



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

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

**“ACTIVACIÓN DE ENLACES C-S CON METALES DEL GRUPO 10 Y SU  
APLICACIÓN A SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS DE HDS”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JORGE TORRES NIETO

TUTOR

DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE



**AÑO: 2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

### Jurado asignado

Presidente	Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Armando Cabrera Ortiz	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. José Francisco Delgado Reyes	ENCB, IPN
Primer suplente	Dra. Tatiana Klimova	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Juventino García Alejandro, con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, No. de registro 185772), así como de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP).

Tutor: Dr. Juventino J. García Alejandro

Sustentante: Q. Jorge Torres Nieto

*A Paul, por formar parte de este proyecto de vida.*

*A mis padres: Maximina Nieto y Blas Torres,  
por todo su apoyo y por ser un ejemplo de lucha y tenacidad.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

A la UNAM por apoyar mi formación integral con sus instalaciones y recursos humanos.

Al Dr. Juventino García por permitirme participar en este proyecto de investigación, por invaluable su asesoría y por ser un ejemplo de trabajo y disciplina.

A los miembros de mi comité tutelar (Dr. Francisco Delgado Reyes y Dr. Federico del Rio Portilla) por sus comentarios acerca de este trabajo.

Al jurado asignado para la revisión de esta tesis por sus comentarios.

Al Dr. William D. Jones y a la Universidad de Rochester por las facilidades ofrecidas para la realización de una estancia predoctoral en sus instalaciones.

Al CONACyT (185772 y beca mixta) y la DGEP por las becas otorgadas, así como el apoyo económico de los proyectos CONACyT (080606 y 42467Q) y DGAPA-UNAM (IN-202907-3, IN-2055603, IN-208101) para la realización de esta tesis.

A la Dra. Alma Arévalo por el apoyo ofrecido para la realización de esta tesis.

Agradezco el apoyo brindado por el personal técnico de la USAI-FQ: Rosa Isela del Villar (RMN), Cecilia Salcedo (Rayos X de polvos), Iván Puente (MET y MEB), Araceli Tovar (Absorción Atómica) y Margarita Guzmán (Masas).

Al apoyo de todos los compañeros que han formado parte del laboratorio 304: Alberto Acosta, Alberto Oviedo, Ana Iglesias, Areli Flores, Carmela Crisóstomo, Cuauhtémoc García, Grisell Reyes, Isaí Jiménez, Jonathan Rojas, Marco Crestani, Paulina Pinedo, Paulina Zerecero, Rigoberto Barrios, Sebastián Ovando y Tania Benítez, por su ayuda y los comentarios vertidos acerca de este trabajo.

A mis padres (Maximina Nieto y Blas Torres), a mis hermanos (Lili, Paty y Miguel) y a mis sobrinos (Pao, Lili, Mario, Lizette y Juan) por todo su apoyo y porque aunque estuvieron lejos, siempre los sentí a mi lado.

A Paul Reyes los comentarios realizados a este trabajo, las desveladas, las horas de espera y todo el tiempo y las experiencias compartidas.

A mis amigos: Abigail López, Aidee Vega, Alberto Ayala, Eduardo Mendoza, Eva Rodríguez, Irma Sánchez, Ivonne Soto, Karina Herrera, Guillermo Pérez, Maribel Eluani, Mario Murillo, Norma Castillo y Roxana Noriega.

**ABREVIATURAS.**

$\delta$	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
$\eta$	Hapticidad
$\mu$	Puente
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
br	Ancha
$\text{C}_6\text{D}_6$	Benceno deuterado
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
Cp	Ciclopentadienilo
$\text{Cp}^*$	Pentametilciclopentadienilo
d	Doblete
DBT	Dibenzotiofeno
dd	Doble de dobles
dcype	1,2-bis((d ciclohexil)fosfino)etano
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
dippe	1,2-bis((diisopropil)fosfito)etano
dppe	1,2-bis((difenil)fosfino)etano
dppp	1,3-bis((dipropil)fosfino)propano
dtbpe	1,2-bis((di( <i>tert</i> -butil))fosfino)etano
EtOH	Etanol
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
h	Horas
HDS	Hidrosulfuración
MAO	Metilaluminoxano
$\text{Me}_2\text{DBT}$	4,6-dimetildibenzotiofeno
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MeDBT	4-metildibenzotiofeno
MeOH	Metanol
mesitol <sub>2</sub> nacnac	2,4-bis((2,6-dimetil)fenilimino)pentenilo
min	minutos
$\text{PEt}_3$	Trietilfosfina
$\text{PPh}_3$	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona
q	Quinteto
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN-TV	Resonancia magnética nuclear a temperatura variable
s	Singlete
t	Triplete
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THF	Tetrahidrofurano
THF- $d_8$	Tetrahidrofurano deuterado

---

---

## RESUMEN.

En este trabajo se presenta la desulfuración catalítica de DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, los cuales presentan la menor reactividad durante el proceso convencional de HDS. Estas reacciones fueron catalizadas con compuestos metálicos del grupo 10 (Ni, Pd y Pt) en diferente estado de oxidación con ligantes donadores por fósforo, mostrando una gran eficiencia hacia la formación de bifenilos libres de azufre a través de reacciones de acoplamiento cruzado con reactivos de Grignard.

Los compuestos de Ni utilizados mostraron alta actividad hacia la desulfuración de todos los sustratos dibenzotiofénicos estudiados, favoreciéndose la desulfuración de los sustratos más impedidos (4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT) al utilizar ligantes y nucleófilos con bajo impedimento estérico, siendo estos sistemas el primer ejemplo de desulfuración de dichos sustratos en condiciones homogéneas. Sin embargo, los compuestos de Pt estudiados mostraron una actividad menor a la de sus análogos de Ni, lo cual es atribuido principalmente a la formación de enlaces Pt-C más fuertes, debido a la estabilización de las especies reactivas.

Las reacciones de desulfuración con Ni y Pt se favorecieron al utilizar disolventes no polares y no coordinantes. Además, estas reacciones mostraron ser muy sensibles a la temperatura de reacción, encontrando un máximo en la reactividad a 100 °C. Al utilizar nucleófilos con más de un átomo de carbono (EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl) se observó la formación de bifenilo no sustituido como producto principal, resultado de la generación y transferencia de un hidruro por medio de una reacción de β eliminación.

Por otro lado, los compuestos del tipo  $[\text{PdL}_2\text{Me}_2]$  utilizados formaron *in situ* nanopartículas a través de una reacción de reducción térmica, las cuales fueron capaces de escindir el enlace C-S presente en el DBT, siendo este el primer ejemplo conocido de la utilización de nanopartículas de paladio en la desulfuración de este tipo de sustrato vía reacciones de acoplamiento cruzado. El uso de estabilizadores en estas reacciones resultó en una mejora significativa de la actividad, debido a la disminución en el tamaño promedio de las nanopartículas de Pd.

También fue posible desarrollar sistemas heterogeneizados de Ni, soportando este centro metálico sobre poliestireno con terminales  $\text{PPh}_3$ , permitiendo de esta manera el reciclaje efectivo del catalizador hasta por 4 ciclos, teniendo de esta manera el desarrollo de sistemas prácticos para la ruptura del enlace C-S presente en el DBT.



## SUMMARY.

This work shows the catalytic desulfurization of DBT, 4-MeDBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, which present the lowest reactivity during the conventional HDS process. These reactions were catalyzed by 10 group metal compounds (Ni, Pd and Pt) in different oxidation state bearing a variety of P-donor ligands, showing good efficiency toward the formation of sulfur-free biphenyls through a cross-coupling reaction with Grignard reagents.

The Ni compounds used in these reactions showed a high activity toward the desulfurization of such thiophenes. The use of ancillary ligands and nucleophiles with small sterical hindrance improved the desulfurization of the more hindered substrates (4-MeDBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT). The desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT with nickel compounds is, to the best of our knowledge the first example of a catalytic system capable to desulfurize this substrate in homogeneous conditions. However, the Pt compounds studied herein, showed a lower activity compared with those of Ni, which is mainly attributed to the formation of stronger Pt-C bonds that stabilize the reactive species.

The desulfurization reactions with both Ni and Pt compounds were favored with the use of non-polar and non-coordinating solvents. Furthermore, the reaction temperature was a very important factor, obtaining the best activity at 100 °C. On using Grignard reagents bearing more than one carbon (EtMgBr and <sup>i</sup>PrMgCl) as nucleophiles, the formation of non-substituted biphenyls was observed as the main products, due to the formation and transfer of a hydride through a β elimination process.

Moreover, compounds of the type  $[\text{PtL}_2\text{Me}_2]$  yielded the formation of nanoparticles by a thermal reductive reaction; these particles were able to cleave the C-S bond present in DBT *via* cross-coupling reactions, being the first known example of the desulfurization of this kind of substrates with Pd nanoparticles. The use of stabilizing agents in the desulfurization reactions improved the activity, due to the decrease of the nanoparticles' size.

Additionally, it was developed a heterogenized system by supporting the Ni center on polystyrene- $\text{PPh}_3$ , allowing the catalyst recycling at least during 4 effective cycles, yielding a practical system to desulfurize DBT.

---

---

**ÍNDICE.**

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 La reacción de HDS	5
2.2 Modelaje de la reacción de HDS con compuestos metálicos homogéneos	8
2.2.1 Coordinación de fragmentos tiofénicos a centros metálicos	8
2.2.1.1 Coordinación $\eta^1$ -S del DBT a centros metálicos	9
2.2.1.2 Formación de arenos metálicos de DBT	13
2.2.2 Ruptura del enlace C-S en fragmentos dibenzotiofénicos. Formación de tiametalociclos	18
2.2.3 Reacciones de HDS de DBT con complejos metálicos en sistemas homogéneos	26
2.2.3.1 HDS catalítica de DBT con complejos metálicos en sistemas homogéneos	28
3. Objetivos	32
3.1 Objetivos generales	33
3.2 Objetivos particulares	33
4. Hipótesis	34
5. Resultados y discusión	36
5.1 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de níquel	37
5.1.1 Efecto del nucleófilo en las reacciones de desulfuración de DBT	38
5.1.2 Efecto de la naturaleza del disolvente en las reacciones de desulfuración de DBT	41
5.1.3 Efecto de la temperatura en las reacciones de desulfuración de DBT	43
5.1.4 Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de níquel	44
5.1.5 Reacciones de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de níquel	46
5.1.6 Reacciones de desulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con compuestos de níquel	48

---

5.2 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de platino	51
5.2.1 Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de platino	52
5.2.2 Reacciones de desulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con compuestos de platino	55
5.3 Propuesta mecanística para la desulfuración de DBT con compuestos metálicos de níquel	57
5.4 Identificación de las especies intermediarias en la desulfuración catalítica de DBT	58
5.4.1 Identificación de especies metalocíclicas	58
5.4.2 Estudios de las reacciones de acoplamiento cruzado con compuestos de níquel	62
5.4.3 Estudios de compuestos de bifenil-2-tiol unidos $\eta^1$ -S al centro de níquel	69
5.4.3.1 Reacción equimolecular de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con bifenil-2-tiol	70
5.4.3.2 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 2 equivalentes de bifenil-2-tiol	75
5.4.3.3 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol	79
5.4.3.4 Reactividad de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato)] <sub>2</sub> ( <b>31</b> ) con MeMgBr	79
5.4.4 Identificación del destino final del azufre durante los experimentos de desulfuración catalítica de DBT	80
5.5 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de paladio	81
5.5.1 Seguimiento de las reacciones de desulfuración de DBT por medio de RMN	81
5.5.2 Desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de paladio	82
5.5.2.1 Desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de paladio utilizando agentes estabilizadores	89
5.5.3 Desulfuración catalítica de 4-MeDBT y 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con nanopartículas de paladio	93

