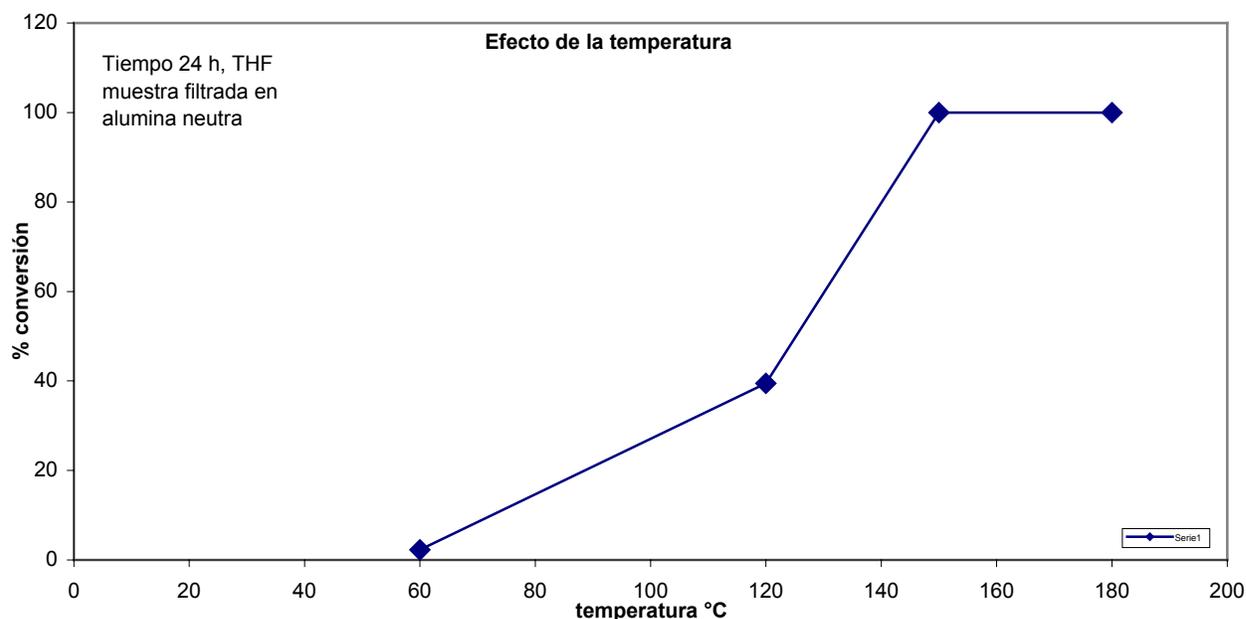
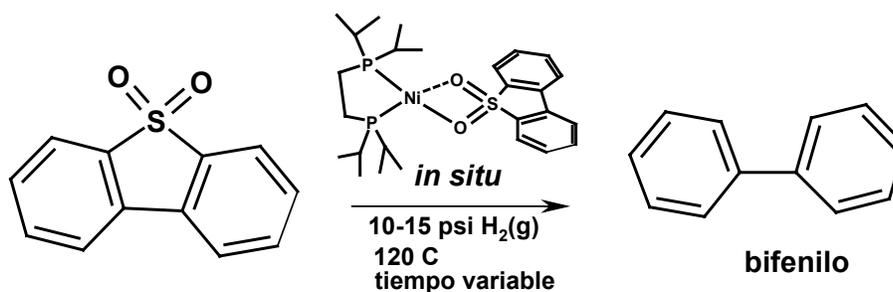


Grafico 5.4.1.- Efecto de la temperatura en la reacción de hidrogenación de DBTO₂.

En los experimentos a 150 y 180 °C, se logró una conversión del 100% de DBTO₂ a bifenilo, pero en ambos al abrir el reactor se observó una disolución negra y fuerte olor a fosfina, razón por la cual se propone que el catalizador descompone en alguna medida a estas temperaturas, esto es sustentado por los experimentos realizados a 60 °C en tubo de RMN con válvula Young en atmósfera inerte de argón, donde el complejo forma los intermediarios descritos en la sección anterior, con estos antecedentes se prefirió usar 120 °C como temperatura de reacción en experimentos subsecuentes, debido a que a esta temperatura hay conversión cercana al 40 % de bifenilo y se tiene evidencia que al abrir el reactor el catalizador continua intacto conservándose el color rojo cereza característico del intermediario catalítico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$, entonces se decidió ampliar el tiempo de reacción para incrementar la conversión.

5.5. -EFECTO DEL TIEMPO EN LA REACTIVIDAD.

Siguiendo la misma metodología descrita anteriormente, se presurizó con 15 psi de $H_2(g)$, se fija la temperatura a 120 °C, variando el tiempo de reacción, la reactividad se ilustra en la reacción 5.5.1. Al finalizar el tiempo de reacción, se tomó una alícuota de 5 mL, la cual fue filtrada a través de una capa de alumina, el filtrado fue analizado por GC-MS y los resultados son presentados en la Tabla 5.5.1 y la Grafica 5.5.1.



Reacción 5.5.1. - Hidrogenación de DBTO₂ con el dímérico a escala estequiometrica.

[Ni(dippe)H] ₂	DBTO ₂	Pres. Psi	tiempo h	% conversión
1	2	10 (20)	24	39.4
1	2	15 (65)	96	98.7
1	2	15(60)	144	100

Tabla 5.5.1. - Efecto del tiempo en las reacciones de hidrogenación, en paréntesis P_{Máx} al equilibrio, la muestra se toma directo de la aguas madres y se filtra a través de una capa de alumina.

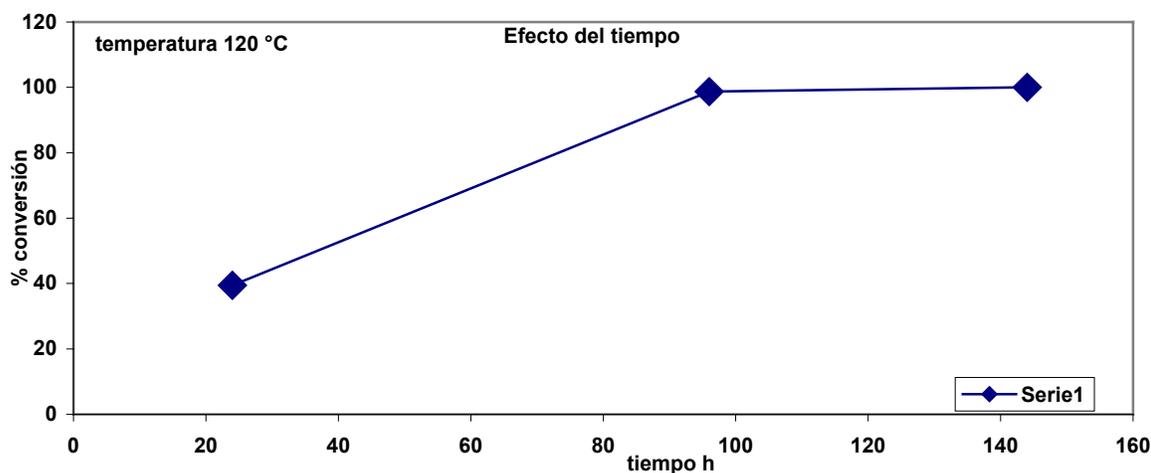
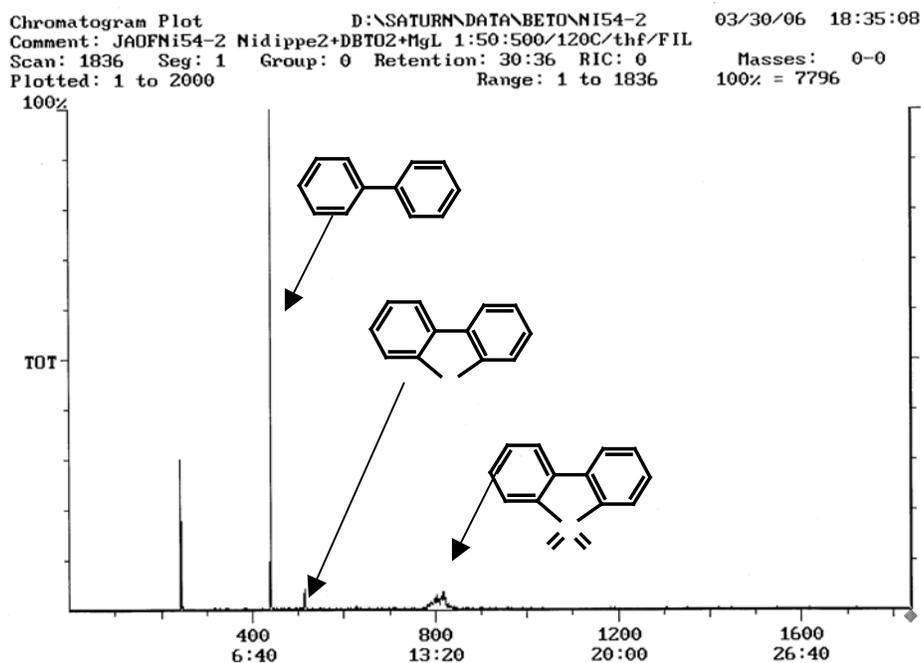


Grafico 5.5.1. - Efecto del tiempo en las reacciones de hidrogenación estequiometricas.

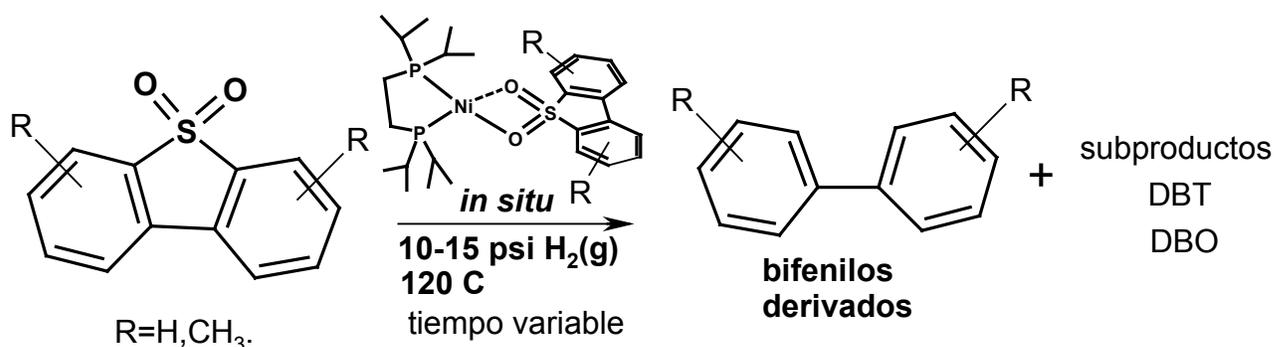
En esta serie de experimentos se observó que la reactividad del sistema, alcanza la máxima conversión a mayores tiempos de reacción, por lo que se decide utilizar 96 h como tiempo de reacción en las experimentos subsecuentes, ya que hacer la reacción durante mayores tiempos resulta inútil al no mejorar substancialmente el rendimiento, Cromatograma 5.5.1, es posible identificar los picos asignados a bifenilo, DBT y DBTO₂ remanente, al ser comparados con estándares y los % de conversión obtenidos de las reacciones de hidrogenación que son obtenidos directamente del cromatograma, cabe señalar que en estos experimentos el catalizador continua estable al abrir el reactor observándose el color rojo cereza característico. Con este resultado de conversión casi del 100%, se planteo la premisa de explorar la reactivad del sistema para las sulfonas metil-sustituidas y escalar el sistema a escala catalítica.



Cromatograma 5.5.1. -Cromatograma de los picos principales comparados con estándares.

5.6. –EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES DE LA SULFONA

La metodología seguida es similar a la descrita anteriormente. Aquí se varió el sustrato tiofénico con los derivados mono y dimetilados en las posiciones orto al enlace C-S son utilizados, la Reacción 5.6.1 representa el comportamiento observado. Al finalizar el tiempo de reacción, se tomó una alícuota y el filtrado fue analizado por GC-MS, los resultados son presentados en la Tabla 5.6.1. y la Grafica 5.6.2.



Reacción 5.6.1. - Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con sulfonas de DBT y sus derivados metilados.

sustrato empleado	%conversion total	derivado bifenilico	derivado DBT	derivado DBO	derivado DBTO ₂
DBTO ₂	98.7	98.7	0	0	1.28
MeDBTO ₂		100	0	0	0
Me ₂ DBTO ₂		50	50	0	0

Tabla 5.6.1. - Efecto de los sustituyentes en las reacciones de hidrogenación con $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, bifenilo derivado es el producto formado $\text{DBTO}_2 \rightarrow \text{BF}$, $\text{MeDBTO}_2 \rightarrow \text{MeBF}$, $\text{Me}_2\text{DBTO}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{BF}$.

En la tabla 5.6.1 se concentran los resultados de las reacciones de hidrogenación, observándose que con una relación molar 1:2 de Metal/ sustrato, en las condiciones de trabajo se alcanzan conversiones hasta del 100 %, para los sustratos menos impedidos estéricamente como DBTO₂ y MeDBTO₂, con excelente selectividad hacia el producto de desulfuración bifenilo y metilbifenilo respectivamente, en ambos casos se propone que al no existir impedimento estérico importante la selectividad no se ve afectada.

Caso contrario se observó al utilizar el sustrato más sustituido, la presencia de los voluminosos grupos metilos es una causa por la cual disminuye la selectividad a la mitad de la antes mostrada por los sustratos menos impedidos, por observar una baja formación del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (**6**), detectado por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de aproximadamente el 50 %, la evidente disminución en la selectividad es debida al impedimento estérico y de una competencia entre las reacciones de desoxigenación y desulfuración, observada indirectamente por la formación de productos como $\text{Me}_2\text{-BF}$ y Me_2DBT , con esta evidencia se propone que un paso determinante es la formación del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)sulfona})]$, en base a los resultados antes referidos, cuando se forma este intermediario en altas cantidades la conversión es casi del 100%.

A continuación en la Grafica 5.6.1 se muestra el % de conversión de los sustratos empleados a los bifenilos correspondientes, es de resaltar que en ningunos de estos experimentos se detectó sulfona remanente en las muestras analizadas por GC-MS, indicativo que las reacciones estequiométricas funcionan con muy altas conversiones.

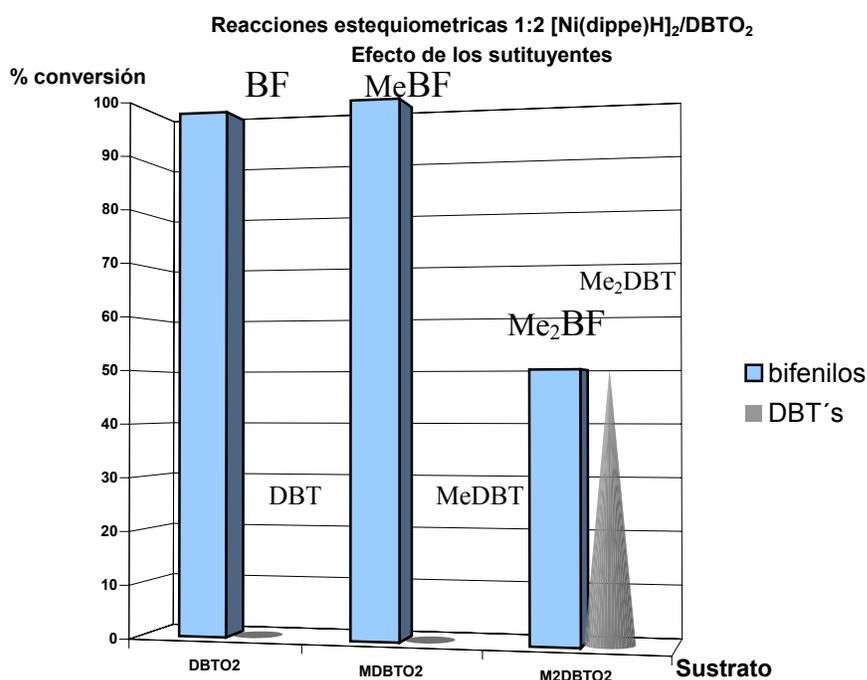


Grafico 5.6.1. - Efecto del impedimento estérico en las reacciones de hidrogenación estequiométricas.