---

---

5.6 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con sistemas <i>heterogeneizados</i> de níquel	94
5.6.1 Desulfuración catalítica de DBT con sistemas <i>heterogeneizados</i> de níquel	95
5.6.2 Experimentos de reciclaje utilizando catalizadores <i>heterogeneizados</i> de níquel	98
5.6.3 Desulfuración catalítica de 4-MeDBT y 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con sistemas <i>heterogeneizados</i> de níquel	103
6. Conclusiones	104
7. Parte experimental	108
7.1 Condiciones generales	109
7.2 Preparación de compuestos	111
7.2.1 Preparación de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Br)] ( <b>19</b> )	111
7.2.2 Preparación de <i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Cl)] ( <b>21</b> )	112
7.2.3 Preparación de <i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] ( <b>22</b> )	112
7.2.4 Preparación de [(dippe)Pt( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] ( <b>23</b> )	113
7.2.5 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 1 equivalente de bifenil-2-tiol a temperatura ambiente. Preparación de [(dippe)Ni( $\mu$ -S)] ( <b>27</b> )	114
7.2.6 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 1 equivalente de bifenil-2-tiol a baja temperatura. Preparación de [(dippe) <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -H)( $\mu$ -S-bifenil-2-tiolato)] ( <b>28</b> )	114
7.2.7 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol a temperatura ambiente. Preparación de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato)] ( <b>31</b> )	115
7.2.8 Preparación independiente de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato)] <sub>2</sub> ( <b>31</b> )	115
7.2.9 Preparación del catalizador soportado de Ni(II) ( <b>42</b> )	116
7.2.10 Preparación del catalizador soportado de Ni(0) ( <b>43</b> )	116
7.3 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofenos	117
7.3.1 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de Ni	117
7.3.2 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de Ni.	117

---

---

7.3.3 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con compuestos de Ni	118
7.3.4 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de Pt	119
7.3.5 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de Pt	119
7.3.6 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con compuestos de Pt	119
7.3.7 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd	120
7.3.8 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con nanopartículas de Pd	120
7.3.9 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT con nanopartículas de Pd	121
7.3.10 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd utilizando estabilizadores	122
7.3.11 Experimentos de reciclaje en la desulfuración catalítica de DBT con catalizadores <i>heterogeneizados</i> de Ni	122
7.4 Estudios de reactividad	123
7.4.1 Experimentos de monitoreo de las reacciones de desulfuración DBT con [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) por medio de RMN	123
7.4.2 Experimentos de monitoreo de las reacciones de desulfuración DBT con [(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ) por medio de RMN	124
7.4.3 Reactividad de [Ni(dippe)(Me)Cl] ( <b>18</b> ) con 2-bifenil-litio	124
7.4.4 Reactividad de [(dippe)Ni(η <sup>1</sup> -C-2-bifenil)(Br)] ( <b>19</b> ) con compuestos metilados (MeMgBr y MeLi)	125
7.4.5 Reactividad de <i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(η <sup>1</sup> -C-2-bifenil)(Me)] ( <b>22</b> ) con dippe	125
7.4.6 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [Ni(dippe)(Me)Cl] ( <b>18</b> ) con 2-bifenil-litio	126
7.4.7 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni(η <sup>1</sup> -C-2-bifenil)(Br)] ( <b>19</b> ) con MeMgBr	127

---

---

7.4.8 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 1 equivalente de bifenil-2-tiol	127
7.4.9 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) con 2 equivalente de bifenil-2-tiol	128
7.4.10 Reactividad de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato) <sub>2</sub> ] ( <b>31</b> ) con MeMgBr	128
7.5 Método cromatográfico utilizado	128
8. Bibliografía	130
9. Apéndice	140
10. Publicaciones	
11. Anexo cristalográfico	

# **1. Introducción**



## 1. INTRODUCCIÓN

Debido a la demanda de combustibles que tiene la sociedad actual, las reservas de petróleo ligero que son fáciles de procesar están disminuyendo drásticamente, de manera que se ha hecho necesaria la utilización del petróleo pesado el cual incluye una gran cantidad de compuestos que contienen heteroátomos, entre los que destacan S, N, O y algunos metales. De estos heteroátomos el que se presenta en una mayor concentración es el azufre, formando una gama de compuestos muy amplia.<sup>1</sup>

El azufre debe de eliminarse del petróleo porque al llevarse a cabo la combustión de sus derivados, es desprendido a la atmósfera en forma de óxidos de azufre, los cuales al reaccionar con la humedad del ambiente generan el fenómeno de contaminación atmosférica conocido como lluvia ácida. Además, la presencia de compuestos azufrados durante los procesos de refinación, envenenan los catalizadores que contienen metales preciosos utilizados durante la reformación y craqueo de hidrocarburos.<sup>2</sup> Por lo tanto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos y su homóloga en la Unión Europea, han establecido gradualmente niveles cada vez más bajos de azufre en combustibles. El contenido de azufre en gasolinas y diesel debe ser reducido globalmente de los niveles actuales (300-500 ppm) a <30 ppm en Estados Unidos desde el 2006; y en Europa a <10 ppm para el 2008.<sup>3</sup>

Hasta el momento no existen catalizadores que puedan efectuar la remoción de todas las moléculas azufradas presentes en el petróleo, sobre todo de los compuestos que contienen anillos aromáticos fusionados como en el caso del dibenzotiofeno (DBT) y sus análogos impedidos

estéricamente 4-Metildibenzotiofeno (4-MeDBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), los cuales presentan sustituyentes alquílicos en las posiciones 4 y 6, lo que ocasiona que el átomo de azufre presente en estos compuestos resulte prácticamente inaccesible para los catalizadores y por lo tanto su reactividad disminuya de una manera importante. De hecho, los compuestos azufrados mencionados anteriormente son los responsables del alto contenido de azufre presentado por los combustibles, incluso aún después de haber sido sometidos a procesos de hidrotratamiento convencional.<sup>4</sup>

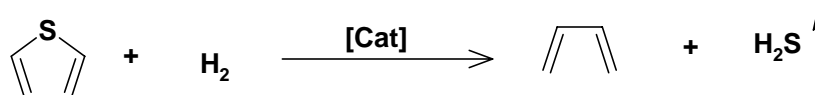
Debido a lo descrito anteriormente, es necesario llevar a cabo mejoras en los catalizadores actuales, mediante la generación de conocimiento básico que permita desarrollar nuevas metodologías para la eliminación del azufre presente en los compuestos derivados del DTB, para de esta manera poder reducir el contenido de azufre en los combustibles por debajo de los niveles exigidos actualmente.

## **2. Antecedentes**

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 La reacción de HDS

El método utilizado industrialmente para remover el azufre del petróleo es conocido como hidrodesulfuración catalítica (HDS), en el cual hidrógeno gaseoso reacciona con el compuesto azufrado en presencia de un catalizador heterogéneo a alta temperatura, para producir  $\text{H}_2\text{S}$  y el hidrocarburo correspondiente (Esquema 1).<sup>1</sup>

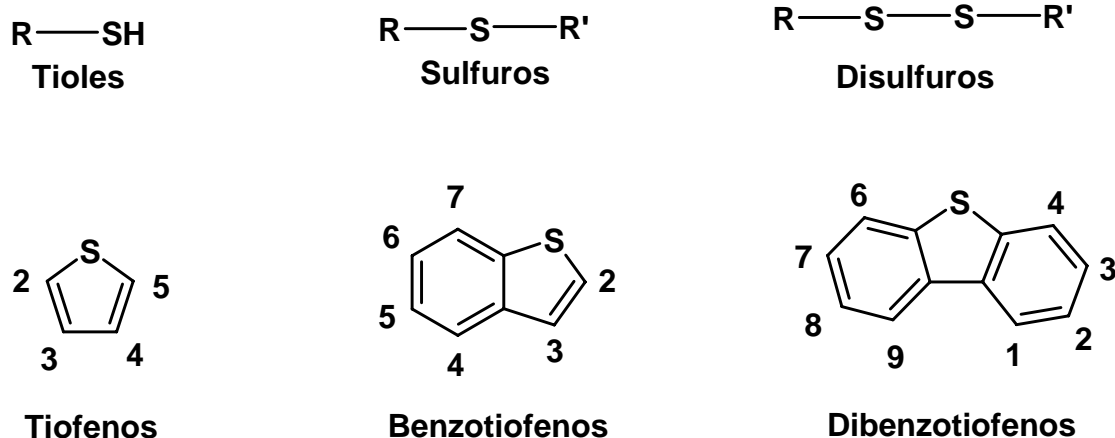


**Esquema 1.** Reacción general de HDS.

El catalizador utilizado industrialmente, está generalmente compuesto de sulfuros de molibdeno o tungsteno, dopados con sulfuro de níquel o cobalto, los cuales son soportados sobre alúmina. Las condiciones típicas de operación, utilizan entre 300 a 450 °C de temperatura, a una presión de 10 a 250 atm de hidrógeno, dependiendo del tipo de petróleo a ser tratado.<sup>1</sup>

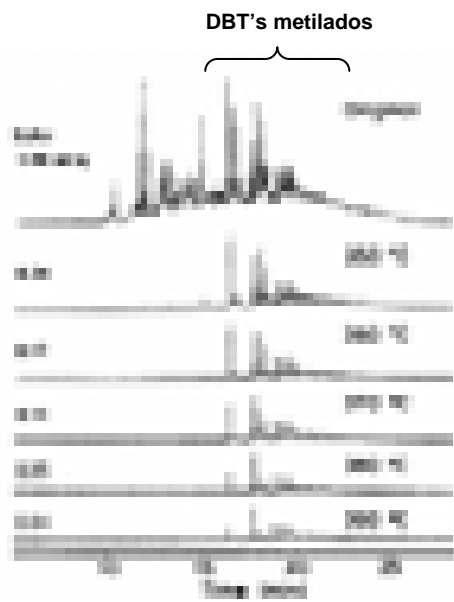
El proceso de HDS es un paso importante durante el hidrotratamiento del petróleo, debido a que es necesaria la remoción de la mayor parte de los compuestos azufrados, de lo contrario, los catalizadores utilizados en pasos subsecuentes de refinación son envenenados por la presencia de este tipo de compuestos. El azufre presente en el petróleo puede llegar a concentraciones entre 0.1% (petróleo ligero) y 5% en peso (petróleo pesado), dependiendo del lugar de extracción. En México el petróleo Maya que constituye más de la mitad de la producción nacional es catalogado dentro del petróleo pesado, debido a su alto contenido de azufre, el cual puede llegar hasta el 4.0

% en peso.<sup>5</sup> El azufre, generalmente se presenta en una gran variedad de compuestos, entre los que destacan tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Figura 1).<sup>1</sup>



**Figura 1.** Compuestos azufrados presentes en el petróleo.

El proceso típico de HDS industrial es efectivo para remover los compuestos azufrados de cadena alquílica (tioles, sulfuros y disulfuros), así como los derivados de tiofeno y benzotiofeno, pero enfrenta severas dificultades para eliminar el DBT y sus derivados alquilados, sobre todo en las posiciones 4 y 6, como por ejemplo el 4-MeDBT y el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT. Siendo estos últimos compuestos los responsables del alto contenido de azufre que presentan los combustibles derivados del petróleo aun después del proceso de HDS. Cuando el proceso de HDS es capaz de remover las moléculas derivadas del DBT es conocido como “desulfuración profunda”. El desarrollo de este tipo de sistemas es sujeto de estudio de un gran número de grupos de investigación, sin embargo, aún no ha sido encontrada una solución satisfactoria a este problema, tal como se muestra en la Figura 2.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Cromatograma de petróleo sometido al proceso de HDS a diferentes temperaturas con el catalizador utilizado industrialmente.

Como puede observarse en la figura anterior, existe una fracción a la derecha del cromatograma la cual no desaparece a lo largo de diferentes procesos de HDS con el catalizador utilizado industrialmente, incluso a temperaturas cercanas a los 400 °C. Esta fracción corresponde al DBT y sus derivados alquilados, lo cual ilustra el carácter refractario que este tipo de compuestos posee hacia la reacción de HDS.