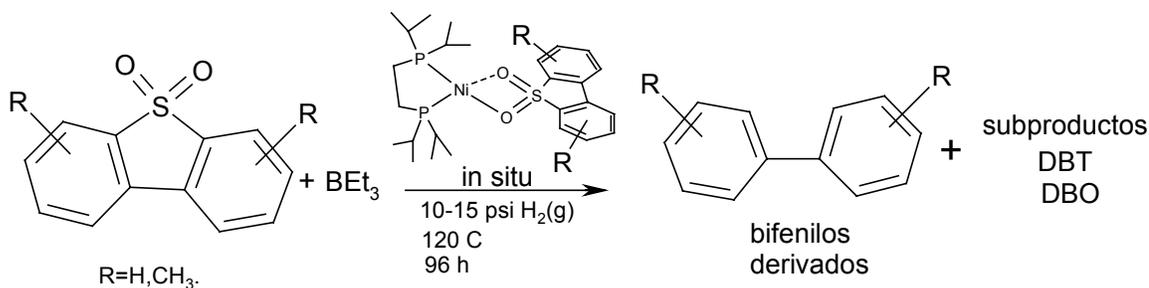
EXPERIMENTOS CATALÍTICOS DE HIDROGENACIÓN.

5.7. -EFECTO DEL ÁCIDO DE LEWIS.

En la literatura se encuentran reportados algunos ejemplos, en los cuales se utilizan ácidos de Lewis, para favorecer la ruptura de enlaces por efectos de polarización de los mismos.^{58,59}

En nuestro caso, con el uso de ácidos de Lewis, se espera que una vez formado el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$, el ácido de Lewis $[\text{BEt}_3]$ se coordine a los oxígenos de la sulfona del complejo, obteniéndose la especie $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O-BEt}_3)_2\text{DBTO}_2)]$ (**10**), la cual labilizaría el enlace Ni--O-S, favoreciendo así la ruptura del enlace S-C, con la subsecuente eliminación del oxígeno.

La metodología seguida es similar a la descrita en la Sección 5.4, utilizando una proporción molar de 1:50:1 de metal/sustrato/ácido de Lewis. Se exploró el efecto del BEt_3 en la reacción de hidrogenación de DBTO_2 . La formación del aducto $[(\text{O-BEt}_3)_2\text{DBTO}_2]$ tiene como consecuencia que la sulfona se logró disolver más, por efecto de la formación del aducto sulfona- BEt_3 . Al finalizar el experimento, se tomó una alícuota de 5 mL de las aguas madres, la cual fue filtrada a través de una capa de alúmina, el filtrado fue analizado por GC-MS y los resultados de conversión son presentados en la Tabla 5.7.1 y la Grafica 5.7.1, la reacción general es ilustrada en el Esquema 5.7.1.

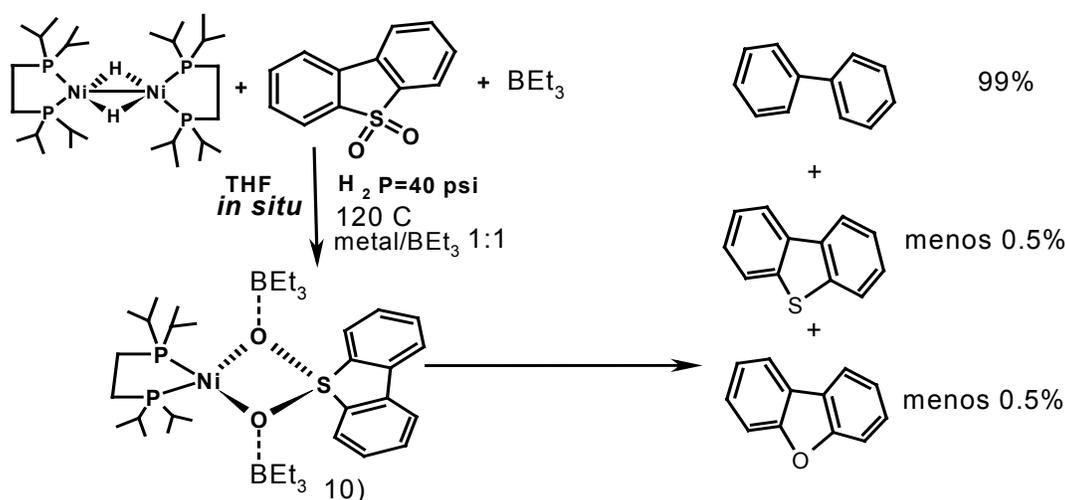


Reacción 5.7.1. – Reacciones de hidrogenación utilizando el ácido de Lewis BEt_3 .

[Ni(dippe)H] ₂	DBTO ₂	BEt ₃	Temp °C	%φ-φ	%DBT	%DBO	%DBTO ₂ rec	% conv.
1	50	—	120	72.6	2.70	24.60	78.49	21.51
1	50	—	150	99.54	0.15	0.12	86.99	13.01
1	50	—	180	98.18	0.50	1.31	94.84	5.16
1	50	1	120	100	—	—	91.30	8.70
1	50	1	150	88.03	11.96	—	83.81	16.19
1	50	1	180	97.11	2.89	—	88.31	11.69

Tabla 5.7.1. - Efecto del BEt₃ en las reacciones de hidrogenación, % conv=conversión total del sustrato transformado a los productos (%BF, %DBT, %DBO), son la fracción mol de cada producto de la conversión total.

En la Tabla 5.7.1, se puede observar que el ácido de Lewis incrementa la selectividad de la reacción hacia la producción de bifenilo, sin observar otros subproductos, esto a una temperatura de 120° C y usando una proporción molar 1:50:1 metal/DBTO₂/BEt₃. Bajo estas condiciones, se propone que el ácido de Lewis BEt₃ polariza el enlace Ni-O-S, al unirse al oxígeno, favoreciendo de esta manera la ruptura del enlace C-S de la sulfona. Si comparamos este experimento con otros similares en los cuales se aumentó la temperatura de reacción a 150 ó 180 °C; observándose la pérdida de la selectividad, esto es debido a que probablemente el aducto (10) propuesto anteriormente, pierde el BEt₃ a estas temperaturas, disminuyendo la formación de bifenilo, esto se puede ver en la Grafica 5.7.1.



Reacción 5.7.2.-Reacciones de hidrogenación utilizando el ácido de Lewis BEt₃.

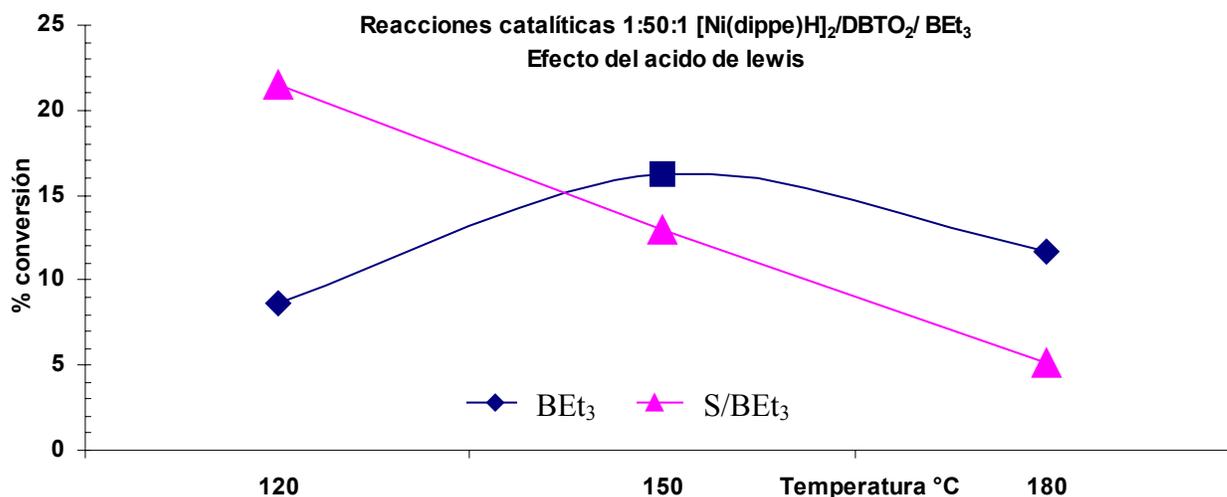
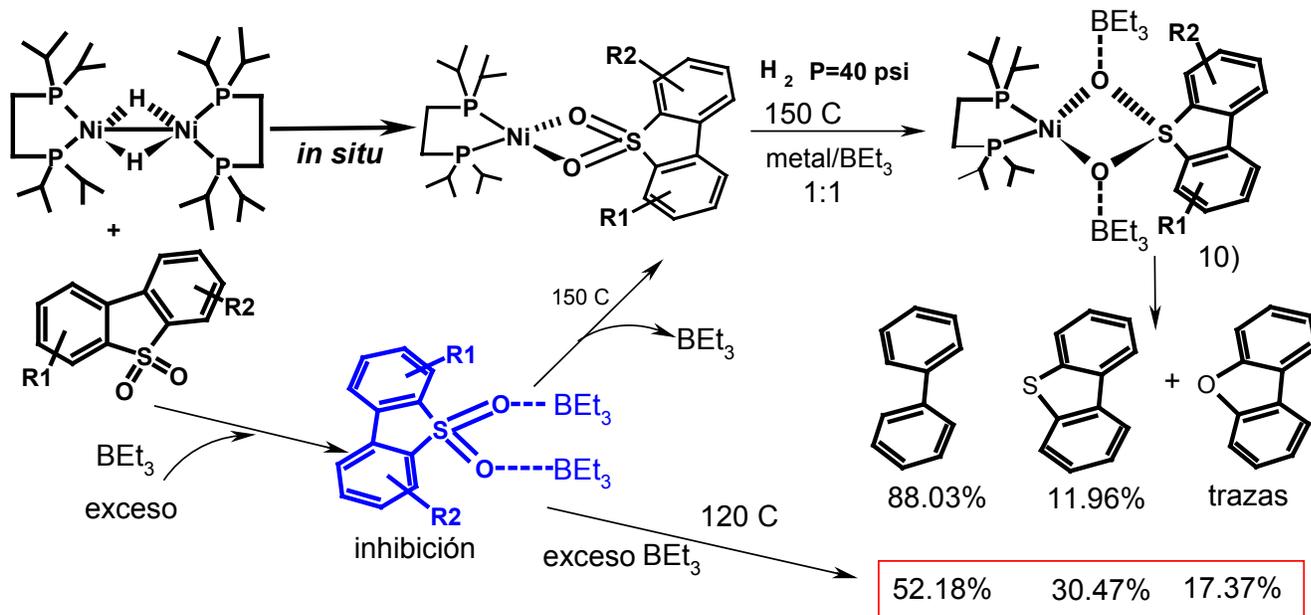


Grafico 5.7.1. – Reactividad del sistema [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)₂DBTO₂)] en la reacciones de hidrogenación, en ausencia y presencia de BEt₃.

En contraste en ausencia del ácido de Lewis, la actividad catalítica es mayor observándose una baja selectividad por la detección de subproductos de reacción como DBT y DBO. Esto probablemente a que no hay una especie que polarice los enlaces y se favorezca la formación de bifenilo, este mismo efecto es observado en los experimentos con [BEt₃] a altas temperaturas 150 ó 180 °C, reafirmando la hipótesis de la formación del aducto **10**, y su descomposición en estas condiciones de trabajo, es reflejado en la baja selectividad en la producción de bifenilo mostrada en el complejo.

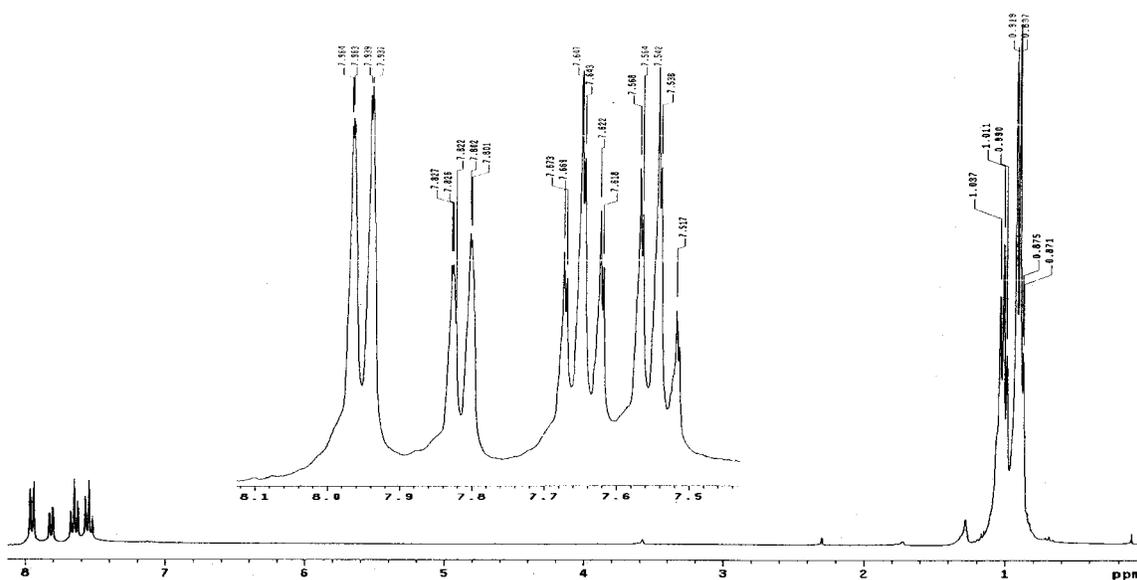
El uso de un exceso de [BEt₃] inhibe la reacción de hidrogenación observándose un 5.79 % de conversión total del sustrato, con una alta formación de subproductos como DBT, DBO. Este efecto se puede explicar por la formación del aducto [(O-BEt₃)₂DBTO₂] (Reacción 5.7.3), el cual hace menos disponible al sustrato para que reaccione con el dímero [(dippe)NiH]₂. La formación del aducto antes mencionado fue observada en experimentos preliminares de RMN ¹H (Espectro 5.7.1 y Tabla 5.7.2), dicho aducto presento un ligero desplazamiento a alto campo de las señales de tipo aromáticas de la sulfonas, por efecto de la interacción de los oxígenos de la sulfona con el [BEt₃].



Reacción 5.7.3.-Reacciones de hidrogenación con el ácido de Lewis $[\text{BEt}_3]$, el cual favorecen la selectividad a bifenilo por la formación del aducto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2(\text{O}-\text{BEt}_3)_2\text{DBTO}_2)]$, un exceso de $[\text{BEt}_3]$ forma el aducto $[(\text{O}-\text{BEt}_3)_2\text{DBTO}_2]$ inhibiendo la hidrogenación.

H	DBTO_2	$\text{DBTO}_2 \cdot (\text{BEt}_3)_2$
1	7.827(d); $^3J=7.5$	7.815(d); $^3J=7.5$
2	7.657(t); $^3J=7.5$	7.647(t); $^3J=7.8$
3	7.555(t); $^3J=7.5$	7.555(t); $^3J=7.8$
4	7.964(d); $^3J=7.5$	7.952(d); $^3J=7.5$

Tabla 5.7.2. - Desplazamiento químicos de DBTO_2 y el aducto $\text{DBTO}_2 \cdot (\text{BEt}_3)_2$.



Espectro 5.7.1.-RMN ^1H - del aducto $[\text{DBTO}_2 \cdot (\text{BEt}_3)_2]$ en THF-d_8 .

Con objeto de mejorar los rendimientos de conversión a bifenilos, postulando una especie que acepte oxígeno y tratando de inhibir la descomposición del catalizador en óxido de fosfina y Ni (0). Se buscó agregar una especie oxofílica y reductora, la cual se presenta en la siguiente sección.

5.8. -EFECTO DEL PROMOTOR MAGNESIO METÁLICO EN LA REACCIÓN DE DESULFURACIÓN.