Los estudios modelo de la actividad catalítica presentada por la mayoría de los sulfuros de metales de transición han resultado en la obtención de ciertas tendencias de reactividad, las cuales apuntan a que los sulfuros metálicos del grupo del platino son los que presentan la mayor actividad hacia el proceso de HDS, pero su uso en la industria es limitado debido a su alto costo.<sup>6</sup> Otros estudios de la HDS a nivel industrial han sido llevados a cabo utilizando ciertos aditivos como fósforo<sup>7</sup> o boro;<sup>8</sup> o cambiando el soporte del catalizador heterogéneo hacia el uso de zeolitas naturales y artificiales<sup>9</sup> o carbón activado,<sup>10</sup> todo esto en busca de mejoras sustanciales

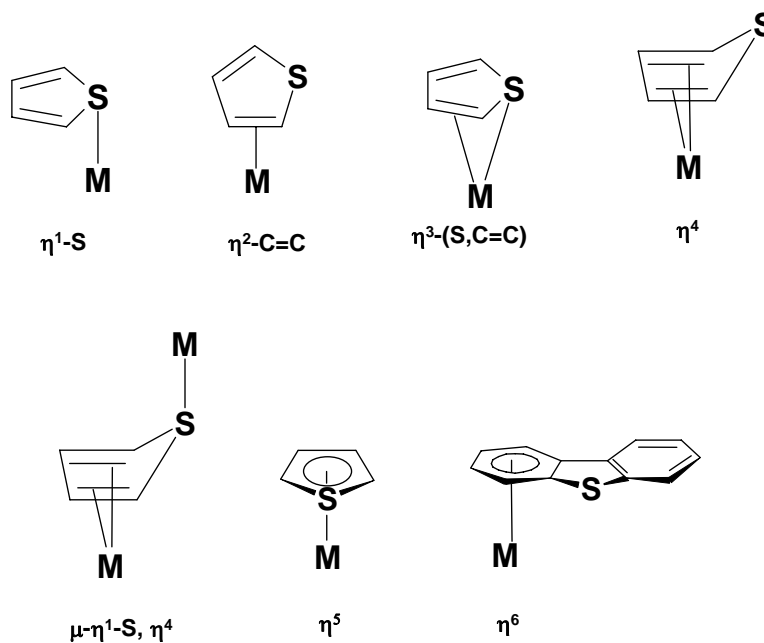
en el proceso que permitan la desulfuración de DBT y sus análogos metilados, así como la disminución de los costos de operación del proceso.

## **2.2 Modelaje de la reacción de HDS con compuestos metálicos homogéneos.**

Debido a que el proceso de HDS se lleva a cabo utilizando catalizadores heterogéneos, el seguimiento de los intermediarios formados durante dicho proceso es muy difícil, debido a que su estudio está limitado por las pocas técnicas analíticas disponibles para este fin, lo que ocasiona un conocimiento limitado acerca de la naturaleza de los sitios activos, así como de los mecanismos de ruptura de los enlaces C-S que ocurren en los catalizadores, lo cual dificulta encontrar una mejora para los catalizadores utilizados en este proceso.<sup>1</sup> Por lo tanto, para entender los pasos elementales durante el proceso de HDS, se han utilizado un gran número de complejos metálicos homogéneos para modelar lo que potencialmente sucede durante el proceso industrial, debido a que este tipo de compuestos son fáciles de seguir por medio de técnicas analíticas convencionales, lo cual facilita el estudio de mecanismos de reacción, mismos que pueden ser aplicados directamente al proceso de HDS.

### **2.2.1 Coordinación de fragmentos tiofénicos a centros metálicos.**

Durante los últimos 30 años, se ha estudiado de una manera muy amplia la coordinación fragmentos tiofénicos a centros metálicos, presentado diversas formas de coordinación que asemejan a la posible interacción de estos sustratos con los sitios activos presentes en el catalizador heterogéneo utilizado en el proceso de HDS (Figura 3).<sup>1,2,11</sup>



**Figura 3.** Formas comunes de coordinación de fragmentos tiofénicos a complejos metálicos homogéneos.

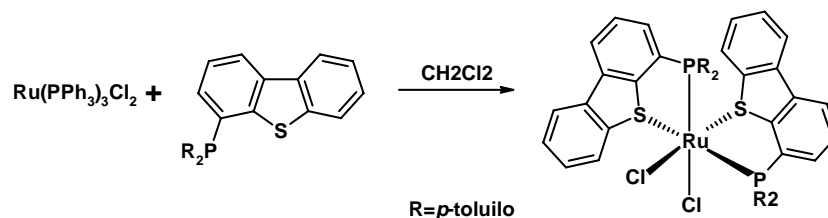
La mayor parte de las de los informes acerca de la coordinación de fragmentos tiofénicos a metales de transición, han sido obtenidas utilizando las moléculas de tiofeno y benzotiofeno como sustratos modelo. Sin embargo, existen algunos ejemplos documentados acerca de la coordinación de DBT y sus análogos impedidos a fragmentos metálicos, lo cual es de importancia para el desarrollo de HDS profunda, debido a que estos fragmentos son los que presentan una reactividad limitada hacia el proceso de HDS.

### 2.2.1.1 Coordinación $\eta^1$ -S del DBT a centros metálicos.

Uno de los primeros ejemplos de la coordinación  $\eta^1$ -S del DBT a fragmentos metálicos, es el reportado por Rauchfuss,<sup>12</sup> en el cual se utilizó el derivado de DBT con di-*p*-toluilsfosfina en la posición 4 para formar el compuesto quelato  $[\text{Ru}((\text{tol})_2\text{P}(\text{DBT}))_2\text{Cl}_2]$ , con la finalidad de estabilizar esta forma de coordinación, tal como se muestra en la Esquema 2. En este ejemplo

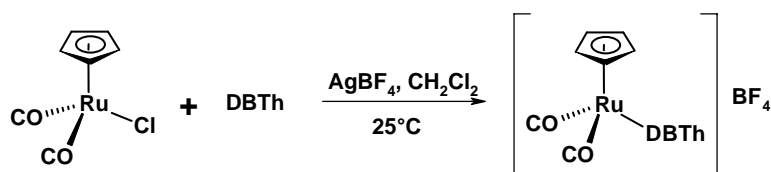


solo se reporta la coordinación del fragmento tiofénico sin observar la escisión del enlace C-S del DBT.



**Esquema 2.** Formación de complejos  $\eta^1$ -DBT por medio de la formación de complejos quelato.

El grupo de Angelici reportó una serie de compuestos con Ru como centro metálico,<sup>13</sup> en donde el DBT y algunos de sus análogos metilados: 4-MeDBT, 4,6-Me<sub>2</sub>DBT y 2,8-Me<sub>2</sub>DBT presentan la coordinación  $\eta^1$ -S del fragmento dibenzotiofénico, tal como se muestra en el Esquema 3.

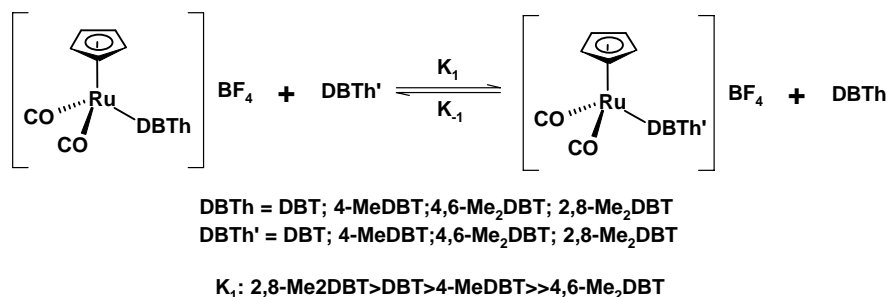


DBTh = DBT; 4-MeDBT; 4,6-Me<sub>2</sub>DBT; 2,8-Me<sub>2</sub>DBT

**Esquema 3.** Obtención de compuestos con diferentes dibenzotiofenos coordinados  $\eta^1$ -S a rutenio.

Los estudios cinéticos acerca de la sustitución de los DBT's coordinados a los compuestos de Ru anteriores con PPh<sub>3</sub> y de competitividad entre los diferentes DBT's utilizados, han demostrado una clara preferencia en la coordinación de los diferentes de sustratos hacia el centro metálico, presentando la siguiente tendencia: 2,8-Me<sub>2</sub>DBT > DBT > 4-MeDBT >> 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, tal como se muestra en el Esquema 4. Según la tendencia mostrada, el 2,8-Me<sub>2</sub>DBT es el derivado más coordinante, lo cual puede ser explicado por la presencia de los grupos metilo sobre los

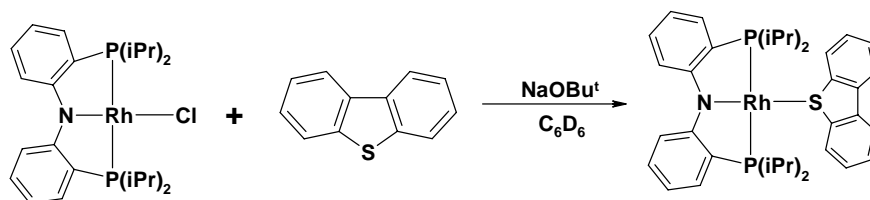
anillos aromáticos en posición *para* al átomo de azufre, los cuales donan densidad electrónica al átomo de azufre, aumentando de esta manera su basicidad y con ello su capacidad de coordinación. Por otro lado, el derivado menos coordinante es el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, el cual a pesar de que presenta grupos metilo adyacentes al átomo de azufre los cuales favorecen la densidad electrónica sobre este átomo; estos a su vez ofrecen un impedimento estérico importante, impidiendo la interacción efectiva del 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con el centro metálico. Estas observaciones se asemejan a lo que sucede durante el proceso de HDS industrial, en el cual los fragmentos impedidos estéricamente son aquellos que presentan una menor reactividad, por lo que se presume que la primera interacción entre el catalizador y el sustrato tiofénico puede llevarse a cabo mediante de una coordinación  $\eta^1$ -S del anillo tiofénico.



**Esquema 4.** Reacciones de competencia de la coordinación de diferentes DBT's hacia el fragmento [CpRu(CO)<sub>2</sub>].

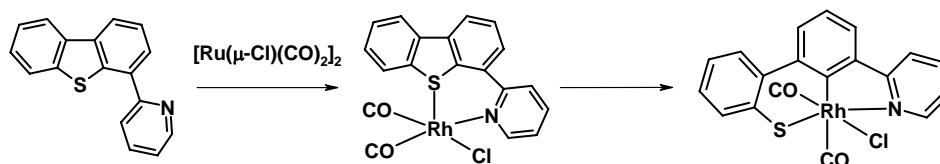
Además de los ejemplos presentados con Ru, existen reportes de estructuras similares conteniendo el DBT coordinado  $\eta^1$ -S hacia otros fragmentos metálicos, tales como Cr, Mo, W, Mn,<sup>14</sup> Re,<sup>15</sup> Rh<sup>16</sup> y Fe.<sup>17</sup>

Recientemente se reportó la síntesis de un compuesto  $\eta^1$ -S-DBT utilizando Rh y ligantes tipo pinza, el cual es el primer informe acerca de la formación este tipo de compuestos en el modelaje de la reacción de HDS, tal como se muestra en el Esquema 5.<sup>18</sup>



**Esquema 5.** Obtención de compuestos  $\eta^1$ -S-DBT utilizando ligantes tipo pinza.

Por otro lado, el uso de DBT funcionalizado con un anillo de piridina en la posición 4, ha sido recientemente reportado para la obtención de ligantes tipo pinza (N,C,S) en compuestos de Rh, los cuales son formados por medio de la escisión del enlace C-S del DBT, como se muestra en el Esquema 6.<sup>19</sup>

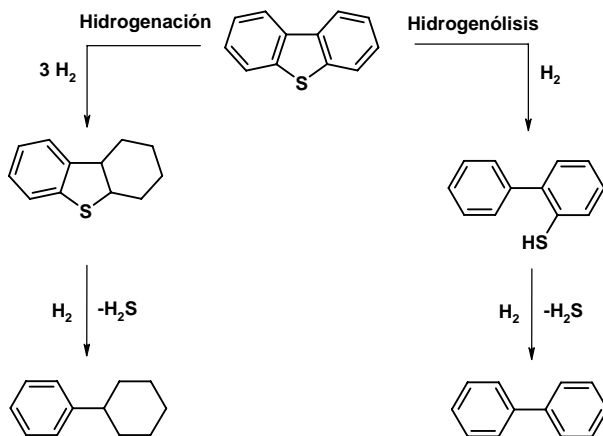


**Esquema 6.** Formación de compuestos tipo pinza (N,C,S) a partir de la coordinación de DBT funcionalizado.

Todos los compuestos anteriores que presentan una coordinación tipo  $\eta^1$ -S han sido utilizados de manera muy extensa, para modelar la primera interacción del sustrato dibenzotiofénico con el catalizador industrial utilizado durante el proceso de HDS.