Bajo condiciones similares a las descritas anteriormente, se presurizó con 15 psi de $H_2(g)$, temperatura de reacción fue $120\text{ }^\circ\text{C}$, durante 96 h, se agregó una proporción molar de 1:50:500 de metal/ sustrato/ Mg (0). Se exploró el efecto del Mg (0) en la reacción de hidrogenación, al realizar experimentos con Mg (0) al cual se le eliminó el óxido previamente, se observó un incremento en la conversión total del 25.7 % del sustrato, con una selectividad de 93.39 y 6.6 % de transformación a bifenilo y DBO respectivamente de la conversión total. En contraste al utilizar Mg (0) que contenía una leve capa de óxido, la reacción de desulfuración de la sulfona se inhibe. Una explicación al respecto es la capa de óxido actuó como un pasivador, no permitiendo la transferencia del oxígeno al magnesio, por parte de los intermediarios, comprobando que el Mg (0) actúa como una especie que acepta de oxígeno, cuando la superficie metálica se encuentra libre de óxido.

Al finalizar estos experimentos se hizo una separación de los sólidos finales, obteniendo unos sólidos de color negro y gris, una muestra de la mezcla fue analizada por difracción de R-X de polvos, observando la presencia de NiS y MgO, por la comparación de las señales más intensas del difractograma con las bases de datos.

Concluyendo que el Mg (0) actúa como un buen agente aceptor de oxígeno siempre y cuando se mantenga la superficie metálica libre de óxido de magnesio, favoreciendo la desulfuración de la sulfona con buena selectividad a bifenilo. Los resultados son presentados en la tabla 5.8.1 y la grafica 5.8.2, los cuales son comparados con las conversiones de otros promotores.

promotor	% conversion total	% $\phi-\phi$	% DBT	% DBO
S/P	21.6	72.7	2.7	26.6
BEt ₃	8.7	100	—	—
BEt ₃ *	5.8	52.18	30.45	17.37
Mg	27.5	93.39	—	6.61

Tabla 5.8.1. – Reactividad del sistema [(dippe)Ni(η^2 (O,O)DBTO₂)], bajo las mismas condiciones de trabajo, en las reacciones de hidrogenación DBTO₂ a bifenilo.

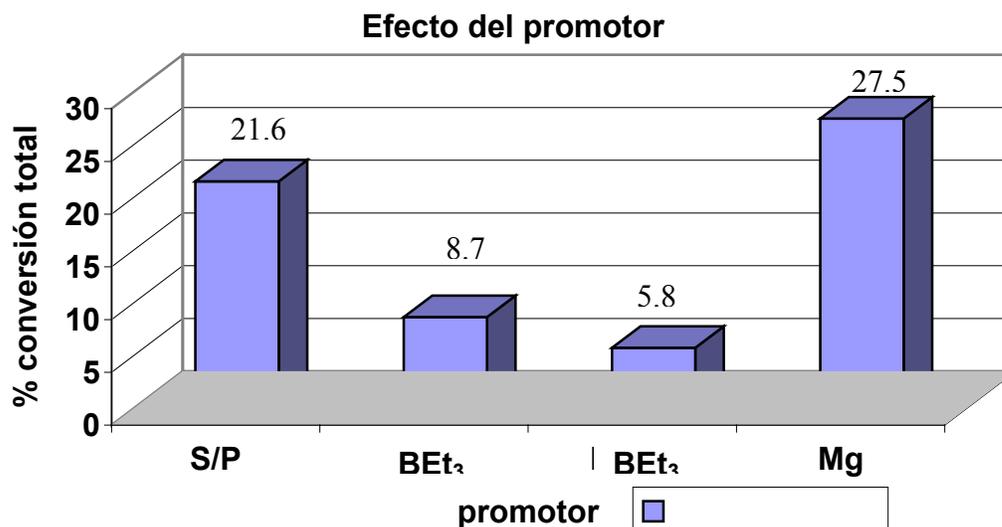


Grafico 5.8.2. -Reactividad del sistema [(dippe)Ni(η^2 (O,O)DBTO₂)], con los promotores; Mg⁰, ácido de lewis [BEt₃], exceso de 50 veces [BEt₃*].

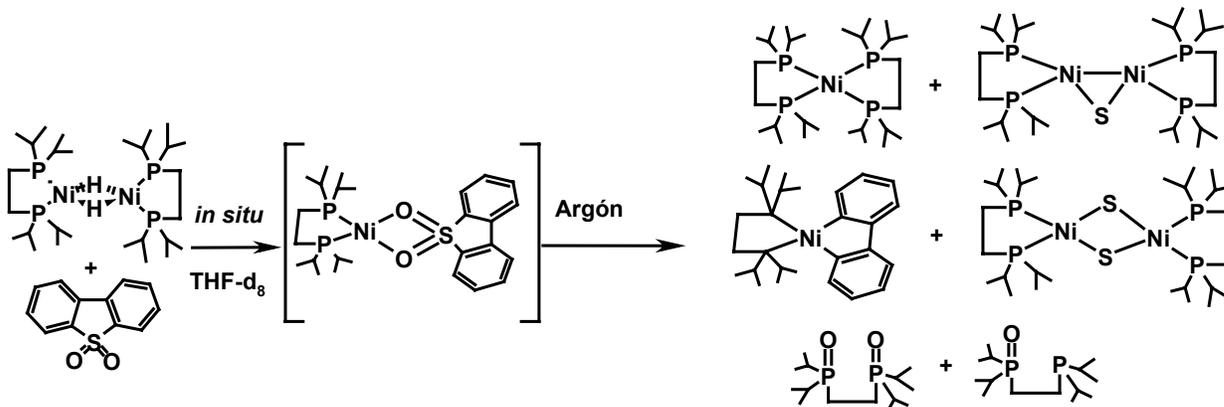
El grafico 5.8.2 representa una serie de experimentos bajo las mismas condiciones de temperatura 120 °C, presión H₂(g) de 15 psi, el tiempo de reacción es de 4 días, establecidas como las condiciones optimas, la única modificación es el uso de promotores como BEt₃ en proporciones 1:1 y 1:50 respecto al [(dippe)NiH]₂ de partida, donde con la primera proporción se logró aumentar la selectividad de la reacción a bifenilo, la segunda inhibe la reacción y disminuye la selectividad antes observada.

Por otro lado cuando se utilizó el promotor Mg (0) en una proporción 1:500 respecto al [(dippe)NiH]₂, resultando ser una mejor especie que actúa como aceptor de oxígeno, al presentar una selectividad a bifenilo del 93.39 % con una conversión total del 27.5 %, concluyendo que es un buen promotor para la formación de bifenilo en alto rendimiento y alta selectividad, con las ventajas de ser más accesible y económico, si comparado con el [BEt₃] que además implica de un manejo más cuidadoso del reactivo.

El inconveniente del Mg (0) para aumentar las conversiones, es la formación de la superficie metálica libre de óxido e intentar su regeneración en el seno de la reacción.

5.9. –REACTIVIDAD DEL SISTEMA [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)].

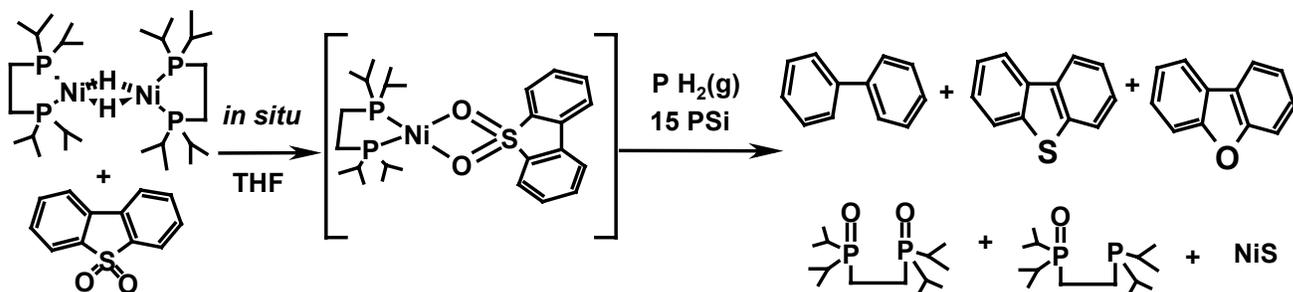
En virtud de la evidencia experimental antes mostrada se puede plantear el siguiente esquema general de reacción para DBTO₂ en la Reacción 5.9.1.



Reacción 5.9.1.- Reacción general de termólisis del sistema [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)] en atmósfera inerte, observándose intermediarios reportados por Jones⁴⁰ con el sistema [(dippe)Ni(η^2 -(C,S)DBT)].

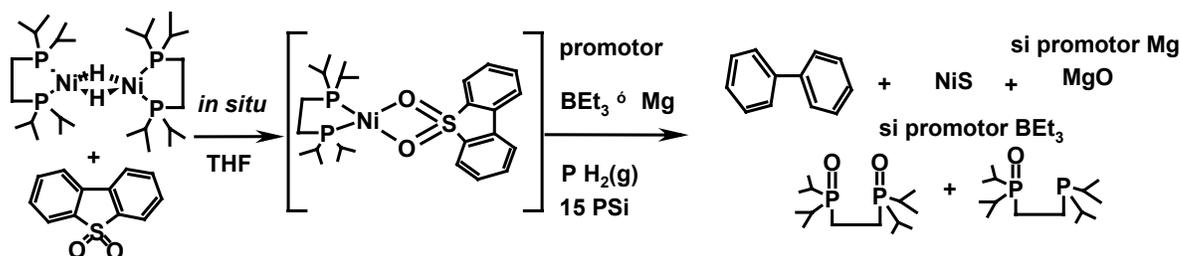
En la anterior reacción se puede ver que el destino final del oxígeno es la formación de los óxidos de la fosfina, como son el monóxido y dióxido, el azufre se encuentra en las diferentes especies azufradas formadas tales como; [(dippe)Ni(μ -S)]Ni(2,2'bifenilo)], [(dippe)₂Ni₂(μ -S)], la parte aromática de la sulfona se detectó formando el complejo (dippe)Ni(η^2 -(C,C)2,2'bifenilo))] y sulfona remanente.

En experimentos catalíticos donde no se utilizaron promotores, se detecto la mezcla de los productos orgánicos como son; bifenilo, DBT, DBO, además de NiS, y los óxidos de las fosfinas, donde la selectividad hacia la producción de bifenilo es regular, (Reacción 5.9.2), razón por la cual se decidió utilizar especies polarizantes como [BEt₃] ó más oxofílicas como Mg (0).



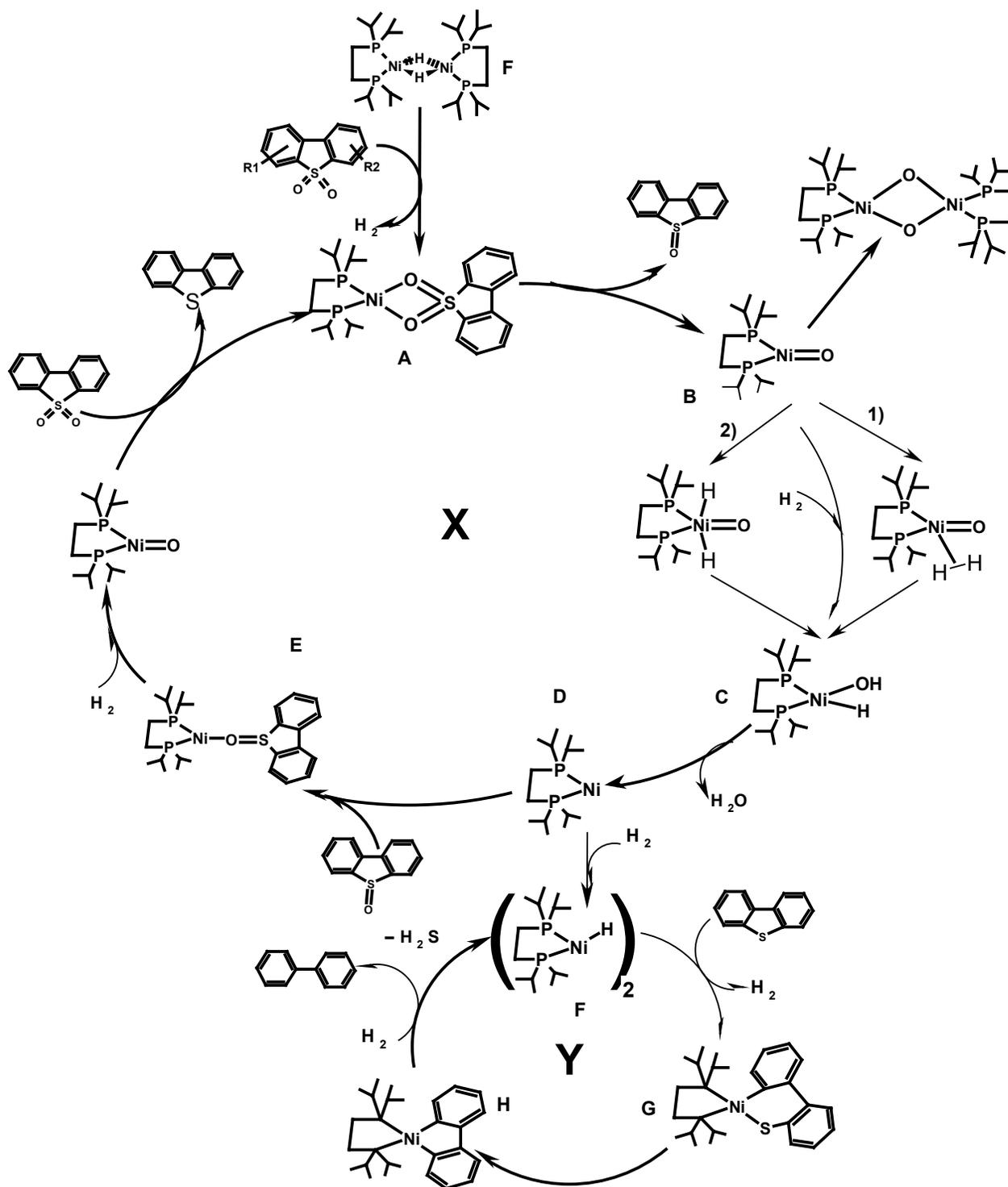
Reacción 5.9.2.- Reacción general de hidrogenación del sistema [(dppe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)], en H₂(g) a escala catalítica, observando baja selectividad hacia bifenilo.

En experimentos catalíticos donde se utilizaron promotores como BEt₃ y Mg (0), se observó un aumento considerable en las selectividades hacia la producción de bifenilo, esto se ilustra en la Reacción 5.9.3, cabe mencionar que pruebas cualitativas de detección de SO₂ fueron negativas, al burbujear el gas de las reacciones de hidrogenación, en una disolución saturada y desgasificada de Ba(OH)₂ ó BaCl₂ que en principio forma BaSO₄ como un precipitado blanco, el cual no fue observado, indicando que efectivamente no se elimina SO₂ de la reacción.



Reacción 5.9.3.- Reacción general del sistema [(dppe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)], en H₂(g) observando la producción selectiva a bifenilo y como destino final del oxígeno los óxidos de las fosfinas para BEt₃ y óxido de magnesio para Mg (0), para azufre se observó NiS.

Basándose en el análisis de los resultados experimentales antes presentados y planteando como posible ruta de reacción que explique la reactividad observada, se propone la siguiente ruta de reacción, Esquema 5.9.1



Esquema 5.9.1. –ruta de reacción propuesta para el dímico $[\text{NidippeH}]_2$ con sulfona de DBT.