### 2.2.1.2 Formación de arenos metálicos de DBT.

Estudios teóricos y experimentales han planteado la existencia de dos principales mecanismos de reacción principales durante la HDS de DBT y sus análogos impedidos, los cuales operan de manera independiente.<sup>1,2,20</sup> Uno de los mecanismos propuestos, conocido como *hidrogenólisis*, implica como primer paso la ruptura del enlace C-S para formar el derivado tiol, para posteriormente llevar a cabo una segunda ruptura del enlace C-S y formar el bifenilo libre de azufre y H<sub>2</sub>S. El otro mecanismo propuesto, involucra la hidrogenación de los anillos aromáticos presentes en los sustratos, rompiendo de esta manera la rigidez de la molécula y haciéndola más susceptible a la ruptura del enlace C-S. Dichos mecanismos se resumen en el Esquema 7.

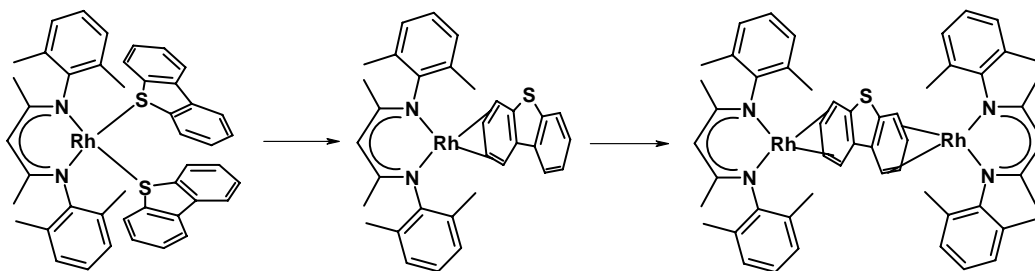


**Esquema 7.** Mecanismos propuestos para la HDS de DBT.

De acuerdo a los mecanismos de reacción anteriores, los productos de hidrogenólisis obtenidos durante el proceso de HDS, se explican por medio de la ruptura del enlace C-S del fragmento dibenzotiofénico, mientras que los productos de hidrogenación se explican por la interacción del anillo aromático del fragmento azufrado con el centro metálico presente en el catalizador. Debido a lo anterior, la obtención de compuestos homogéneos en los cuales los anillos aromáticos del fragmento dibenzotiofénico se encuentran coordinados a un centro

metálico (arenos) es de suma importancia, ya que a través de ellos es posible modelar los intermediarios que pueden dar lugar a los productos de hidrogenación observados durante el proceso de HDS, además de que en algunas ocasiones es posible activar remotamente el enlace C-S mediante de la formación de este tipo de compuestos.<sup>1</sup>

Uno de los ejemplos conocidos acerca de la formación de arenos con DBT, es la formación de compuestos  $\eta^4$ , en los cuales dos dobles enlaces de uno de los anillos aromáticos del DBT se coordinan al fragmento metálico. Este tipo de coordinación es poco común, debido a que se requiere la localización de la nube electrónica de los anillos aromáticos para que pueda presentarse. En este rubro, se ha reportado que el compuesto  $[(\text{mesitol}_2\text{nacnac})\text{Rh}(\eta^1\text{-S-DBT})_2]$  evoluciona hacia la formación del derivado  $\eta^4$  monomérico y posteriormente al derivado dimérico con los dos anillos aromáticos del DBT presentando la coordinación  $\eta^4$  a dos fragmentos de Rh. Esta reactividad se resume en el Esquema 8.<sup>16a</sup>

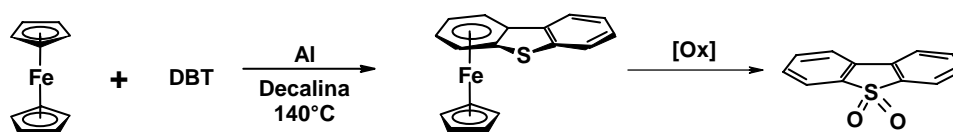


**Esquema 8.** Coordinación  $\eta^4$  del DBT hacia el centro metálico de Rh.

Otro ejemplo de la formación de arenos metálicos se presenta cuando uno o los dos anillos aromáticos del fragmento dibenzotiofénico se coordina de manera  $\eta^6$  al centro metálico. Esta es una de las formas más comunes de coordinación de este tipo de sustratos y existen

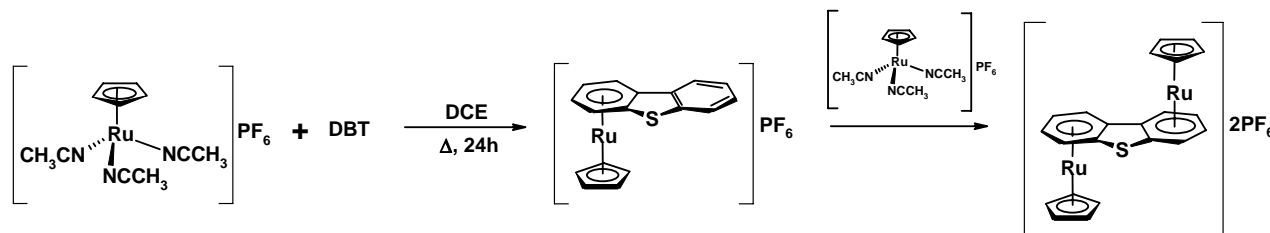
reportes de la formación de este tipo de compuestos con diversos metales de transición, entre los que destacan: Cr,<sup>21</sup> Mn,<sup>22</sup> Fe,<sup>23</sup> Ru,<sup>24</sup> Co,<sup>21a</sup> Rh<sup>25</sup> e Ir.<sup>26</sup>

Uno de los primeros informes acerca de la coordinación de fragmentos dibenzotiofénicos de modo  $\eta^6$  al centro metálico, es el reportado por el grupo de Sutherland, en el cual se hizo reaccionar ferroceno con DBT en presencia de aluminio, para generar el compuesto arénico. La reactividad de este compuesto fue probada frente a agentes oxidantes para generar la sulfona correspondiente, lo cual se presenta en el Esquema 9.



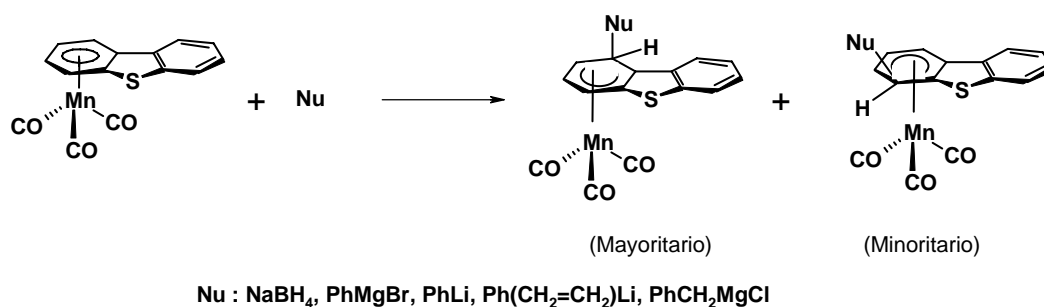
**Esquema 9.** Formación de arenos derivados de DBT con Fe.

Estructuras similares a la anterior han sido informadas por el grupo de Angelici utilizando Ru como centro metálico, llegando incluso a la obtención de compuestos donde los dos anillos aromáticos presentes en el DBT se encuentran coordinados al centro metálico (bis(arenos)), tal como se muestra en el Esquema 10.<sup>24c</sup>



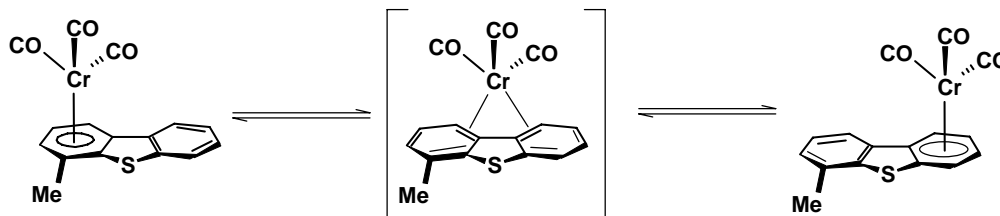
**Esquema 10.** Formación de compuestos bis(areno) con Ru.

Los arenos metálicos generalmente son susceptibles a reacciones de adición nucleofílica aromática, esta reactividad es debida a la disminución del carácter aromático que se presenta cuando la nube electrónica del fragmento arílico se coordina de manera  $\pi$  al centro metálico, permitiendo de esta manera que el ataque nucleofílico se lleve a cabo. En el caso los arenos derivados de DBT, las reacciones de sustitución nucleofílica aromática generan dibenzotiofenos sustituidos. Este tipo de reactividad se encuentra ejemplificada en el Esquema 11.<sup>22a</sup>



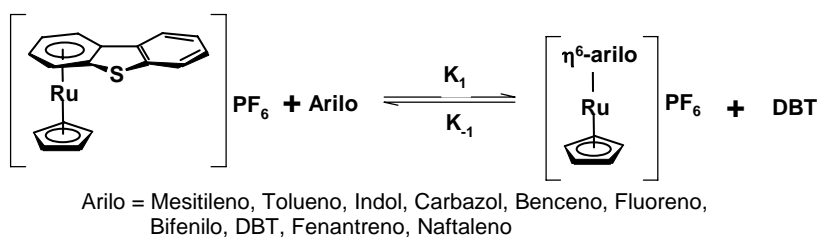
**Esquema 11.** Sustitución nucleofílica aromática en arenos derivados del DBT.

Al utilizar derivados asimétricos del DBT como el 4-MeDBT en la generación de arenos metálicos, se ha observado que el primer anillo aromático en coordinarse al centro metálico es el que posee el sustituyente alquílico, esto debido a que presenta una mayor densidad electrónica. Aunado a esto, se ha encontrado que este tipo de compuestos puede presentar un arreglo haptotrópico, en el cual el fragmento metálico migra intramolecularmente de un anillo a otro. Este tipo de arreglo se propone que puede ser llevado a cabo mediante la formación de un compuesto  $\eta^4$  a los dos anillos aromáticos, tal como se muestra en el Esquema 12.<sup>21a</sup>



**Esquema 12.** Arreglo haptotrópico en complejos arénicos asimétricos.

Estudios llevados a cabo por el grupo de Angelici,<sup>24a</sup> demostraron que la formación de arenos metálicos depende en gran medida de la densidad electrónica que presenta la nube  $\pi$  del fragmento arílico, ya que se observó que la presencia de grupos alquílicos sobre este fragmento favorecen la formación de arenos, presentando la siguiente tendencia al utilizar diferentes compuestos aromáticos: Mesitileno > Tolueno > Indol > Carbazol > Benceno > Fluoreno > Bifenilo > DBT > Fenantreno > Naftaleno, tal como se muestra en el Esquema 13.