De acuerdo con lo antes discutido, la ruta de reacción propuesta, implica dos rutas acopladas. La primer ruta (**X**) tiene como primer paso, la formación de un complejo dicoordinado $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)DBTO}_2)]$ (**A**); el segundo paso es la abstracción de un oxígeno por el metal para formar $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{O})]$ (**B**) y la liberación de DBTO, en base al análogo reportado $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{S})]^{40}$, el siguiente paso sería la adición de $\text{H}_2(\text{g})$, el cual puede seguir dos caminos; 1) la formación de un complejo hidruro no clásico ó 2) la formación de un complejo dihidruro clásico de Ni (IV), los cuales con una migración concertada de hidruros deben formar un intermeriario hidroxido $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{OH})(\text{Me})]$ (**C**), este tercer intermediario debe sufrir una eliminación reductiva de H_2O para formar el fragmento de 14 e^- $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ (**D**) extremadamente reactivo, que en presencia de DBTO previamente liberado, forma el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-(O)DBTO})]$ (**E**), que nuevamente se abstraerá el oxígeno formando **B**, seguido de la hidrogenación para formar **C** y finalmente la liberación de otra molécula de H_2O se formara **D**, que al coordinar otra molécula de DBTO_2 , liberara DBT al seno de la reacción.

En la ruta **Y**, utiliza el DBT, que reacciona con (**D**) para formar el tiometalaciclo correspondiente $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,S)DBT})]$ (**G**), otra alternativa es que en la atmósfera reductora se regenere el complejo de partida **F**, la abstracción de azufre se lleva a cabo forma de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{S})]^{40}$, para producir el compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)2,2'-bifenilo})]$ (**H**), el cual con hidrógeno libera bifenilo y regenera (**F**), con la propuesta de formación de H_2S .

Los inconvenientes de esta propuesta son que los intermediarios **B** y **E** no son observados, experimentalmente pero el dímero del complejo **B** si es sugerido, y la presencia de este puede explicar la formación de los óxidos de la fosfina, por la descomposición paulatina de dicha especie, otra manera de explicar la formación de estos óxidos de fosfina producto de la hidrólisis por la formación de H_2O *in situ*.

El complejo (C) es propuesto en base a los reportes existentes para un complejo metilhidroxo [(dippe)Ni(OH)(Me)] sintetizado por Cámpora⁶⁰, en donde observaron por RMN ¹H la señal del proton del hidroxilo en -0.49 ppm, y en ³¹P{¹H} un doblete en 77.3 ppm. En nuestro caso de estudio se detecto en RMN ¹H la señal asignada al protón del hidroxilo en -0.175 ppm y un triple de triples debido al hidruro en -11.288 ppm con ²J_{P-H}=25.65 Hz, ²J_{P-H}=25.5 Hz ; en RMN ³¹P{¹H} dos dobles de dobles 68.6 y 77.3 ppm con J_{PH-TRANS}= 52.75 Hz, J_{PH-CIS}= 8.15 Hz, en este sentido con la evidencia espectroscópica se puede proponer al intermediario como factible, en base a la reactividad observada para el sistema [(dippe)Ni(η²-(O,O)DBTO₂)] y los productos formados.

- ⁵³ Henderson W., McIndoe J. S; Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic compounds, John Wiley & Sons, **2005**.
- ⁵⁴ Huheey J.E.; Química Inorgánica, **1981**, Harla, 2ª edición, pp 509, 516-522.
- ⁵⁵ García J. J., Brunkan N. M.; Jones D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 124, **2002**, 9547.
- ⁵⁶ Baldwin L. C.; Fink J. M.; *J. Organomet. Chem.*; 646, **2002**, 230.
- ⁵⁷ Edelbach B. L., Lachicotte R. J., Jones D. W, *Organometallics* : 17, **1998**, 4784.
Edelbach B. L., Lachicotte R. J., Jones D. W, *Organometallics* : 18, **1999**, 4040.
- ⁵⁸ Anderson T.J., Vicic D. A.; *Organometallics* : 23, **2004**, 623.
- ⁵⁹ Brunkan N. M., Brestensky M. D., Jones D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 126, **2004**, 3627.
- ⁶⁰ Campora, J., Matas., I., Palma P., Graif C., Tiripicchio A.; *Organometallics*; 24, **2005**, 2827.

6. -Parte experimental.

6.1. -Materiales y métodos

Las reacciones se realizaron utilizando, una caja de guantes Mbraun® con niveles típicos de O₂ y H₂O menores a 1 ppm, también se utilizó línea doble Ar / vacío en conjunto con la técnica Schlenk para compuestos sensibles. Los disolventes comúnmente utilizados fueron hexano, THF, tolueno (Aldrich y Merck) secos y recién destilados (benzofenona y sodio), los disolventes deuterados utilizados fueron THF, dioxano, acetona, tolueno, benceno (Cambridge isotope Lab.), DBT (Aldrich), 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT⁶¹, DBTO₂⁶², las sulfonas 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂ se sintetizaron de forma similar que la anterior. La fosfina dippe⁶³, el compuesto Ni(dippe)Cl₂, el dímero [Ni(dippe)H]₂⁶⁴, fueron preparados según las referencias, los espectros correspondientes se encuentran en la sección del anexo 8. Validando la síntesis y pureza de dichos compuestos. La separación de los complejos se realiza por solubilidad y por columna de alumina, las reacciones de hidrogenación son en condiciones de temperatura y presión (según el experimento), las hidrogenaciones a presiones moderadas se realizan en un minireactor Parr® de 300 ml de acero inoxidable. Los análisis de RMN se realizaron en un equipo Varian INNOVA 300, se utilizaron tubos con válvula Young de teflón para muestras sensibles, el ajuste del equipo se realizó con referencia externa para ³¹P{¹H} fue H₃PO₄, para ¹H se usó el propio disolvente no deuterado remanente, en la mayoría de los experimentos se usó THF-*d*₈ como disolvente, a menos que se indique lo contrario. Los análisis de Masas se realizaron en un equipo Jeol SX-102, con la técnica de IE con adaptación para muestras sensibles, colocando en un capilar la muestra y sellando el capilar con camfeno garantizando la integridad de la muestra con su inmediata adquisición en el equipo de masas.

6.2. -SÍNTESIS DE REACTIVOS

6.2.1. -PREPARACION DE SULFONAS DE DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT.

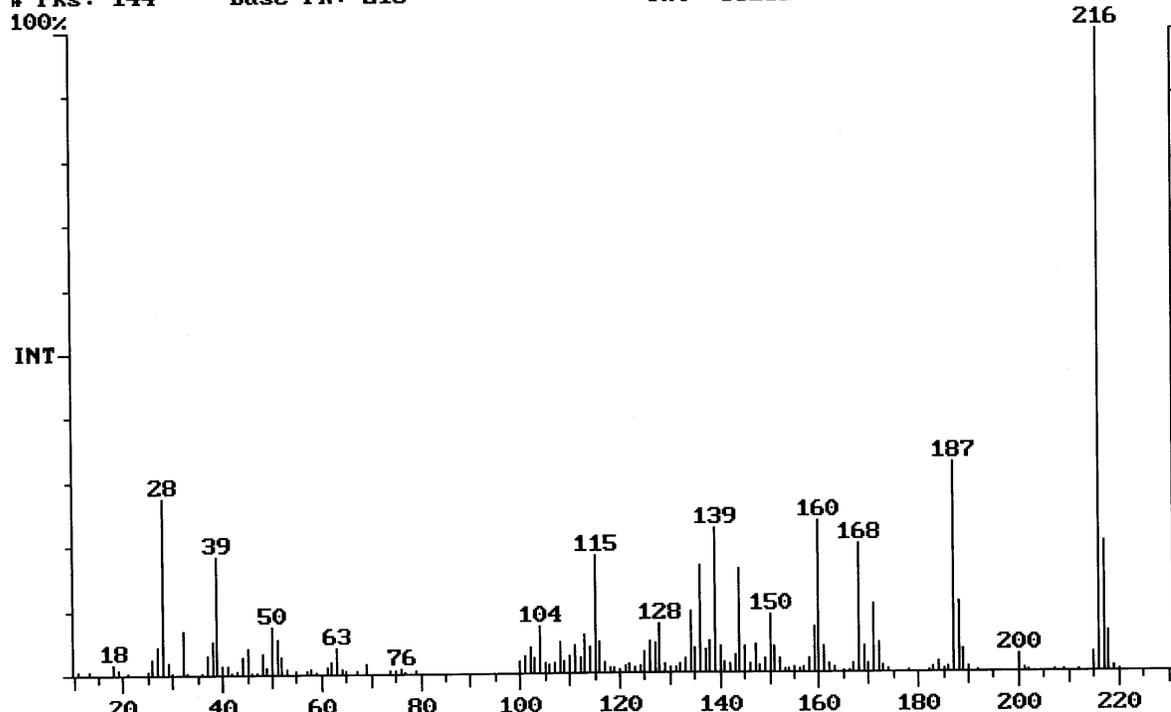
La síntesis de sulfonas DBTO₂, 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂, se ejemplificará con la sulfona de DBT (DBTO₂)⁶², las proporciones se ajustaran a la sulfonas correspondientes según sea el caso.

Se coloca en un matraz bola de 250 mL, DBT (1.5 g, 8.15 mmol), 25 mL de CH₃COOH glaciacal, 10 mL de H₂O₂ al 30% ó 45 mL al 7%, fue calentado por 1 h a baño de agua y se agita por 15 h a temperatura ambiente, la mezcla se decanta en 100 mL de agua, se filtra la mezcla y recristaliza de EtOH, las sulfonas resultantes son insolubles en disolventes orgánicos no polares, inclusive son parcialmente solubles en los polares como acetona, acetato de etilo, por ello se recristaliza de EtOH, o en nuestro caso se purificaron por extracción en un Soxhlet con hexano, las sulfonas de 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂ se obtienen de forma similar con las correspondientes proporciones estequiométricas, se caracteriza por punto de fusión Tabla 6.2.1, GC-MS, RMN ¹³C y RMN ¹H para los cuales tenemos; DBTO₂ (Espectros 6.2.1, 6.2.2), 4-MeDBTO₂ (Espectro 6.2.3, 6.2.4), 4,6-Me₂DBTO₂ (Espectro 6.2.5, 6.2.6).

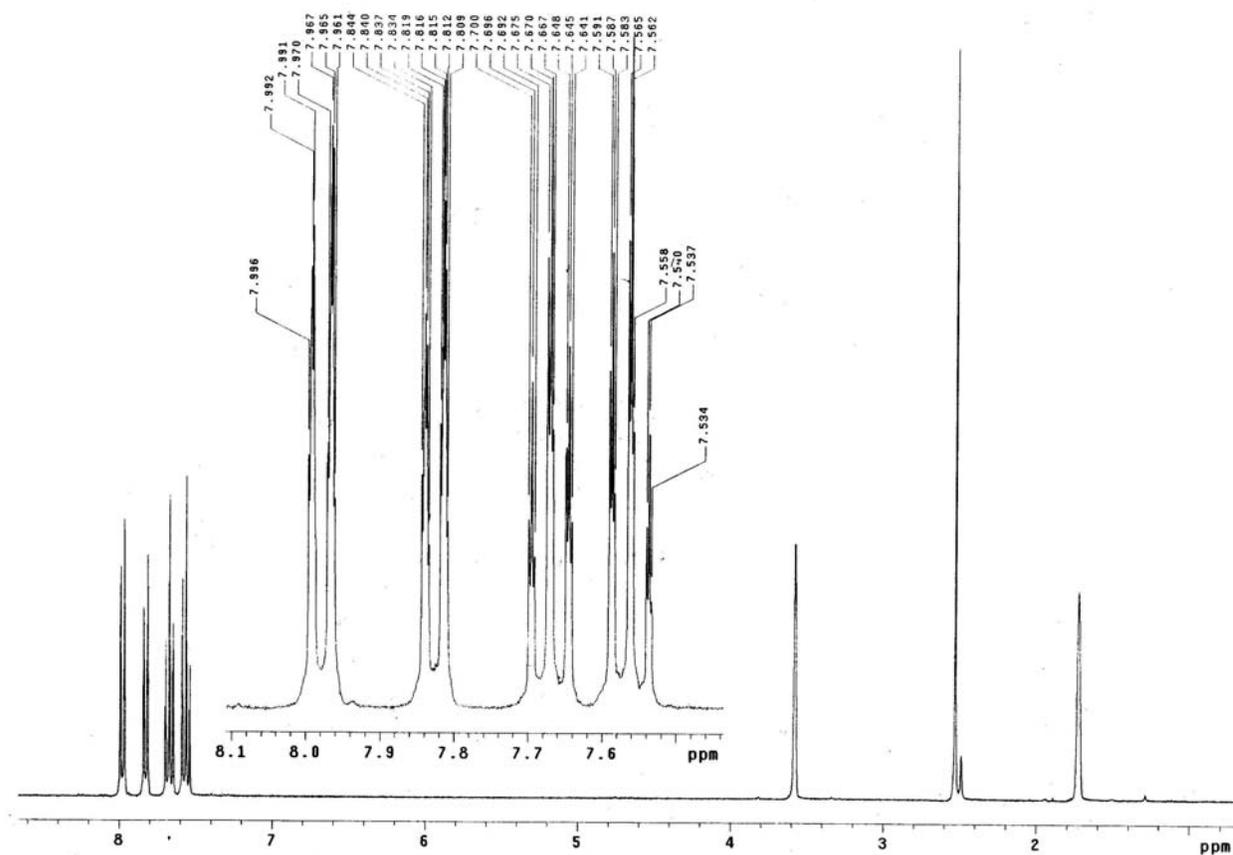
Sulfona	Pf rep °C	Pf exp °C	CG-MS m/z
DBTO ₂ .	232-233	231-232	216
4-MeDBTO ₂ .	204-205	154-155	230
4,6-Me ₂ DBTO ₂ .	294	281-282	244

Tabla 6.2.1.-Tabla de punto de fusión de las sulfonas preparadas.

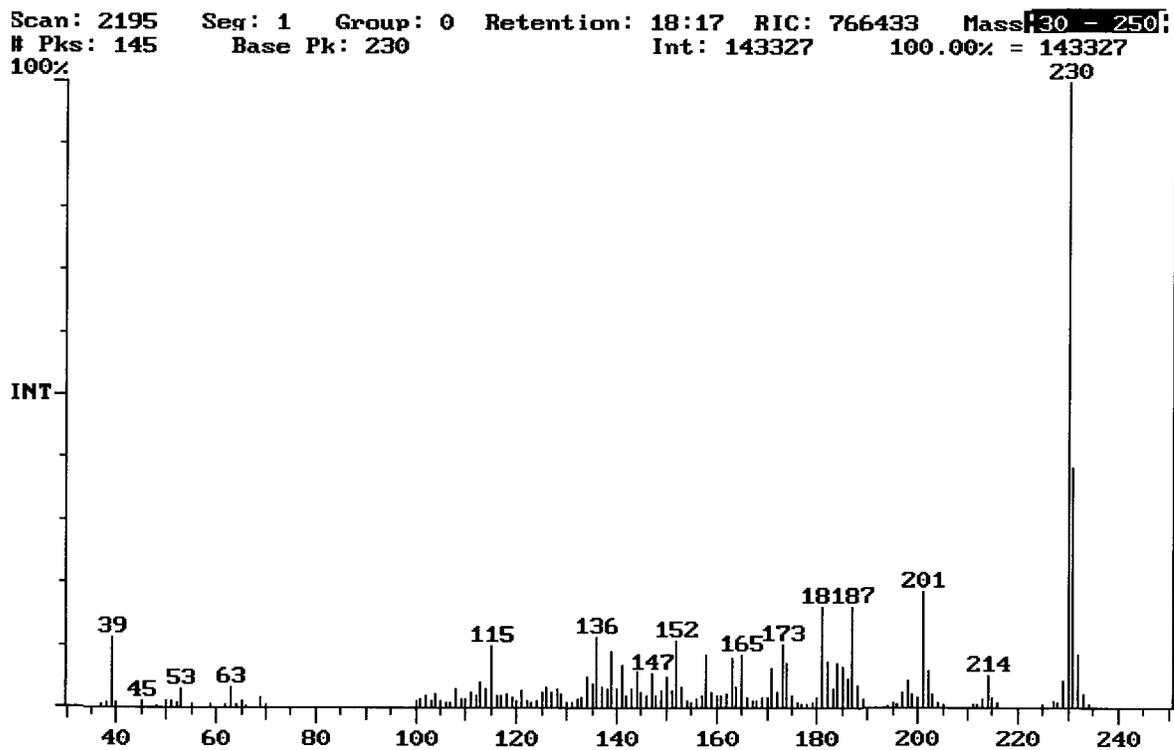
Scan: 2170 Seq: 1 Group: 0 Retention: 18:05 RIC: 232133 Masses: 11-Z20
Pks: 144 Base Pk: 216 Int: 38282 100.00% = 38282