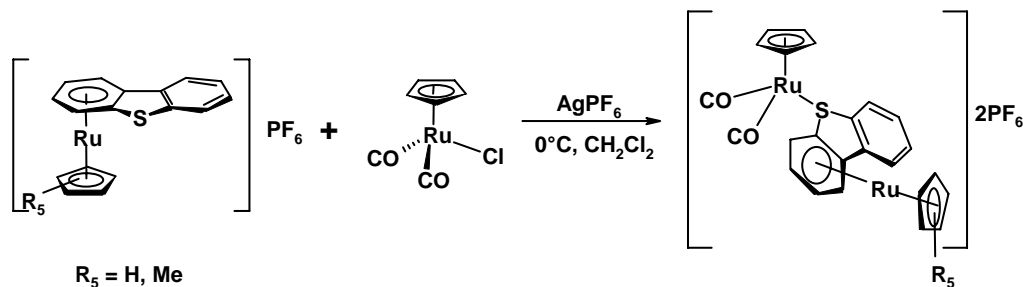


$K_1$  : Mesitileno > Tolueno > Indol > Carbazol > Benceno > Fluoreno > Bifenilo > DBT > Fenantreno > Naftaleno

**Esquema 13.** Reacciones de competencia para la formación de arenos metálicos.

Adicionalmente, se ha reportado la formación de compuestos con hapticidad mixta al enfrentar a arenos derivados de DBT frente a complejos insaturados. Este tipo de compuestos se han utilizado como un posible modelo para la adsorción de DBT en la superficie de los catalizadores utilizados durante el proceso industrial, tal como se muestra en el Esquema 14.<sup>24b</sup>

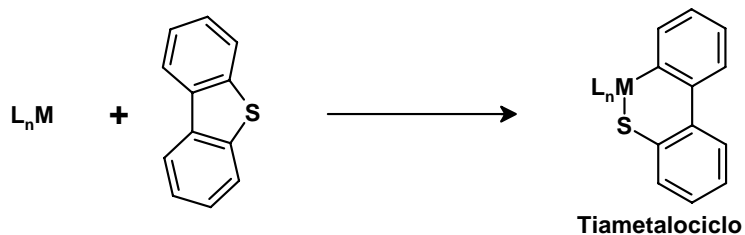




**Esquema 14.** Formación de compuestos de DBT con hapticidad mixta.

### 2.2.2 Ruptura del enlace C-S en fragmentos dibenzotiofénicos. Formación de tiametalociclos.

Usualmente, cuando sustratos tiofénicos son enfrentados a fragmentos metálicos insaturados y ricos en densidad electrónica, es observada la formación de tiametalociclos. En este tipo de compuestos, uno de los enlaces C-S del tiofeno correspondiente es adicionado oxidativamente sobre el centro metálico, ocasionando su ruptura.<sup>1</sup> (Esquema 15)



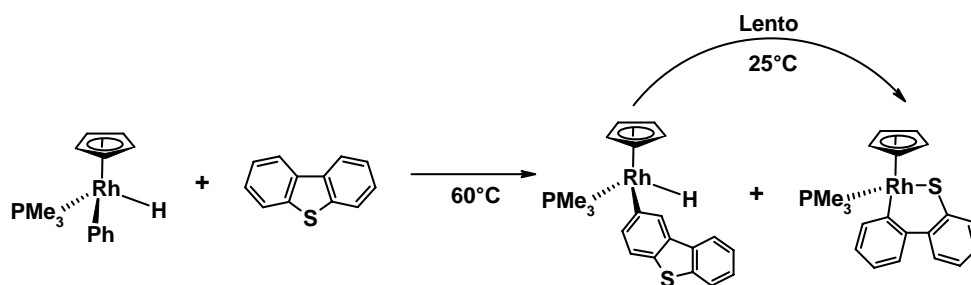
**Esquema 15.** Reacción general para la formación de tiametalociclos.

La formación de tiametalociclos es de gran importancia para el estudio del proceso de HDS, debido a que este tipo de compuestos han sido propuestos como uno de los principales intermediarios durante este proceso, ya que explican de una manera satisfactoria los productos de hidrogenólisis (ruptura C-S) obtenidos durante dicho proceso (ver Esquema 7).

El primer tiametalociclo derivado de tiofeno fue reportado por Stone y colaboradores<sup>27</sup> en la década de los 60's y a partir de entonces una gran variedad de compuestos con estructuras

similares han sido obtenidos utilizando tiofeno y benzotiofeno. Sin embargo existen pocos ejemplos de compuestos tiametalocíclicos derivados del DBT y sus análogos impedidos, debido al carácter aromático presentado por este tipo de sustratos y al fuerte impedimento estérico presentado por los derivados sustituidos, lo cual hace que el enlace C-S sea menos reactivo.

Uno de los primeros ejemplos de la obtención de tiametalociclos derivados de DBT, fue reportado por el grupo de Jones,<sup>28</sup> en el cual se hizo reaccionar el fragmento  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)]$ , obtenido mediante la descomposición térmica del compuesto  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Ph})(\text{H})(\text{PMe}_3)]$ , con DBT para obtener el producto de la ruptura del enlace C-S, además de un producto de activación C-H de DBT, este último compuesto evoluciona posteriormente hacia la formación del tiametalociclo, tal como se muestra en el Esquema 16.

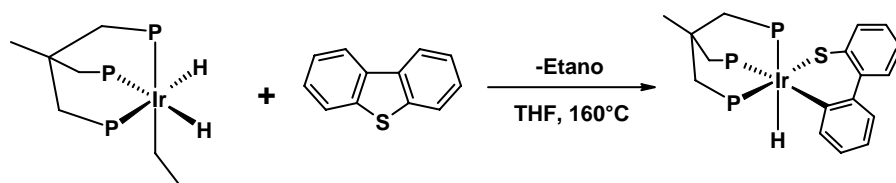


**Esquema 16.** Formación de tiametalociclos derivados de DBT con compuestos de Rh.

Utilizando la misma metodología, el grupo de Jones reportó la formación de compuestos tiametalocíclicos derivados de los análogos de DBT más impedidos: 4-MeDBT, 2,6-Me<sub>2</sub>DBT y 2,8-Me<sub>2</sub>DBT.<sup>29</sup> Además, también ha reportado la obtención de compuestos diméricos de Rh y de Co, los cuales son producto de la ruptura del enlace C-S del DBT.<sup>30</sup>

El grupo de Bianchini y Sánchez Delgado reportó la obtención de tiametalociclos derivados de DBT mediante la descomposición térmica del compuesto de iridio

$[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{Et})(\text{H})_2]$ ,<sup>31</sup> el cual libera etano para generar el fragmento insaturado de 16e-  $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})]$ , este fragmento es capaz de escindir el enlace C-S del DBT, tal como se ilustra en el Esquema 17.

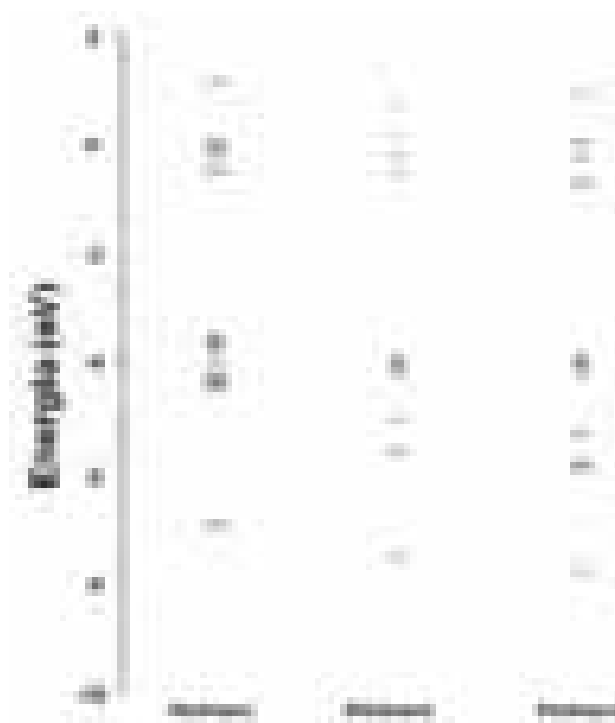


**Esquema 17.** Formación de tiametalociclos de DBT con compuestos de Ir.

Acerca de la formación de tiametalociclos derivados de DBT utilizando metales del grupo 10, se conocen ejemplos con Ni y Pt, pero hasta el momento no existe reporte alguno acerca de la formación de este tipo de compuestos utilizando Pd como centro metálico, incluso son escasos los informes acerca de la formación de tiametalociclos derivados de tiofeno con este centro metálico.

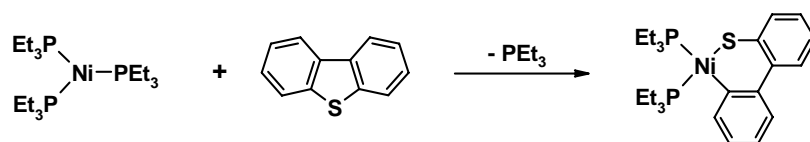
Algunos cálculos teóricos con DFT, han sido utilizados para explicar la diferencia en la reactividad de los tres centros metálicos que conforman el grupo 10 hacia la formación de tiametalociclos, utilizando tiofeno como molécula modelo.<sup>32</sup> Estos estudios han concluido que los compuestos de Ni son estabilizados por la donación electrónica del orbital HOMO del centro metálico, el cual está energéticamente más disponible, hacia el orbital LUMO del fragmento tiofénico; mientras que los compuestos de Pt presentan una estabilización por la donación de densidad electrónica del orbital HOMO del fragmento tiofénico hacia el orbital LUMO del centro metálico. Sin embargo, dichas interacciones en el caso de los compuestos de Pd son más débiles debido a que el orbital HOMO del fragmento metálico es bajo en energía y no se encuentra

disponible energéticamente para donar densidad electrónica al fragmento tiofénico, y su orbital LUMO es muy alto en energía lo que no permite recibir eficientemente densidad electrónica del fragmento tiofénico, haciendo que las dos interacciones que más estabilizan al tiametalociclo se vean disminuidas en los compuestos de Pd, lo cual explica la baja reactividad de este tipo de compuestos. Este tipo de estudios se puede aplicar al DBT, lo cual está de acuerdo con la baja reactividad que presenta el Pd hacia la formación de tiametalociclos con este sustrato. Los OM's de los fragmentos metálicos de Ni, Pd y Pt se muestran en la Figura 4.



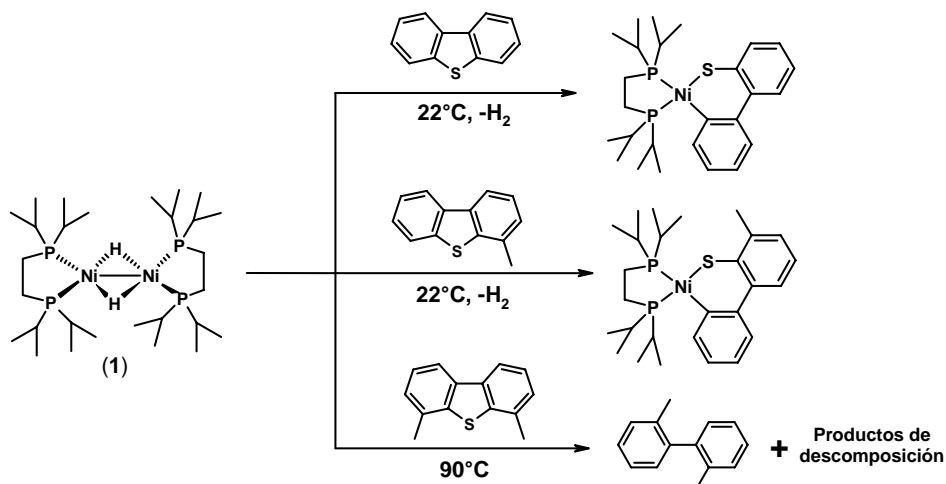
**Figura 4.** Diagrama de energía de OM para los fragmentos metálicos de Ni, Pd y Pt (dmpe = dimetilfosfinoetano). Los HOMO's se encuentran marcados con un par electrónico.

Uno de los primeros ejemplos acerca de la formación de tiametalociclos de DBT con compuestos de níquel, fue reportado por nuestro grupo de trabajo.<sup>33</sup> En el cual se hizo reaccionar el compuesto  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  con DBT para generar el correspondiente tiametalociclo, tal como se presenta en el Esquema 18, sin embargo este tiametalociclo formado nunca fue aislado.



**Esquema 18.** Formación de tiametalociclos de DBT con compuestos de Ni con monofosfinas

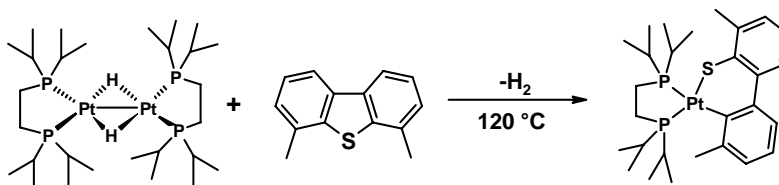
El grupo de Jones reportó la síntesis de compuestos tiametalocíclicos derivados de DBT con compuestos de níquel, mediante el uso del compuesto dimérico de Ni(I) [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>,<sup>34</sup> el cual se presume genera la especie reactiva de 14e- [Ni(dippe)]. Esta especie es capaz de escindir el enlace C-S presente en el DBT y sus análogos impedidos: 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, esta reactividad se resume en el Esquema 19. Además de la ruptura de enlaces C-S, se ha reportado que esta especie, es capaz de activar una variedad importante de grupos funcionales, tales como nitrilos,<sup>35</sup> olefinas,<sup>36</sup> iminas<sup>37</sup> o sulfonas.<sup>38</sup>



**Esquema 19.** Escisión del enlace C-S en DBT's utilizando compuestos de níquel.

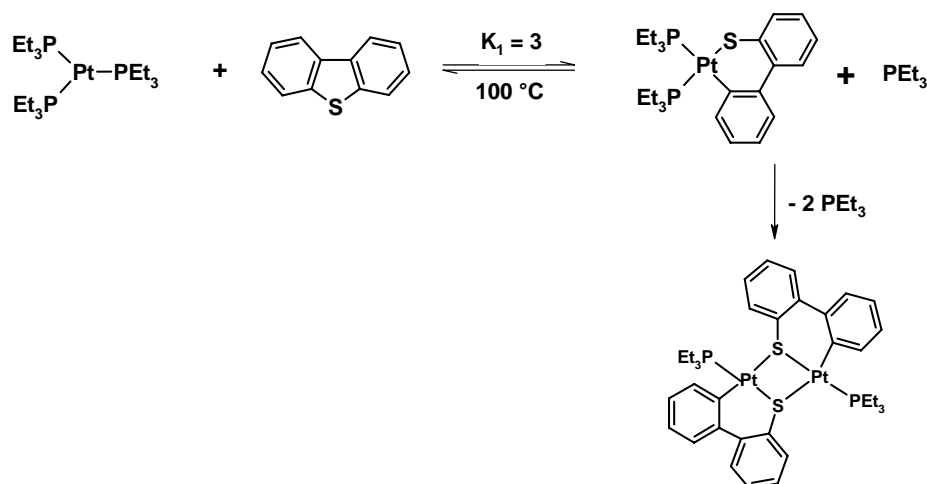
En el Esquema 19 se puede observar la ruptura del enlace C-S de DBT y 4-MeDBT a temperatura ambiente para formar el correspondiente tiametalociclo. Es importante destacar que

la ruptura del enlace C-S en el 4-MeDBT ocurre en la posición distante al grupo metilo, debido a que es la que ofrece un menor impedimento estérico. También es importante mencionar que la reactividad reportada para el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT frente al dímero de Ni(I), difiere mucho de la presentada por sus análogos menos impedidos, ya que no se observa reacción frente a este sustrato a temperatura ambiente, si no solamente al calentar la mezcla de reacción a 90 °C, no pudiéndose detectar la formación del intermediario tiametalocíclico, si no que únicamente se observó el producto de HDS 3,3'-dimetilbifenilo en un 23% de rendimiento. La reactividad presentada por el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT es atribuida al gran impedimento estérico que presenta este sustrato en las posiciones adyacentes al átomo de azufre, lo cual ocasiona que la especie tiametalocíclica se desestabilice y se descomponga muy fácilmente. Con el fin de aislar el compuesto tiametalociclo derivado de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, este grupo de investigación cambió el centro metálico de Ni por Pt,<sup>34b</sup> con el fin de estabilizar la molécula por medio de la formación de enlaces C-Metal más fuertes, tal como se muestra en el Esquema 20.



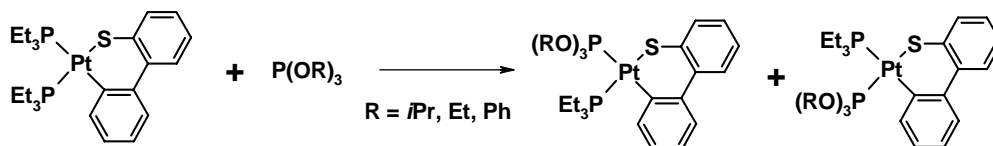
**Esquema 20.** Formación del tiametalociclo derivado de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de platino

Otro de los ejemplos sobre la formación de tiametalociclos derivados de DBT utilizando Pt como centro metálico es el reportado por nuestro grupo de trabajo, el cual es uno de los primeros reportes que se hizo acerca de la formación de estos compuestos utilizando metales del grupo 10.<sup>39</sup> En este reporte se hizo reaccionar [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] frente a DBT para formar el tiametalociclo correspondiente, el cual se observó puede dimerizar en disolución. Esta reactividad se resume en el Esquema 21.



**Esquema 21.** Formación de tiametalociclos de DBT con compuestos de platino, utilizando monofosfinas como ligantes auxiliares

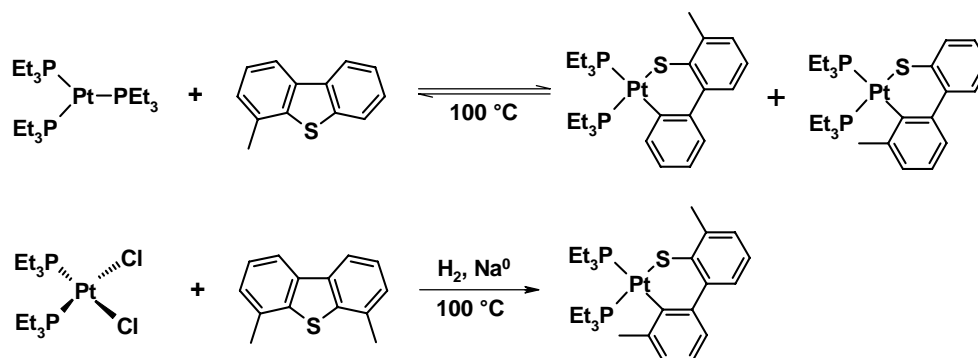
Además de la formación del tiametalociclo de platino, nuestro grupo de trabajo también informó que esta especie es capaz de llevar a cabo reacciones de sustitución de ligantes al probar su reactividad con fosfitos, llegando a la generación de tiametalociclos de platino con ligantes mixtos, tal como se muestra en el Esquema 22.<sup>40</sup>



**Esquema 22.** Intercambio de ligantes en el tiametalociclo de Pt derivado de DBT.

También ha sido reportado por nuestro grupo de trabajo la ruptura del enlace C-S de 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT mediante el compuesto [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], generando en el caso de 4-MeDBT dos isómeros tiametalocíclicos, los cuales muestran la ruptura del enlace C-S tanto en la posición distante al grupo metilo como en la adyacente a este, en una proporción (1:1).<sup>41</sup> Para el caso de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, no se observó la formación del tiametalociclo correspondiente utilizando

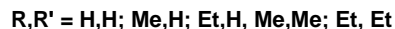
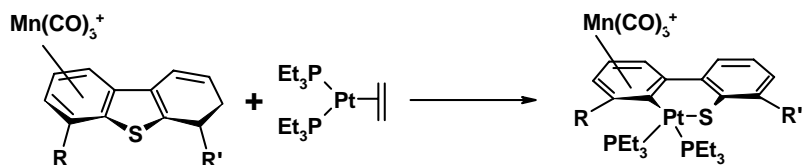
[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], por lo cual se utilizó una técnica diferente para la generación del fragmento de 14 e- [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], la cual se piensa es la especie reactiva, consistiendo en la abstracción de los cloruros del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con sodio metálico.<sup>42</sup> La reactividad presentada por estos compuestos de Pt es de suma importancia para el estudio de la HDS, debido a que demuestra que este tipo de compuestos pueden ser utilizados en la desulfuración de los fragmentos más impedidos estéricamente, tal como se muestra en el Esquema 23.



**Esquema 23.** Formación del tiametalociclo derivado de 4-MeDBT con [Pt(PEt<sub>3</sub>)]

Sweigart y colaboradores, reportaron la activación remota de sustratos dibenzotiofénicos, por medio de la coordinación de un fragmento [Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> de una manera η<sup>6</sup> al anillo aromático, lo cual ocasiona que el sustrato sea más susceptible a la adición oxidativa de un centro metálico.<sup>43</sup> De esta manera, este grupo reportó la inserción del enlace C-S de DBT, 4-MeDBT, 4-EtDBT, 4,6-Me<sub>2</sub>DBT y 4,6-Et<sub>2</sub>DBT hacia el compuesto de platino [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)], encontrándose en todos los casos que el producto obtenido corresponde a la ruptura del enlace C-S adyacente al anillo aromático que se encuentra coordinado al fragmento [Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, tal como se muestra en el Esquema 24.

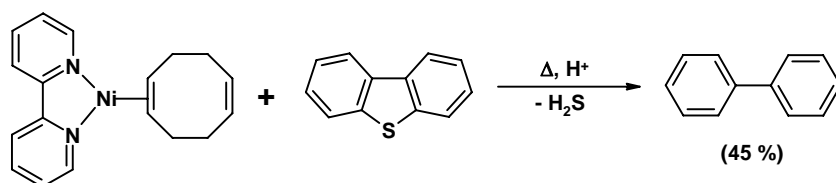




**Esquema 24.** Formación de tiametalociclos por medio de activación remota del fragmento dibenzotiofénico.

### 2.2.3 Reacciones de HDS de DBT con complejos metálicos en sistemas homogéneos.

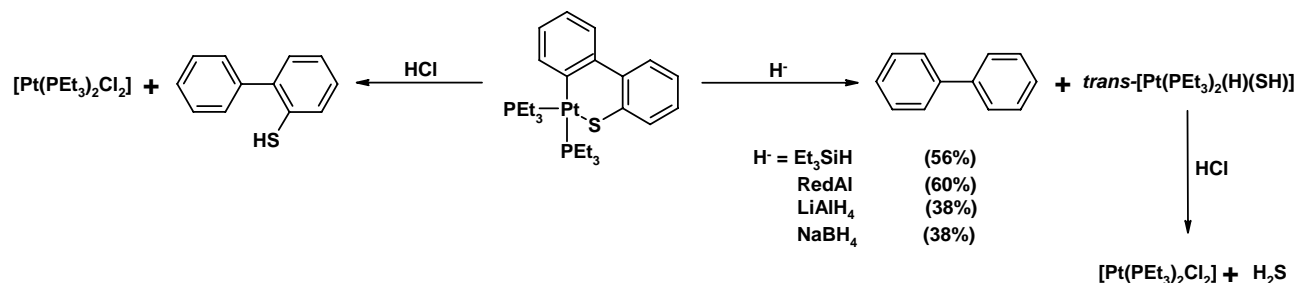
Existen relativamente pocos ejemplos acerca de la HDS de DBT y sus análogos impedidos con compuestos homogéneos, esto debido al carácter refractario presentado por estos sustratos. Uno de los primeros ejemplos en este rubro es el reportado por Eisch,<sup>44</sup> en el cual se produce bifenilo a partir de DBT, mediante el uso de compuestos de Ni con ligantes donadores por nitrógeno y condiciones ácidas. En este reporte se hace referencia a la posible transferencia de electrones por medio del centro metálico para lograr la desulfuración de los fragmentos azufrados. Sin embargo, ningún intermediario fue aislado en este estudio. La reactividad presentada por este tipo de compuestos se resume en el Esquema 25.