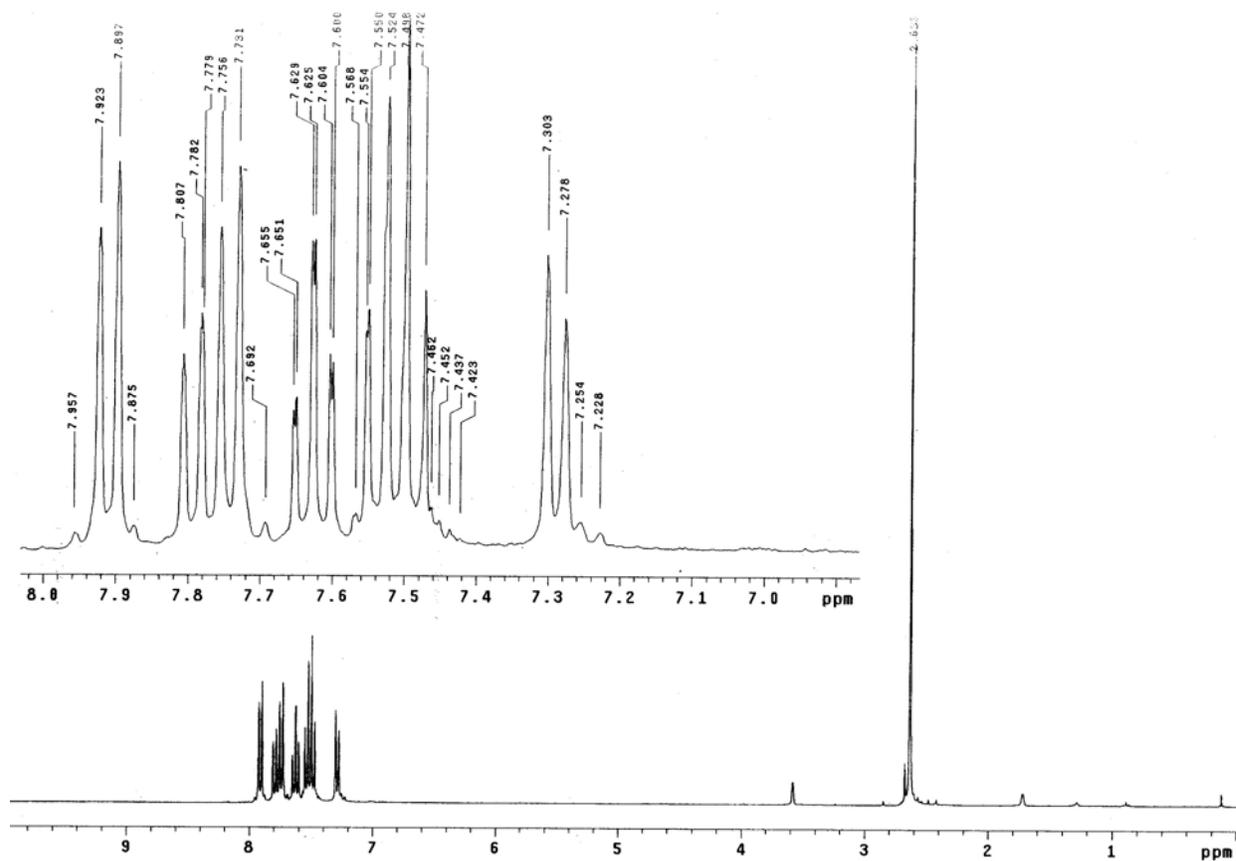
Espectro 6.2.1.-Espectro de masas de DBTO₂.



Espectro 6.2.2. -Espectro de ¹H de DBTO₂.

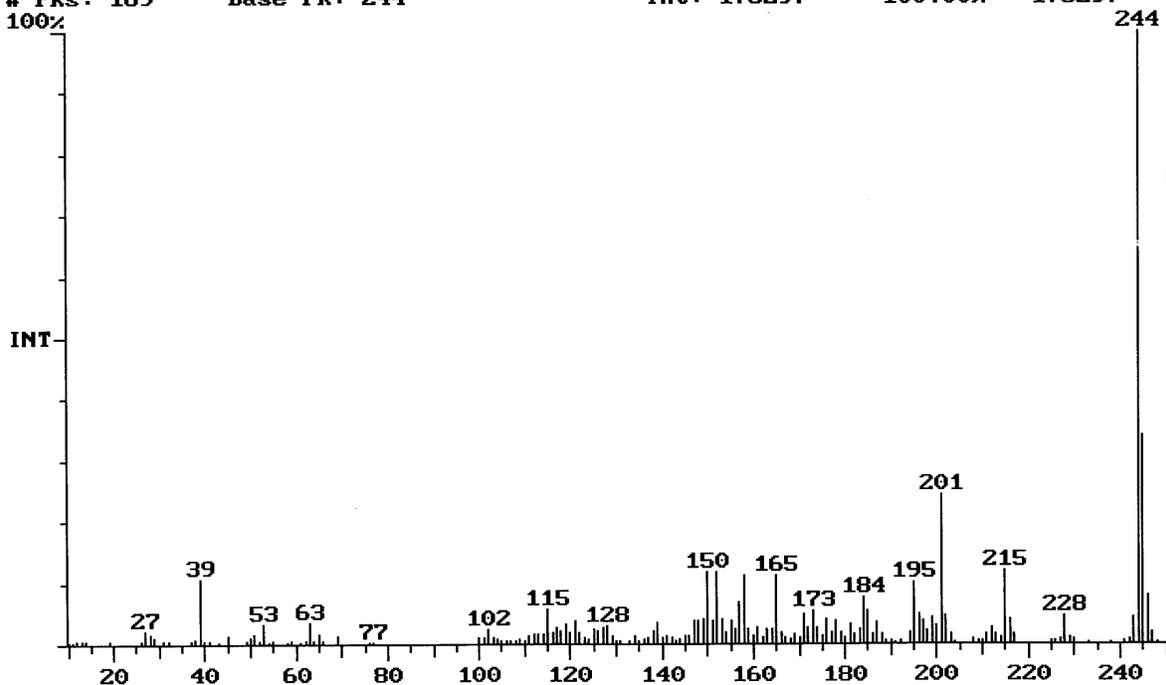


Espectro 6.2.3. -Espectro de masas de 4-MeDBTO₂

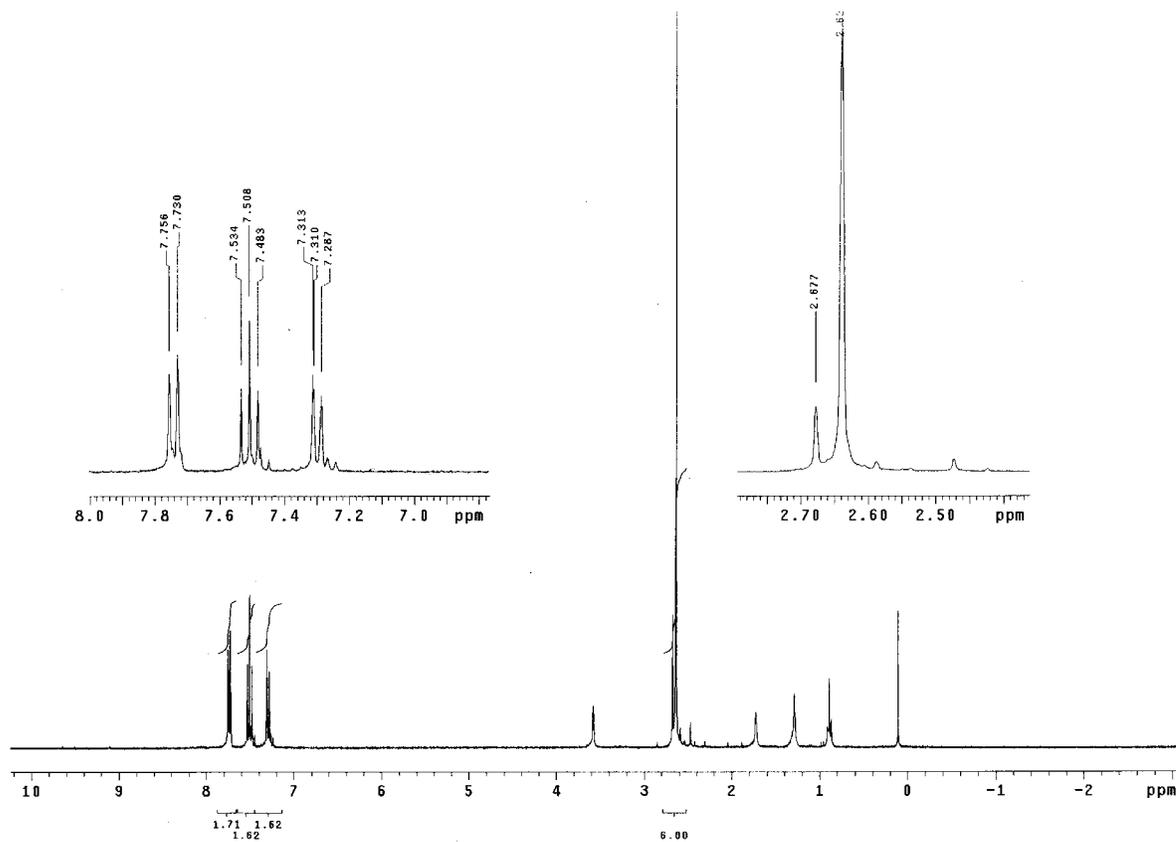


Espectro 6.2.4.-Espectro RMN ¹H de 4-MeDBTO₂.

Scan: 2278 Seq: 1 Group: 0 Retention: 18:59 RIC: 881243 Mass: 10 - 250
Pks: 169 Base Pk: 244 Int: 175297 100.00% = 175297



Espectro 6.2.5. -Espectro de masas de 4,6-Me₂DBTO₂.



Espectro 6.2.6. -Espectro de masas de 4,6-Me₂DBTO₂

REACTIVIDAD DEL DIMERO [Ni(dippe)H]₂ CON SULFONAS.

6.3. -Reactividad de [Ni(dippe)H]₂ con DBTO₂.

Se colocan [Ni(dippe)H]₂ (0.05 g, 7.76X10⁻⁵ mol) y DBTO₂ (0.03357g, 1.55X10⁻⁴ mol), se disuelven con 7 mL de THF seco, observándose la completa disolución de la sulfona y de un cambio de color de vino oscuro a rojo cereza, se agitó vigorosamente durante 1 h, con desprendimiento de H_{2(g)} y de calor. Una vez terminada la reacción se evaporó el disolvente y se secó el residuo durante 4 h al alto vacío. Para purificar el complejo se realiza solubilizandolo en hexano, el complejo soluble es filtrado vía cánula y el residuo es lavado con cuatro porciones de hexano de 5 mL, posteriormente al filtrado se le evapora el disolvente y se seca al alto vacío durante 4 h, obteniéndose un sólido de color vino oscuro, el cual fue caracterizado espectroscópicamente.

[(dippe)Ni(η²-(O,O)DBTO₂)] (1). En RMN ³¹P{¹H}(121.32 MHz, THF-*d*₈):δ 63.326(s); ¹H (299.7 MHz, THF-*d*₈):δ 7.072 (d, 2H, C(1)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.836 (d, 2H, C(2)-H, ³J_{H-H}=7.2 Hz), 6.700 (t, 2H, C(3)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.508 (t, 2H, C(4)-H, ³J_{H-H}=6.9 Hz), 2.06-1.88 (m, CH), 1.52-1.42 (m, CH₂), 1.80-0.85 (m, CH₃); ¹³C{¹H} (75.4 MHz, THF-*d*₈):δ 99.74 C(1)_{ipso-S}, 99.73 C(2)_{ipso-C}, 119.38 C(3)-H, 122.23 C(6)-H, 123.97 C(5)-H, 126.73 C(4)-H, 25.86 (s, CH), 21.558 (pseudotriplete, CH₂, ²J_{P-C}=18.47 Hz), 18.814 (s, CH₃); IE-MS (M/Z): M⁺-DBT =355. IR(cm⁻¹)= 2962 w, 1261 (s, ν=[S=O]), 1092 (vs, ν = [S=O]), 1021 vs, 799 s.

6.4. -Reactividad de [Ni(dippe)H]₂ con MeDBTO₂.

Se colocan [Ni(dippe)H]₂ (0.05 g, 7.76X10⁻⁵ mol) y MeDBTO₂ (0.0357g, 1.55X10⁻⁴ mol) se disuelven en 7 mL de THF seco, observándose la completa disolución de la sulfona. Cambiando de color de vino oscuro a rojo cereza, se dejó agitando por 1 h, con desprendimiento de H_{2(g)} y de calor. Una vez terminada la reacción se evaporó el disolvente y se dejó secar durante 4 h al alto vacío. La purificación del complejo se realizó solubilizándolo en hexano, se filtró el complejo soluble vía cánula y los residuos fueron lavados con cuatro porciones de 5 mL de hexano, posteriormente al filtrado se le evaporó el disolvente y se secó al alto vacío durante 4 h, obteniéndose un sólido de color vino oscuro, el cual se caracterizó espectroscópicamente.

[(dippe)Ni(η²-(O,O)MeDBTO₂)] (4). RMN ³¹P{¹H} (121.32 MHz, THF-*d*₈): δ 63.165(s); ¹H (299.7 MHz, THF-*d*₈): δ 7.30 (d, 1H, C(8)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 7.04 (t, 1H, C(7)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.78 (d, 1H, C(1)-H, ³J_{H-H}=7.2 Hz), 6.63 (d, 1H, C(5)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.46 (t, 1H, C(6)-H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.13 (t, 1H, C(2)-H, ³J_{H-H}=7.2 Hz), 5.68 (d, 1H, C(3)-H, ³J_{H-H}=6.9 Hz), 2.50 (s, 3H, Me-C_{aromático}), 2.10-1.97 (pseudotriplete, CH), 1.29-1.09 (m, CH₂), 1.03-0.90 (m, CH₃). RMN ¹³C{¹H}(75.4 MHz, THF-*d*₈): δ 79.71 C(1)_{ipso-S}, 79.72 C(2)_{ipso-C}, 87.03 C(8)_{ipso-C}, 111.26 C(7)_{ipso-S}, 116.59 C(9)-H, 116.99 C(5)-H, 119.38 C(3)-H, 124.10 C(12)_{ipso-C}, 125.18 C(6)-H, 125.22 C(11)-H, 125.69 C(10)-H, 127.53 C(4)-H, 16.97 (s, Me), 26.06 (pseudotriplete, CH), 25.09 (d, CH₂, ²J_{P-C}=20.13 Hz), 18.86 (d, ²J_{P-C}=18.86 Hz).

6.5. -Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con Me_2DBTO_2 .

Se colocan $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (0.05 g, 7.76×10^{-5} mol) y DBTO_2 (0.03792g, 1.55×10^{-4} mol), se disolvió en 7 mL de THF seco, donde se observó la completa disolución de la sulfona. Cambiando de color de vino a rojo cereza, se agitó vigorosamente durante 1 h, con desprendimiento de $\text{H}_{2(g)}$ y calor. Una vez terminada la reacción se evaporó el disolvente y se secó durante 4 h al alto vacío. La purificación del complejo se realizó solubilizándolo en hexano, se filtró el complejo soluble vía cánula y el residuo sólido se lavo con cuatro porciones de 5 mL de hexano, posteriormente al filtrado se le evaporó el disolvente y se secó al alto vacío durante 4 h, obteniéndose un sólido de color vino oscuro.