**Esquema 25.** Ruptura del enlace C-S de DBT con compuestos de níquel con ligantes bipyridina.

Por otro lado, nuestro grupo de trabajo reportó la reacción de HDS del tiametalociclo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,S-DBT})]$  al enfrentarlo a diferentes fuentes de hidruros, produciendo de esta manera bifenilo como producto libre de azufre hasta en un 60% de rendimiento. Sin embargo,

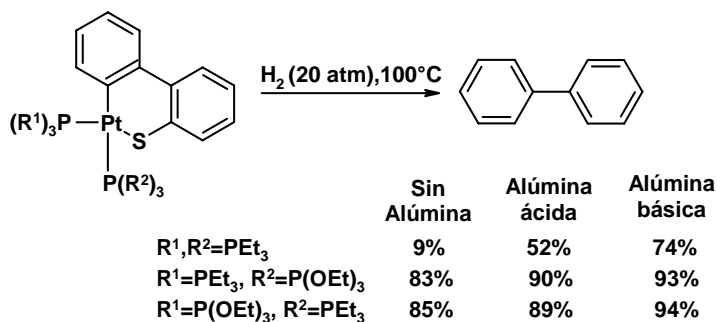
cuando el tiametalociclo reacciona frente a una fuente de protones como el HCl, el producto generado es bifenil-2-tiol, no llegando a la total HDS del sustrato utilizado. Esta reactividad se resume en el Esquema 26.



**Esquema 26.** Reacción de HDS de DBT con compuestos de Pt.

Como puede observarse en esquema anterior, al llevarse a cabo la HDS de DBT se observa la producción del compuesto de platino *trans*-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(SH)], el cual mediante la reacción con HCl desprende H<sub>2</sub>S y genera el derivado clorado [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Esta reactividad muestra la posible aplicación catalítica de este tipo de compuestos, la cual está condicionada a la regeneración del fragmento de Pt(0) para volver a formar el tiametalociclo correspondiente.

Además, nuestro grupo de trabajo ha reportado que algunos tiaplatinociclos derivados de DBT pueden llevar a cabo la reacción de HDS en presencia de H<sub>2</sub> gaseoso. En estos experimentos, se demostró que la presencia de alúmina (la cual es utilizada como soporte en el proceso de HDS industrial), mejora sustancialmente la reacción de HDS de este tipo de compuestos. En estos experimentos se utilizaron dos tipos de alúmina (ácida y básica), encontrándose que la alúmina con carácter básico es la que presenta el mejor desarrollo de la reacción de HDS de DBT. Esta reactividad se muestra en el Esquema 27.

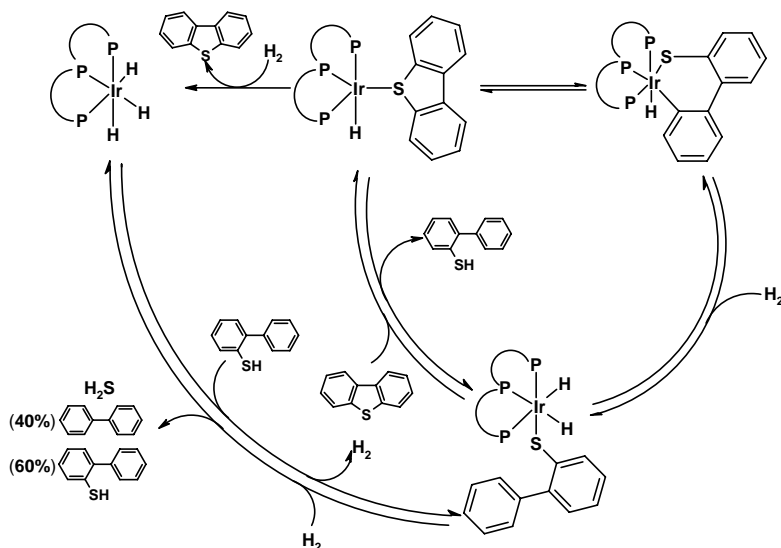


**Esquema 27.** HDS de DBT utilizando compuestos de platino y alúmina.

Utilizando el sistema presentado en el Esquema 27, se ha informado la HDS de los derivados más impedidos de DBT: 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, con H<sub>2</sub> gaseoso, lo cual demuestra de nueva cuenta que el uso de compuestos de Pt permiten la activación y desulfuración de los sustratos derivados de DBT más impedidos.

### 2.2.3.1 HDS catalítica de DBT con complejos metálicos en sistemas homogéneos.

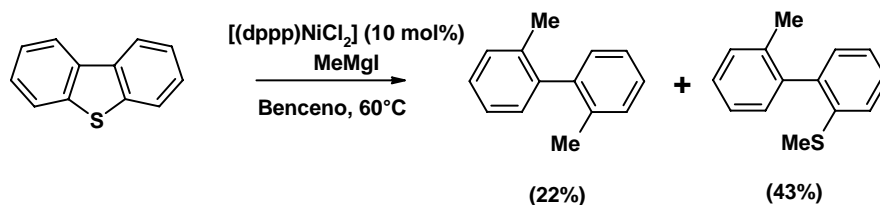
Uno de los primeros ejemplos mejor documentados sobre la HDS catalítica de DBT con compuestos homogéneos es el reportado por Bianchini y Sánchez Delgado, en el cual mediante el uso del compuesto [(triphos)Ir(Et)(H)<sub>2</sub>] (10 mol%) se llega a la obtención de bifenilo (40%) y bifenil-2-tiol (60%), formando H<sub>2</sub>S como el destino final del azufre. En este informe se hace un estudio de los posibles intermediarios involucrados en el proceso de HDS, logrando la síntesis independiente de la mayoría de las especies. Tal como se muestra en el Esquema 28.



**Esquema 28.** HDS catalítica de DBT con [(triphos)Ir(Et)(H)<sub>2</sub>].

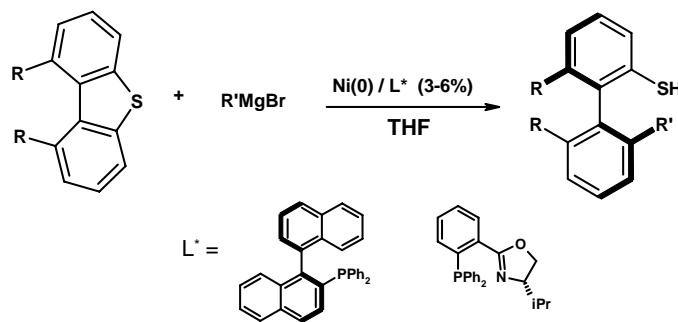
El mecanismo para la HDS de DBT con [(triphos)Ir(Et)(H)<sub>2</sub>] (Esquema 28), propone como primer intermediario la formación del derivado  $\eta^1$ -S-DBT, el cual posteriormente evoluciona hacia la formación del tiametalociclo, para llevar a cabo la hidrogenólisis del sustrato con H<sub>2</sub> gaseoso y dar lugar a la formación del tiolato coordinado. Finalmente, una segunda reacción de hidrogenólisis permite la formación de bifenilo, regenerando de esta manera la especie catalítica. Este sistemas solo da 10 ciclos y se pasiva, resultando completamente ineficiente.

Otro de ejemplo acerca de la desulfuración catalítica de DBT con compuestos homogéneos, es el reportado por Wenkert y colaboradores,<sup>45</sup> en el cual se utiliza [(dppp)NiCl<sub>2</sub>] (10 mol%) como catalizador y MeMgI como agente nucleofílico, para dar lugar a la formación de 2,2-dimetilbifenilo como producto libre de azufre con solo el 22% de rendimiento y 43% de 2'-metil-2-metilsulfanil-bifenilo, tal como se muestra en el Esquema 29.



**Esquema 29.** Desulfuración catalítica de DBT con compuestos de níquel y MeMgI.

Recientemente, Hayashi y colaboradores reportaron la obtención de binaftil-tioles quirales mediante la ruptura de uno de los enlaces C-S presente en 1,9-dibenzotiofenos sustituidos y dinafto[2,1-*b*:1',2'-*d*]tiofeno, la cual es catalizada por medio de complejos de níquel con ligantes quirales y reactivos de Grignard.<sup>46</sup> Esta reactividad se muestra en el Esquema 30.



**Esquema 30.** Obtención de bifenilos quirales con compuestos de níquel y ligantes quirales.

Como puede observarse en los tres ejemplos anteriores, en todos ellos se utiliza una alta concentración de catalizador, además de que el principal producto obtenido en las condiciones de reacción utilizadas corresponde al derivado tiol, por lo que la ruptura del enlace C-S no se logra en su totalidad, derivando nuevamente en la poca eficiencia de estos catalizadores para la desulfuración de sustratos dibenzotiofénicos.

De acuerdo a lo presentado anteriormente, se puede afirmar que no existe ningún sistema catalítico homogéneo eficiente que pueda llevar a cabo la desulfuración de DBT y sus análogos impedidos, siendo de gran importancia el desarrollo de este tipo de sistemas para el entendimiento del proceso de HDS industrial.

## **3. Objetivos**

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GENERALES.

- Desarrollar nuevos métodos experimentales que permitan el seguimiento, aislamiento e identificación de las especies intermediarias en los pasos básicos de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno y sus metil derivados, conocido como HDS profunda.
- Desarrollar nuevos sistemas catalíticos de desulfuración, utilizando complejos metálicos del grupo 10 en bajos estados de oxidación.

#### 3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

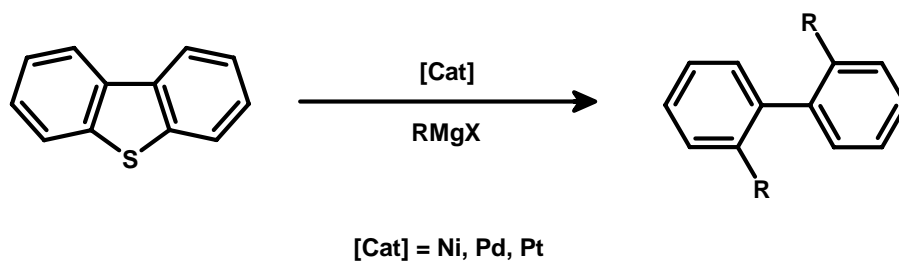
- Desarrollar sistemas catalíticos eficientes para la desulfuración de DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.
- Identificar los principales intermediarios en la desulfuración de DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT de los sistemas utilizados.



## **4. Hipótesis**

## 4. HIPÓTESIS

El uso de complejos metálicos en bajo estado de oxidación con ligantes donadores de densidad electrónica, permitirá la activación del enlace C-S presente en el DBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT para potencialmente dar lugar a la formación de tiametalociclos; los cuales en presencia de nucleófilos podrán llevar a cabo la reacción de acoplamiento cruzado para formar productos libres de azufre de manera catalítica. De acuerdo a la siguiente reacción general:

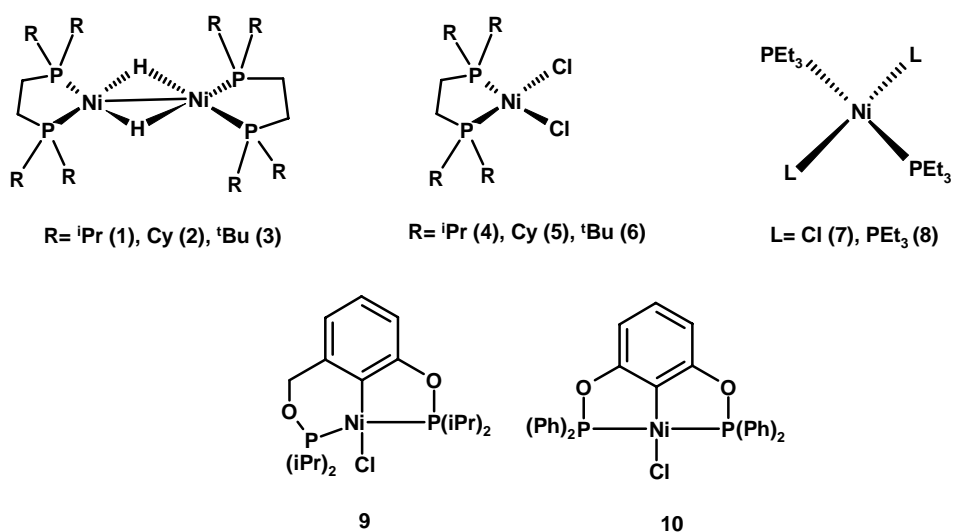


## **5. Resultados y discusión**

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de níquel.