$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)Me}_2\text{DBTO}_2)]$ (**6**): En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) ppm: 63.190(s); ^1H (THF- d_8): δ 7.071 (d, C(1)-H, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 6.222 (t, C(2)-H, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 5.964 (t, C(3)-H, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 2.462 (s, Me- $\text{C}_{\text{aromático}}$), 2.064-1.994 (m, CH), 1.508-1.430 (m, CH_2), 1.233-1.133 (m, CH_3).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ : 109.470 C(1) $_{\text{ipso-S}}$, 108.833 C(2) $_{\text{ipso-C}}$, 118.112 C(3)-H, 127.864 C(4)-H, 125.031 C(5)-H, 121.080 C(6) $_{\text{ipso-C}}$, 18.186 (Me- $\text{C}_{\text{aromático}}$), 27.7 (m, CH), 21.772 (m, CH); 21.416 (m, CH_2) 20.494 (m, CH_3)

6.6. - Complejos solvato.

Acetona- d_6 .

En un tubo cerrado para muestras sensibles con válvula Young se colocan (0.02 g, 3.72×10^{-5} mol) del complejo [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)] (**1**), se disolvieron en 0.5 mL de acetona- d_6 , observándose un cambio inmediato de coloración rojo-cereza a naranja. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 74.287 (d, $^2J_{P-P}=74.57$ Hz), 68.187 (d, $^2J_{P-P}=74.57$ Hz). Al agregar un exceso de sulfona al complejo [(dippe)Ni(η^2 -(C=O)(CD₃)₂CO)] (**8**), no se observó la regeneración del complejo **1** con calentamiento durante 29 h a 60 °C.

Dioxano- d_6 .

En un tubo cerrado para muestras sensibles con válvula Young se colocan (0.02 g, 3.72×10^{-5} mol) del complejo [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)] (**1**), se disolvieron en 0.5 mL de dioxano- d_6 , observándose un cambio de coloración rojo-cereza a naranja en 1h. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 75.994(s). Se observó que el complejo [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)(O₂C₄D₈))] (**9**), no regenera el complejo **1**, al agregar un exceso de DBTO₂ y calentar continuamente durante 24 h a 60 °C .

Tolueno- d_8 .

En un tubo cerrado para muestras sensibles con válvula Young se colocan (0.02 g, 3.72×10^{-5} mol) del complejo [(dippe)Ni(η^2 -(O,O)DBTO₂)] (**1**), se disolvieron en 0.5 mL de tolueno- d_8 , En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 59.530(s), el compuesto fue estable en el disolvente por un periodo de 1 mes, hasta el tercer mes fue detectado un cambio cuantitativo por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **1** al **2**.

Hidrogenación estequiometrica *in situ* de la reacción $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con DBTO_2 .

Todos los experimentos de hidrogenación se llevan a cabo en reactor, para la evaluación de la reactividad del sistema $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2 / \text{DBTO}_2$, en relación molar 1:2 a menos de indicar lo contrario.

6.7.-Efecto de la temperatura.

Se colocaron en un reactor Parr® de acero inoxidable de 300 mL bajo atmósfera de Argón en una caja seca. (0.05 g, 7.76×10^{-5} mol de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$) y (0.03357g, 1.55×10^{-4} mol de DBTO_2), se utilizó como disolvente 30 mL de THF seco, la disolución inicial fue de color vino y al mezclar los reactivos cambio a color rojo cereza, se observó un inmediato desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$, se presuriza el reactor con 15 psi de $\text{H}_2(\text{g})$, se agitó vigorosamente, se hace reaccionar durante 24 h, variando las temperaturas entre 60, 120, 150 y 180 °C, después de finalizada la reacción se abre el reactor y se toma una alícuota de 5 mL de las aguas madres. Se determina por GC-MS las conversiones los cuales se enlistan a continuación en la Tabla 6.7.1.

Temp°C	Pres. Psi	% conversion
60	10 (20)	2.2
120	10 (20)	39.4
150	17(116)	100
180	15(209)	100

Tabla 6.7.1. -Efecto de la temperatura: los datos de % conversión corresponden al bifenilo formado, las presiones en paréntesis son las presiones máximas alcanzadas al equilibrio.

6.8. -Efecto del tiempo.

Con las condiciones utilizadas en la sección 6.7, se efectuaron experimentos donde se estudio el efecto del tiempo, se obtuvieron los siguientes resultados por GC-MS para identificar los productos y obtener los % de conversión, los cuales son enlistados en la Tabla 6.12.1.

Pres. Psi	tiempo h	% conversión
10 (20)	24	39.4
15 (65)	96	98.7
15(60)	144	100

Tabla 6.8.1. -Efecto del tiempo en la conversión de la sulfona de DBT a bifenilo, las presiones en paréntesis son las presiones máximas alcanzadas al equilibrio.

6.9.-Efecto de los sustituyentes de la sulfona.

Con las condiciones descritas en la sección 6.7 y las cantidades de sulfona utilizadas resumidas en la Tabla 6.9.1, se estudió el efecto de los sustituyentes en las sulfonas utilizadas en las reacciones de hidrogenación que son enlistados en la Tabla 6.9.1, las reacciones fueron analizadas por GC-MS para identificar los productos y obtener él % de conversión, los cuales son agrupados a continuación.

unidad	sustrato empleado	[Ni(dippe)H] ₂ utilizado	moles sustrato	% conversion total	fracción bifenilica	fracción tiofenica	fracción furano	% DBTO ₂ recuperado
masa	DBTO ₂	0.054	0.0236	98.72	98.72	0	0	1.28
mol		8.38E-05	1.09E-04					
masa	MeDBTO ₂	0.0545	0.0234	100	100	0	0	0
mol		8.46E-05	1.02E-04					
masa	Me ₂ DBTO ₂	0.0545	0.0325	100	50	50	0	0
mol		8.46E-05	1.33E-04					

Tabla 6.9.1.-Efecto de la sulfona en la conversión a productos. Se especifican las cantidades utilizadas de metal/sustrato,% conversión total = % sustrato transformado a productos, las fracciones corresponden a % de cada producto obtenido para los sustrato empleados, es obtenido directamente del espectro de GC-MS.

Experimentos catalíticos.

Para los experimentos de hidrogenación con promotores para la reactividad del sistema $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ / sulfona, en relación molar 1:50, y la relación molar correspondiente al cocatalizador ya sea BEt_3 ó $\text{Mg}(0)$.

6.10. -Reacciones de hidrogenación sin promotor.

En los experimentos de hidrogenación se colocaron en un reactor Parr® de acero inoxidable de 300 mL bajo atmósfera de Argón en una caja seca (0.05 g, 7.76×10^{-5} mol) de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y (0.391g, 3.88×10^{-3} mol) de DBTO_2 , se utilizó como disolvente 30 mL de THF seco, la disolución inicial fue de color vino y al mezclar los reactivos cambio a color rojo cereza, con desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$, además se observó que la sulfona no se disolvió por completo en el seno de la reacción, se presurizo el reactor con 15 psi de $\text{H}_2(\text{g})$, con agitación vigorosa, se hace reaccionar durante 96 h a 120 °C, después de finalizada la reacción se abre el reactor y tomamos una alícuota de 5 mL de las aguas madres. De las cuales se inyectan en un GC-MS para identificar los productos y obtener los % de conversión, se recupera el DBTO_2 remanente de la reacción, a continuación se enlistan datos en la Tabla 6.10.1.

$[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$	DBTO_2	T °C	% Ph-Ph	% DBT	% DBO	% DBTO_2 rec	% conv.
1	50	120	72.6	2.7	24.6	78.49	21.51
1	50	150	99.54	0.15	0.12	86.99	13.01
1	50	180	98.18	0.5	1.31	94.84	5.15

Tabla 6.10.1.-Efecto de la temperatura en las reacciones de hidrogenación catalíticas, a 96 h de tiempo de reacción, la relación molar Ni/ sustrato, el % conversión corresponden al total de producto formado, % DBTO_2 a la sulfona recuperada.

6.11.-Reacciones de hidrogenación con Acido de Lewis BEt_3 .

Con las condiciones establecidas en la anterior sección 6.10, se añadieron (0.00761 g, 12 μL , 7.76×10^{-5} mol de BEt_3), observándose la disolución de la sulfona casi por completo en la reacción, después de finalizada la reacción se abre el reactor, en el cual la disolución es de color café oscuro y tomamos una alícuota de 5 mL de las aguas madres. De las cuales se inyectan en un GC-MS para identificar los productos y obtener los % de conversión, se recuperó la DBTO_2 remanente de la reacción, a continuación se enlistan estos datos en la Tabla 6.11.1.

$[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$	DBTO_2	BEt_3	T °C	%Ph-Ph	%DBT	%DBO	% DBTO_2 rec	% conv.
1	50	50	120	52.18	30.45	17.37	94.21	5.79
1	50	1	120	100			91.3	8.7
1	50	1	150	88.03	11.96		83.31	16.19
1	50	1	180	97.11	2.89		88.31	11.69

Tabla 6.11.1.-Efecto de la temperatura en las reacciones catalíticas utilizando un ácido de Lewis como promotor, el tiempo de reacción es de 96 h, la relación molar Ni/sustrato/ BEt_3 , el % conversión corresponden al total de productos formados, % DBTO_2 recuperado del inicial.

6.12.-Reacciones de hidrogenación con Mg (0).

Con las condiciones de la sección 6.10, y adicionando (1.0348g, 0.04306 mol de Mg (0)) a la reacción, para la obtención de Mg (0) libre de óxido, este se agitó con cristales de I_2 en THF y atmósfera de argón durante 12 h eliminando el óxido de Mg. De aguas madres de la reacción se inyectan en un GC-MS para identificar los productos y cuantificar, se observó un precipitado color negro el cual fue caracterizado por difracción de polvos R_x como una mezcla de MgO y NiS, al compararlo con la base de datos del difractómetro, con la recuperación del DBTO_2 remanente de la reacción, a continuación se enlistan resultados en la Tabla 6.12.1.

Mg	[Ni(dippe)H] ₂	DBTO ₂	%DBTO ₂ rec	% conv.
s/Mg	1	50	78.49	21.51
sucio	1	50	81.43	18.57
limpio	1	50	72.47	27.53

Tabla 6.12.1.- Reactividad de [Ni(dippe)H]₂ con DBTO₂ con las relaciones molares, % DBTO₂ rec= DBTO₂ recuperada por filtración de hexano, % conv= conversión total a (BF, DBO, DBT), es calculado sobre la base del % DBTO₂ recuperado, las especies son identificados por GC-MS, la limpieza del Mg (0) se realizó con cristales de I₂ con agitación vigorosa en THF en atmósfera de Ar, con posterior secado al alto vacío y almacenado en atmósfera de Argón.

-
- ⁶¹ Tedjamulia, M. L.; Tominaga, Y.; Castle, R.N.; *J. Heterocyclic. Chem.*; 20, **1983**, 1485.
- ⁶² Gerdil, R.; Lucken, E. A. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 20, **1965**, 213.
Gilman, H.; Wilder, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 22, **1957**, 523.
- ⁶³ Cloke N. Geoffrey., Gibson C. Vernon., Green L. H. Malcom: *J Chem. Soc. Dalton Tras.* **1988**, 2227.
- ⁶⁴ Jonas K.; Wilke G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 9, **1970**, 312.

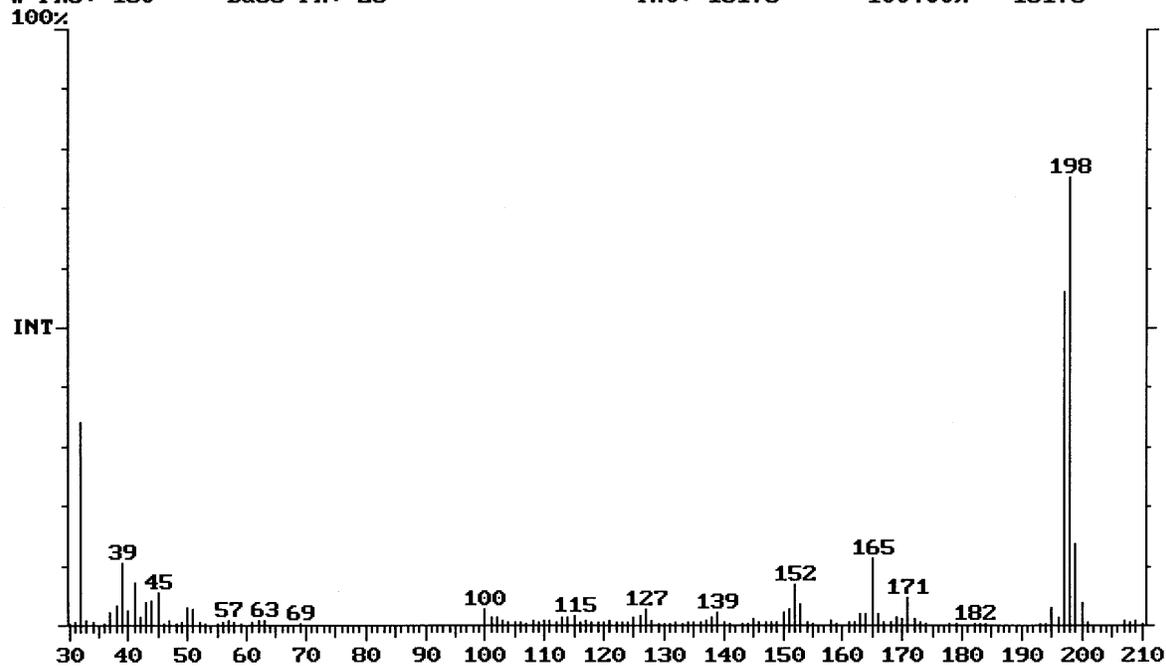
7.-CONCLUSIONES

- Se logró la activación de las sulfonas de dibenzotiofeno con el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, formando los complejos dicoordinados a ambos oxígenos, cuya formulación general es $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)sulfona)}]$. Los que presentan donación σ de los oxígenos de las sulfonas al fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$.
- Los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)sulfona)}]$, resultaron ser inestables en disolventes polares, observando los solvatos correspondientes. En reacciones de termólisis producen cuantitativamente $[(\text{dippe})_2]$ y sulfona libre, se propone que este comportamiento es consecuencia de la labilidad del enlace Ni-O.
- Se propone que la formación de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(O,O)sulfona)}]$ es indispensable para la desulfuración de este tipo de sustratos, tanto en experimentos en atmósfera inerte, así como en las reacciones de hidrogenación estequiométricas y catalíticas.
- La reacción de termólisis en THF produce intermediarios cuya formulación general es $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)(DBTO}_2))]$ al doble enlace del anillo aromático de la sulfona, sugiriendo un mecanismo que implique coordinaciones del fragmento metálico $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ al anillo aromático de la sulfona.
- Se identificaron intermediarios clave en la reacción de HDS, como la formación del metalaciclo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-(C,C)Ni(2,2'-bifenilo)})]$, que es la especie precursora que favorece la conversión a bifenilo por eliminación reductiva en las reacciones de hidrogenación.
- Se comprobó que el BEt_3 polariza los enlace Ni—O—S de los intermediarios dicoordinados, favoreciendo así la ruptura del enlace C-S, evidenciado por la formación selectiva de bifenilo, en bajas conversiones totales.
- Se comprobó que el destino final del oxígeno, es la formación de óxido de magnesio y los óxidos de difosfina; y para el azufre la formación de sulfuro de níquel, y se propone que en caso de utilizar H_2 (g) el destino final es H_2S .

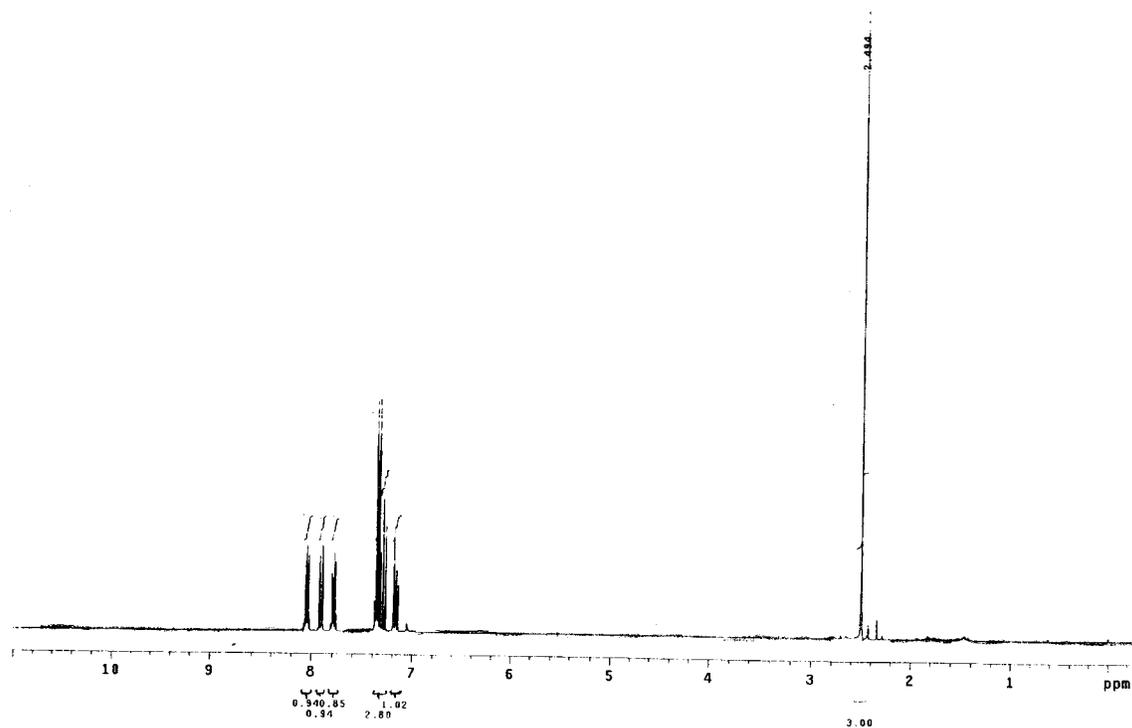
- Se encontró que el Mg^0 es el mejor agente promotor, al observarse mayores conversiones totales y altas selectividades para la transformación a bifenilo, haciéndolo una opción económica y accesibles, con la dificultad de la regeneración *in situ* la superficie metálica libre de óxidos.
- El sistema $[(dippe)Ni(\eta^2-(O,O)sulfona)]$ reaccionó con H_2 (g), observando únicamente los productos derivados de la reacción general de hidrógenolisis como son; bifenilo, dibenzofurano y dibenzotiofeno.

8.-ANEXO.

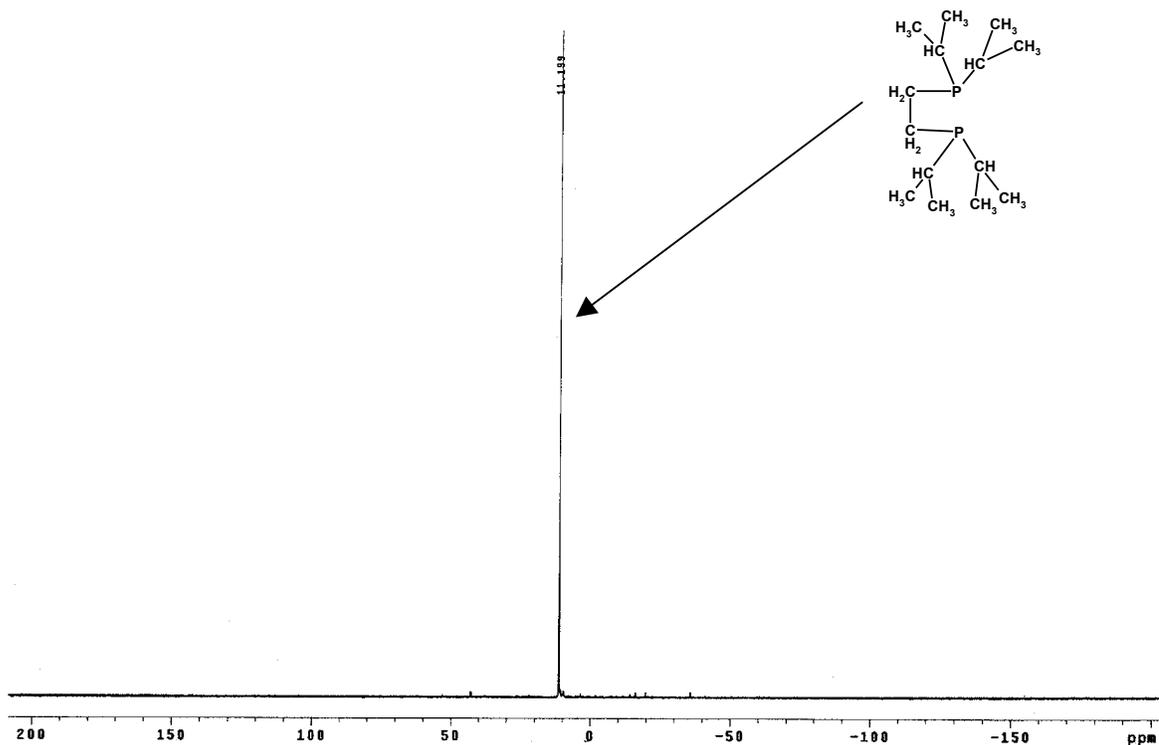
Scan: 1898 Seg: 1 Group: 0 Retention: 15:49 RIC: 60832 Mass: 30 - 210;
Pks: 150 Base Pk: 28 Int: 13178 100.00% = 13178



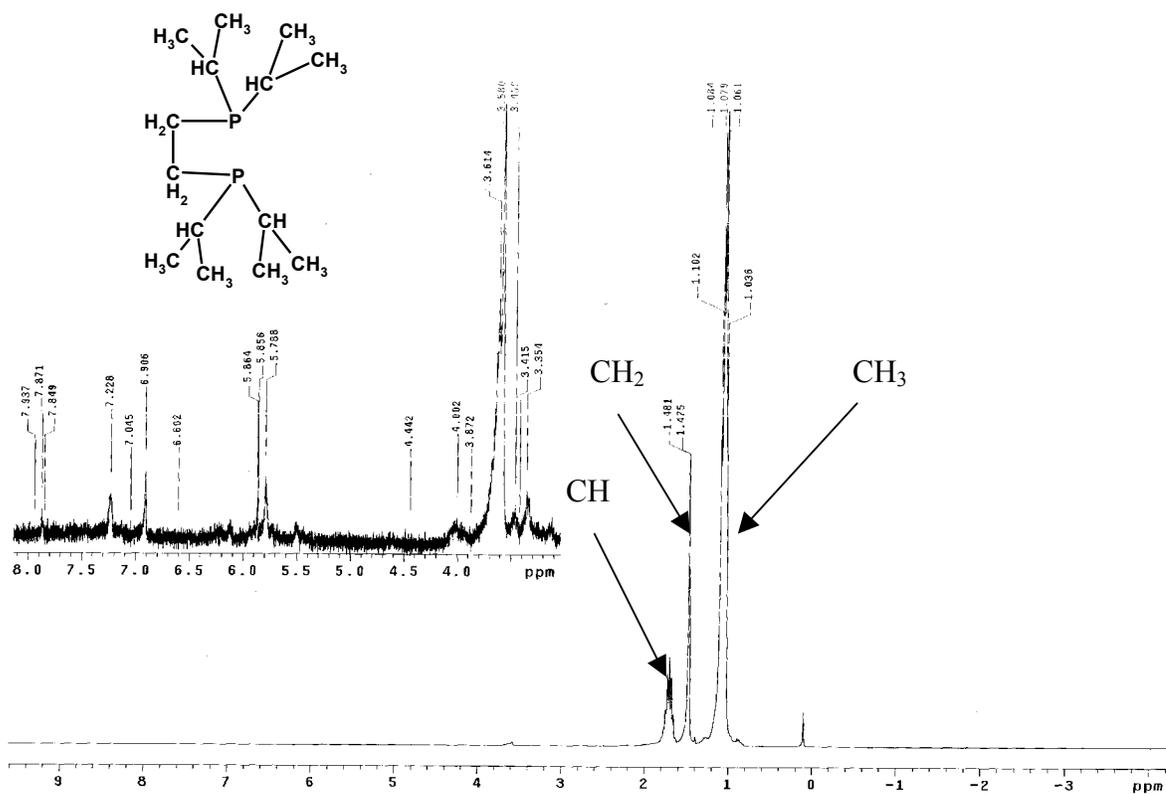
Espectro 8.1.1.-Espectro de masas de 4-MeDBT.



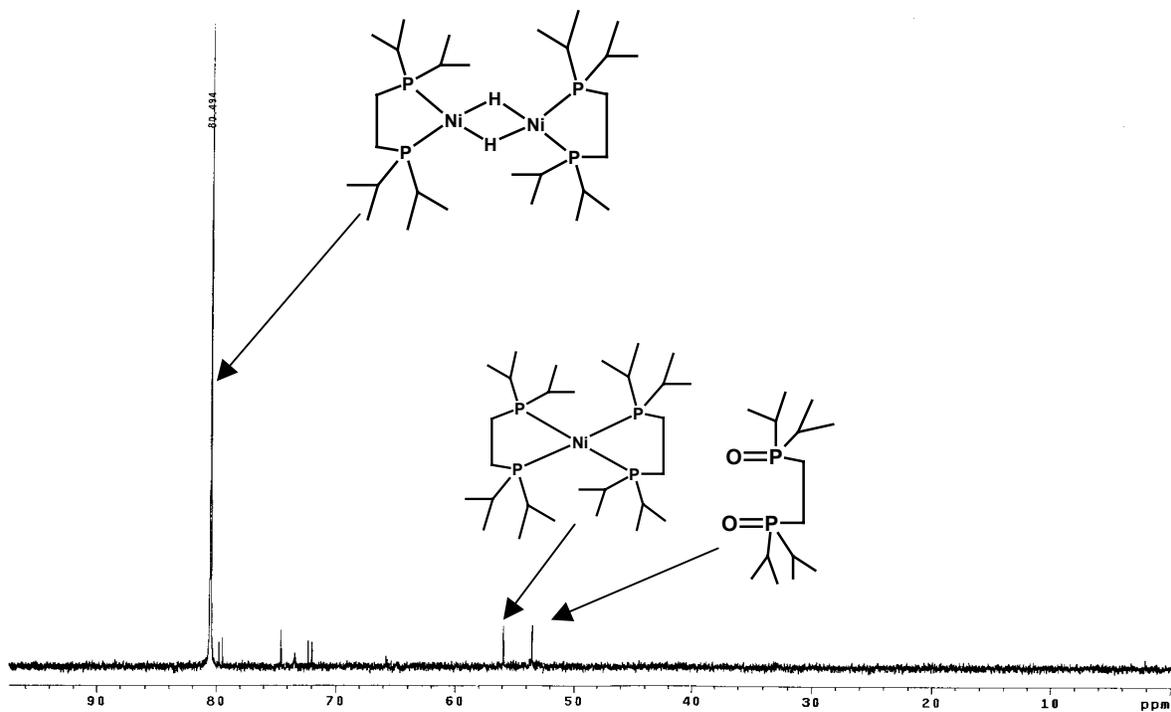
Espectro 8.1.2.-RMN ^1H para el 4-MeDBT.



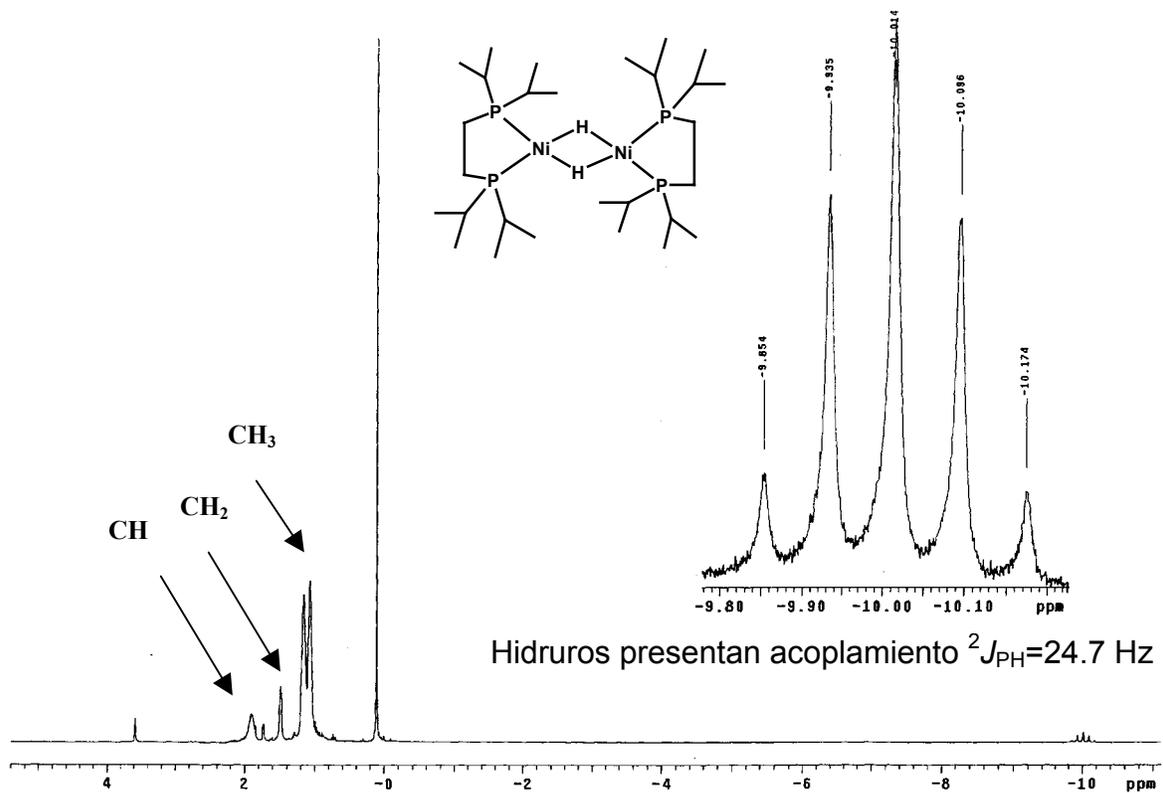
Espectro 8.2.3.- Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de dippe.



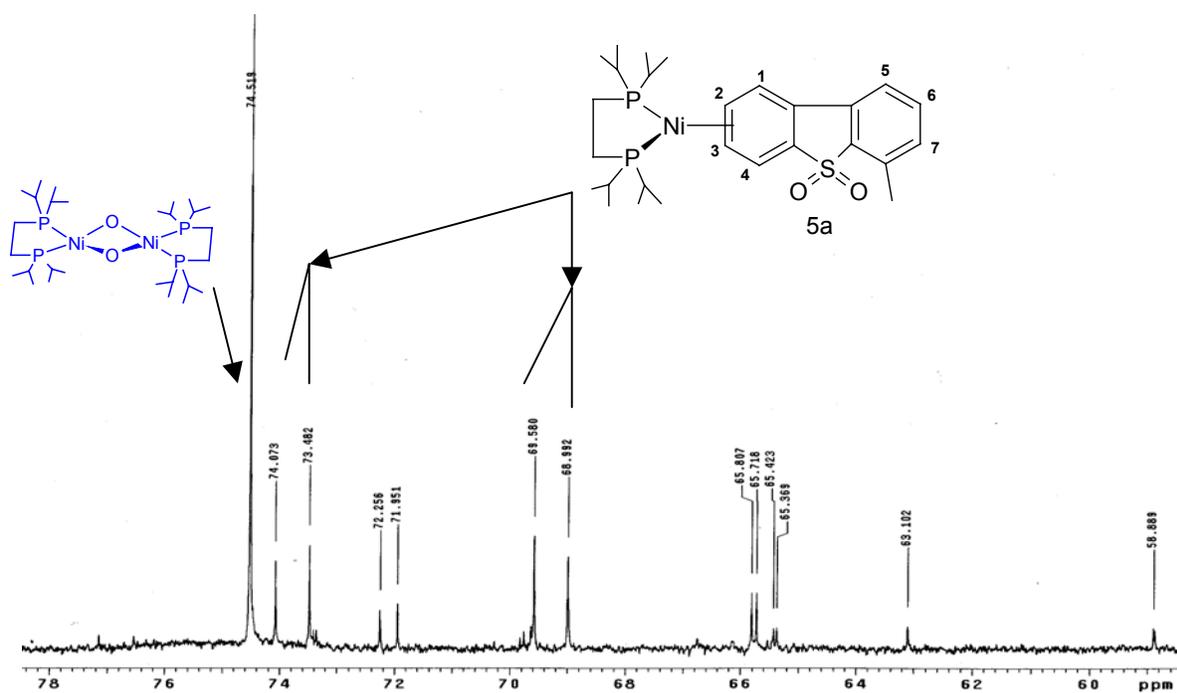
Espectro 8.2.4.- Espectro RMN ^1H de dippe



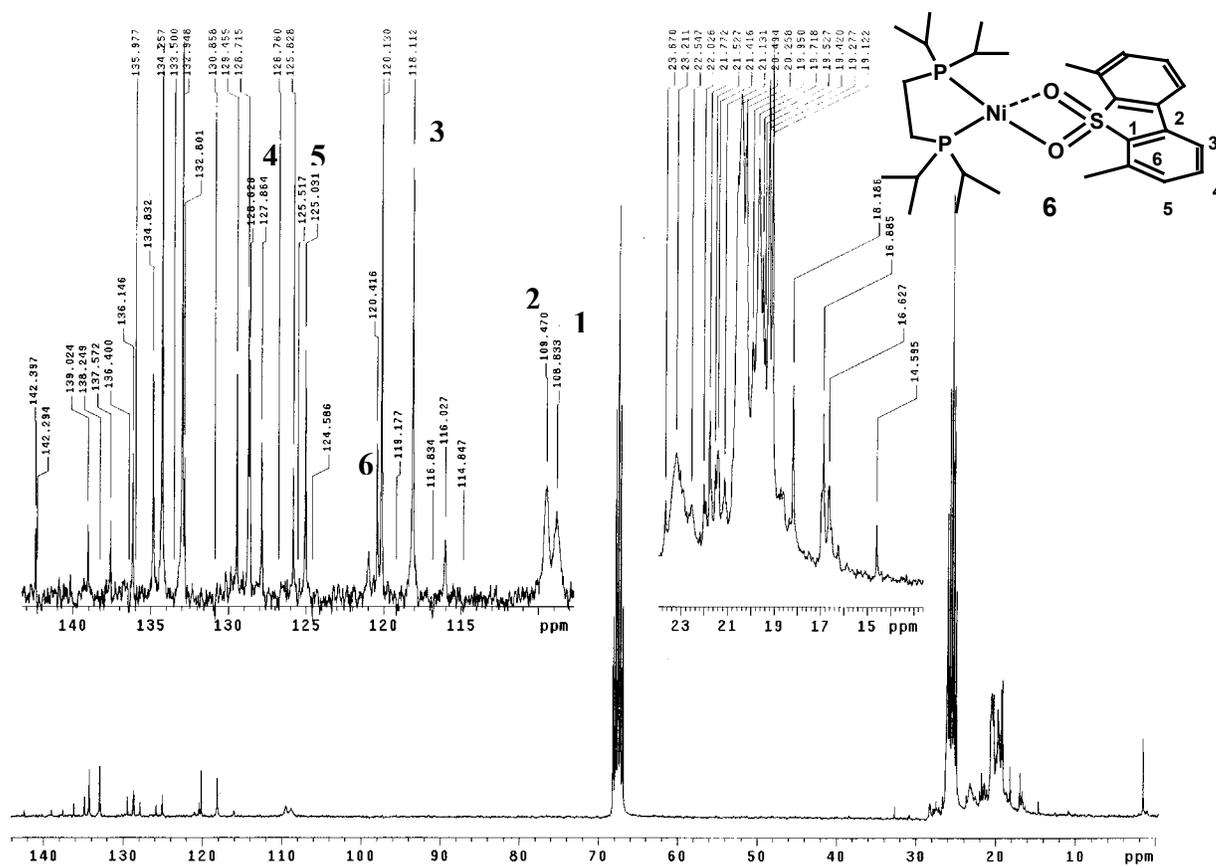
Espectro 8.2.5.- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}_2]$.



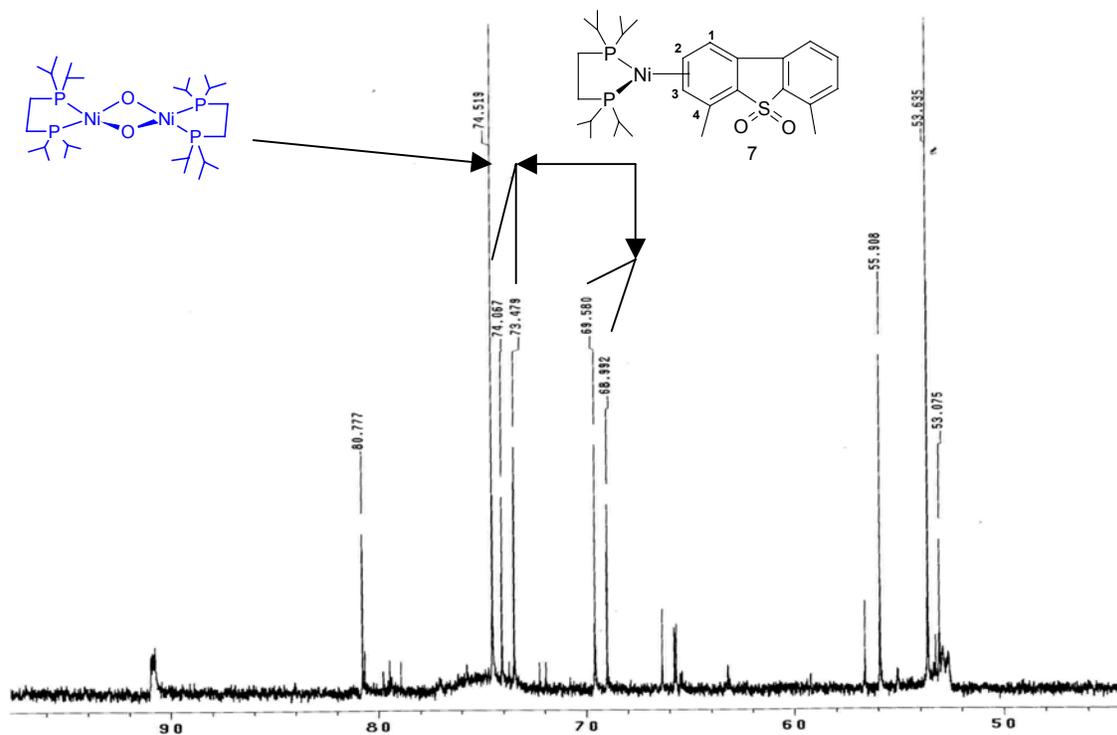
Espectro 8.2.6.- RMN ^1H del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}_2]$.



Espectro 8.4.2.- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}((\text{C},\text{C})\text{MeDBTO}_2))] (5 \text{ a})$.



Espectro 8.5.1. - RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}(\text{O},\text{O})\text{Me}_2\text{DBTO}_2)] (6)$.



Espectro 8.5.2.- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}((\text{C,C})\text{Me}_2\text{DBTO}_2))] (7)$.

9.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- ¹ Bianchini C.;Meli A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 801
- ² Enviromental Protection Agency WWW.epa.gov/otag/gasoline.htm
European Union EU.directive 98/70 EC, 1998.
- ³ La Jornada, 15/01/**2002**, pp.42.
- ⁴ Kemsley J.; *Chem. & Eng. News*, October 27, **2003**, 40.
- ⁵ Pecocaró, T. A; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* 67 **1981**, 430.
- ⁶ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, **1992**, 1577.
- ⁷ Diagnostico de la calidad del aire en el Estado de México, reporte en internet
03/09/02. www.edomexico.gob.mx/se/contamin.htm
- ⁸ Evolución del ecosistema urbano de la zona metropolitana de la Ciudad de México.
www.Sma.df.gob.mx/proyectos/ecosistema/05evolucion.htm
- ⁹ La Jornada 16/02/**2005**, pp.1.
- ¹⁰ Collins F. M., Lucy R. A., Sharp C.; *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 117, **1997**, 397.
- ¹¹ Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero P.V.;
(Texaco Inc.), *World Refining* , Annual meeting in March **2001**, NPRA:
WWW.unipure.corp.com/wrefine.pdf
- ¹² Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero, P. V.;
(Texaco Inc.), presentation at AIChE 2002 Spring Meeting New Orleans, March, 13,
2002: WWW.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf.
- ¹³ Deshpande A., Bassi A., Prakash.; *Energy & Fuels*;19(1), **2005**, 28.
- ¹⁴ Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z.; *Energy & Fuels*; 19(2), **2005**, 447.
- ¹⁵ Sharipov A. Kh., Nigmatullin V. R.; *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*:
41(3), **2005**, 225.
- ¹⁶ García-Gutierrez J.L., Fuentes G. A., Hernández-Teran M. E., Murrieta F., Navarrete
J., Jiménez-Cruz F.; *Applied Catálisis A: General*, 305, **2006**, 15.
- ¹⁷ Nakayama Juzo., Sugihara Yoshiaki.; *Topics in current Chemistry* , Organosulfur
Chemistry. P:C:B PAGE, **V 205**, pp 132-195.
- ¹⁸ Perepichka I. I., Perepichka I. F., Bryce R. M., Pålsson Lars-Olof.;*Chem Comm*;
2005, 3397.
- ¹⁹ Huang Tai-Hsiang., Lin J. L., Chen Lin-Yin., Lin Yu-Tin., Wu Chung-Chih.; *Advanced
Materials*; 18, **2006**, 602.
- ²⁰ Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation
Chemistry and Engineering*, Ed Wiley-VCH, Tokyo, **1999** p.p. 2
- ²¹ Kabe, T.; Ishihara,A.; Tajima, H.; *Ind. & Eng. Chem. Res.*; 31, **1992**, 1577.
- ²² Rauchfuss T. B; *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 259.
- ²³ Chen, J.; Angelici, R. J.; *Coord. Chem. Rev.* 63, **2000**, 206
- ²⁴ Roberto A.; Sanchez-Delgado.; *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization
and Hidrodenitrogenation Reactions.* **2002**. Kluwer Academic Publisher.
- ²⁵ Jones, W. D.; Chin, R. M.; *Organometallics* 11, **1992**, 2698
- ²⁶ Jones, W. D.; Chin, R. M., Ching , R. M., Roache J.H., Myers A. W.; *Polyhedron* 16,
1997, 3115.
- Jones, W.D.; Chin, R. M.; *J. Organomet. Chem.* 472, **1994**, 311.
- ²⁷ Kubas G., J.; *Inorg. Chem.* 18, **1979**, 182.

- ²⁸ Kovalevsky A., Y.; Bagley K., A.; Coppens P.; *J. Am. Chem. Soc.*; 124, **2002**, 9241.
- ²⁹ Kabe T., Ishihara A., Qian W.; *Hidrodesulfurization and hidrogenitrogenation*, **1999**, Tokyo, Wiley –VCH.
- ³⁰ Sanchez-Delgado R. A., Rosales M; *Coord. Chem Rev.*; 196, **2000**, 249.
- ³¹ Baralt, E.; Smith, S. J.; Hurwitz, I.; Horváth, I. T.; Fish, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 114, **1992**, 5187.
Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sánchez- Delgado, R.A.; Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F.; *Organometallics* 16, **1997**, 2465.
- ³² Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 125, **2003**, 2064.
- ³³ Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *Organometallics.*; 24, **2005**, 2168.
- ³⁴ Ann, E.; Ogilvy, M.; Draganjac, Thomas, B.; Rauchfuss, S.; Wilson, R.; *Organometallics*; 7, **1988**, 1171.
- ³⁵ Arce, J. A.; Karam, A.; De Sanctis, Y.; Capparelli, M. V.; Deeming, A. J.; *Inorganica Chimica Acta* 285, **1999**, 277.
- ³⁶ Chehata A., Oviedo A., Arévalo A., Bernés S., García J. J.; *Organometallics.*; 22, **2003**, 1585.
- ³⁷ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 120, **1998**, 1108.
- ³⁸ Eisch J. J., Hallenbeck L. E., Han K. I.; *J Org. Chem.*; 48, **1983**, 2963.
- ³⁹ García, J. J.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 115, **1993**, 12200.
- ⁴⁰ Jones, W. D.; Vicic, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 119, **1997**, 10855.
Jones, W. D.; Vicic, D., A.; *Organometallics.*; 17, **1998**, 3411.
- ⁴¹ Ref 31; Vicic D., Jones D. W; *J. Am. Chem. Soc.*; 121, **1999**, 4070.
Vicic D., Jones D. W; *J. Am. Chem. Soc.*; 121, **1999**, 7606.
- ⁴² Torres-Nieto J., Arévalo A. Garcia-Gutierrez P., Acosta-Ramirez A., García J. J.; *Organometallics.*; 23, **2004**, 4534.
- ⁴³ Chow, Y. L.; Fossey J.; Perry, R. A.; *J. Chem. Soc; Chem. Comm.*; **1972**, 501.
- ⁴⁴ Eekhof, J. H.; Hogeveen H.; Kellogg, R. M.; *J. Chem. Soc; Chem. Comm.*; **1976**, 657.
- ⁴⁵ Becker S., Fort Y., Vanderesse R., Caubère P.; *J Org. Chem.*; 54, **1989**, 4848.
- ⁴⁶ Kuehm-Caubère C., Guilmart A., Adach-Becker S., Fort Y., Caubère.; *Tetrahedron Letters.*; 39, **1998**, 8987.
- ⁴⁷ Dikarev E. V., Becker R. Y., Block E., Shan Z., Haltiwanger C., Petrukhina M. A.; *Inorganic Chemistry.*; 42(22), **2003**, 7098.
- ⁴⁸ O'Connor J. M., Brunker K. D., Rheingold A. L., Zakharov L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 127, **2005**, 4180.
- ⁴⁹ Stanley E Livingstone; Geoffrey Wilkinson.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; **Vol 2**, Ligands,
Ryan R. R.; Kubas G. J.; Moody D. C.; Eller R. G.; *Estruct. Bonding (Berlin).*; 46, **1981**, 47.
- ⁵⁰ *Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, **Vol 9**.
Lorenz I. P.; Linder E.; Reuther W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 14, **1975**, 256.
- ⁵¹ *Spectroscopy Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, **Vol 9**.
Kunze U., Koola J. D.; *Naturforsch.*; 30b, **1975**, 91.
- ⁵² *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **Vol 6**, Geoffrey Wilkinson.

- ⁵³ Henderson W., McIndoe J. S.; *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic compounds*, John Wiley & Sons, **2005**.
- ⁵⁴ Huheey J.E.; *Química Inorgánica*, **1981**, Harla, 2^a edición, pp 509, 516-522.
- ⁵⁵ García J. J., Brunkan N. M.; Jones D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 124, **2002**, 9547.
- ⁵⁶ Baldwin L. C.; Fink J. M.; *J. Organomet. Chem.*; 646, **2002**, 230.
- ⁵⁷ Edelbach B. L., Lachicotte R. J., Jones D. W, *Organometallics* : 17, **1998**, 4784.
Edelbach B. L., Lachicotte R. J., Jones D. W, *Organometallics* : 18, **1999**, 4040.
- ⁵⁸ Anderson T.J., Vicic D. A.; *Organometallics* : 23, **2004**, 623.
- ⁵⁹ Brunkan N. M., Brestensky M. D., Jones D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 126, **2004**, 3627
- ⁶⁰ Campora, J., Matas., I., Palma P., Graif C., Tiripicchio A.; *Organometallics*; 24, **2005**, 2827.
- ⁶¹ Tedjamulia, M. L.; Tominaga, Y.; Castle, R.N.; *J. Heterocyclic. Chem.*; 20, **1983**, 1485.
- ⁶² Gerdil, R.; Lucken, E. A. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 20, **1965**, 213.
Gilman, H.; Wilder, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 22, **1957**, 523.
- ⁶³ Cloke N. Geoffrey., Gibson C. Vernon., Green L. H. Malcom: *J Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2227.
- ⁶⁴ Jonas K.; Wilke G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 9, **1970**, 312.