Para llevar a cabo las reacciones de desulfuración catalítica de DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, se utilizaron precursores catalíticos de níquel en diferentes estados de oxidación (0), (I) y (II) con ligantes donadores por el átomo de fósforo en presencia de distintos nucleófilos. Lo anterior, con la finalidad de evaluar el efecto estérico de los ligantes unidos al centro metálico, así como la reactividad del nucleófilo utilizado. Los precursores catalíticos de níquel se presentan en la Figura 5.



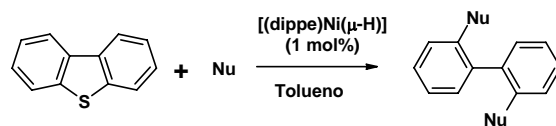
**Figura 5.** Precursores de níquel utilizados en las reacciones de desulfuración catalítica de dibenzotiofenos.

En forma general, este estudio se llevó a cabo cambiando las condiciones de reacción, tales como, el precursor catalítico, el sustrato (DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT), el nucleófilo, la relación molar de los reactivos, el disolvente y el tiempo de reacción.

### 5.1.1 Efecto del nucleófilo en las reacciones de desulfuración de DBT.

La primera variable estudiada en las reacciones de desulfuración de DBT fue el nucleófilo utilizado, para lo cual se hizo uso de distintos agentes nucleofílicos, tales como: MeLi, MeMgBr, Et<sub>2</sub>Zn, AlMe<sub>3</sub> y MAO. El precursor catalítico en estas reacciones fue [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**, 1% mol), utilizando una relación molar DBT:Nucleófilo (1:2) en todos los casos y tolueno como disolvente. La finalidad de utilizar diferentes agentes nucleofílicos fue evaluar la actividad del catalizador en función de la fuerza del nucleófilo utilizado. Los resultados obtenidos de estas reacciones se muestran a continuación en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con **1** (1% mol), utilizando distintos nucleófilos.<sup>a</sup>



Entrada	Nucleófilo (equiv)	Productos orgánicos detectados (%)
1	MeLi (2)	(15%)               (80%)               (5%)
2	MeMgBr (2)	(100%)
3	EtZn (2)	(15%)               (80%)               (5%)
4	Al <sub>2</sub> Me <sub>6</sub> (2)	(100%)
5	MAO (2)	(100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como se observa en la Tabla 1, al utilizar MeLi (entrada 1) el cual es un agente nucleofílico muy fuerte, se observa la formación de 2 productos, los cuales fueron identificados por medio de GC-MS como 2,2'-dimetilbifenilo (15%) y 2'-metilbifenil-2-tiol (85%), quedando

sin reaccionar 5% de DBT. De esta manera se tiene que solo el 15% de DBT fue desulfurado en su totalidad para producir el bifenilo libre de azufre y que la gran mayoría de este sustrato (85%) solo sufrió la ruptura de uno de los enlaces C-S para formar el tiol correspondiente. Este resultado, es atribuido al fuerte carácter básico del MeLi, el cual puede reaccionar con el disolvente utilizado, disminuyendo su concentración en el seno de la reacción, no permitiendo que la reacción de acoplamiento cruzado llegue a su totalidad.

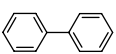
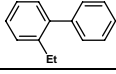
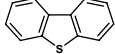
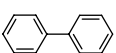
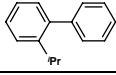
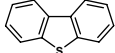
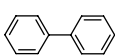
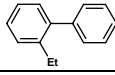
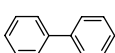
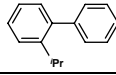
Al utilizar MeMgBr como nucleófilo en las reacciones de desulfuración (Tabla 1, entrada 2), se observó la completa desulfuración de DBT, obteniendo 2,2'-dimetilbifenilo como único producto con un 100% de rendimiento. Este resultado es atribuido a que el MeMgBr es un nucleófilo fuerte con un carácter básico débil, lo cual ocasiona que la reacción de acoplamiento cruzado se lleve a cabo de una manera satisfactoria.

Al utilizar nucleófilos más débiles en las reacciones de desulfuración, como es el caso de Et<sub>2</sub>Zn (Tabla 1, entrada 3), se observó solo un 10% de desulfuración hacia la formación de bifenilos libres de azufre. La utilización de los compuestos organoaluminio AlMe<sub>3</sub> y MAO en estas reacciones (Tabla 1, entradas 4 y 5 respectivamente) resultó en el desarrollo de sistemas con nula actividad catalítica. La actividad catalítica mostrada por los sistemas que utilizaron compuestos organozinc y organoaluminio, es atribuida a la baja nucleofilia presentada por este tipo de compuestos.

Debido a que con MeMgBr se obtuvieron los mejores resultados en las reacciones de desulfuración, se procedió a observar la reactividad presentada por este tipo de nucleófilos con

más de un átomo de carbono, para lo cual se utilizaron EtMgBr e *i*PrMgCl. Dichos resultados se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con **1** (1% mol), utilizando EtMgBr e *i*PrMgCl.<sup>a</sup>

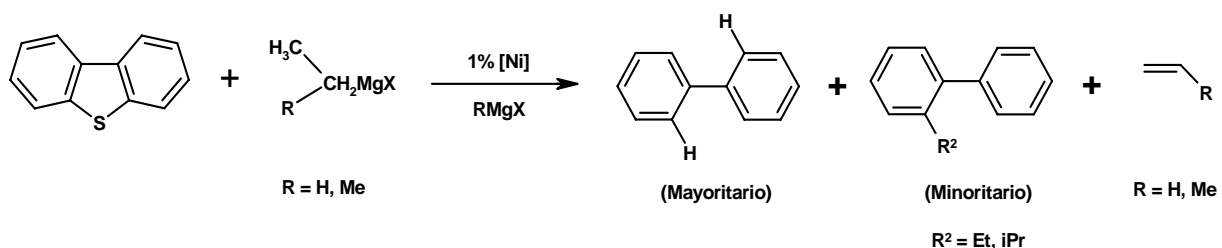
Entrada	Nucleófilo (equiv)	Productos orgánicos detectados (%)
1	EtMgBr (2)	 (46%)  (38%)  (16%)
2	<i>i</i> PrMgCl (2)	 (54%)  (38%)  (8%)
3	EtMgBr (3)	 (94%)  (6%)
4	<i>i</i> PrMgCl (3)	 (68%)  (32%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 2, al utilizar EtMgBr e *i*PrMgCl con una relación molar DBT:Grignard (1:2), el principal producto obtenido es bifenilo no sustituido, lo cual es indicativo de que está ocurriendo una reacción β-eliminación por medio de la coordinación del grupo R del nucleófilo al centro metálico, generando de esta manera un hidruro metálico *in situ*, el cual es transferido posteriormente al fragmento bifenílico. En estos experimentos la formación de productos de acoplamiento fue observada en menor proporción. (Tabla 2, entradas 1 y 2) Al utilizar una relación molar de DBT:Grignard (1:2), se observaron remanentes de DBT, por lo que fue necesario incrementar la concentración del Grignard a una relación (1:3) DBT:Grignard, con lo cual se llegó al 100% de desulfuración, manteniendo una distribución de productos muy similar (Tabla 2, entradas 3 y 4). La necesidad de utilizar de un exceso de Grignard cuando este presenta más de un átomo de carbono, es atribuida a la pérdida de Grignard por medio de un ciclo paralelo de β-eliminación, para dar lugar al alqueno correspondiente e hidrógeno.

Para comprobar que un proceso de  $\beta$ -eliminación estaba tomando parte en las reacciones de desulfuración, estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor cerrado, al termino de las cuales los gases producidos se burbujearon en  $\text{CDCl}_3$  para identificarlos por medio de RMN de  $^1\text{H}$ -RMN. Los compuestos identificados corresponden a etileno en el caso de utilizar  $\text{EtMgBr}$  (Figura A1 del apéndice) y propileno cuando se utilizó  $^i\text{PrMgCl}$  (Figura A2 del apéndice).

El Esquema 31 resume la reactividad mostrada por los Grignard que contienen protones  $\beta$  en las reacciones de desulfuración de DBT.



**Esquema 31.** Productos de desulfuración observados al utilizar reactivos de Grignard con protones  $\beta$ .

De acuerdo al estudio realizado utilizando diferentes agentes nucleofílicos, se tiene que los reactivos de Grignard son los que presentan la mejor reactividad, por lo cual se decidió utilizar solamente este tipo de nucleófilos para estudios posteriores.

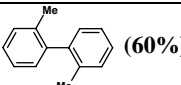
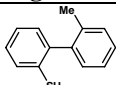
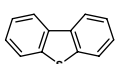
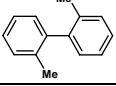
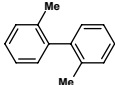
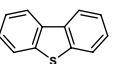
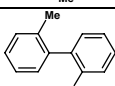
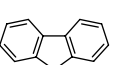
### 5.1.2 Efecto de la naturaleza del disolvente en las reacciones de desulfuración de DBT.

Para observar el efecto de la naturaleza del disolvente en las reacciones de desulfuración de DBT, se llevaron a cabo experimentos utilizando disolventes con diferentes temperaturas de ebullición y polaridad, tales como THF, tolueno, *o*-xileno y mesitileno. Estos experimentos se



realizaron usando **1** (1% mol) como precursor catalítico y una relación molar DBT:MeMgBr (1:2) en todos los casos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Reacciones de desulfuración de DBT con **1** (1% mol), utilizando diferentes disolventes.<sup>a</sup>

Entrada	Disolvente	Productos orgánicos detectados (%)
1	THF	 (60%)  (25%)  (15%)
2	Tolueno	 (100%)
3	<i>o</i> -xileno	 (96%)  (4%)
4	Mesitileno	 (90%)  (10%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo del disolvente utilizado durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 3, al realizar las reacciones de desulfuración en THF se obtuvieron rendimientos moderados hacia la formación de 2,2'-dimetilbifenilo, además de que se observa la presencia de tioles entre los productos finales y un remanente de DBT (Tabla 3, entrada 1), lo cual es indicativo de que la reacción de acoplamiento cruzado no se está llevando a cabo de manera eficiente. Los experimentos llevados a cabo utilizando otros precursores catalíticos como **2**, **4**, **7**, **8** y **9** presentaron el mismo comportamiento al formar una cantidad importante de 2'-metilbifenil-2-tiol al usar THF como disolvente. Este hecho fue explicado en términos de la posible descoordinación del fragmento bifenil-2-tiolato unido al centro de Ni (el cual puede ser formado durante el proceso de desulfuración) por parte del THF, no permitiendo llegar a la total desulfuración del sustrato. Esta observación es consistente con los resultados mostrados por Hayashi y colaboradores, en los cuales la formación de derivados de bifenil-tiol son obtenidos mediante reacciones de acoplamiento cruzado utilizando THF como disolvente.<sup>45</sup>

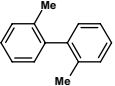
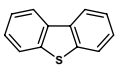
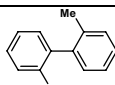
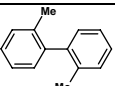
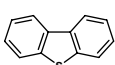
Como se discutió anteriormente, los mejores rendimientos en la reacción de desulfuración de DBT se observaron al utilizar tolueno como disolvente, obteniéndose 100% de desulfuración. Al utilizar *o*-xileno (p.eb. 140 °C) y mesitileno (p.eb. 160 °C) en las reacciones de desulfuración, los cuales tienen un punto de ebullición mayor al del tolueno, se observó una disminución en la actividad del proceso de desulfuración, la cual puede ser debida a una posible descomposición de las especies catalíticamente activas cuando la temperatura se encuentra por arriba de 100 °C.

De los experimentos anteriores, se concluye que el disolvente más adecuado para llevar a cabo las reacciones de desulfuración es tolueno.

### 5.1.3 Efecto de la temperatura en las reacciones de desulfuración de DBT.

Para conocer la temperatura óptima de reacción, se llevaron a cabo experimentos de desulfuración a diferentes temperaturas utilizando tolueno como disolvente. Las temperaturas examinadas en estos experimentos fueron 60 °C, 100 °C y 150 °C, utilizando el compuesto **1** (1% mol) como precursor catalítico y una relación molar DBT:MeMgBr (1:2). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Reacciones de desulfuración de DBT con **1** (1% mol) a diferente temperatura.<sup>a</sup>

Entrada	Temperatura	Productos orgánicos detectados (%)
1	60 °C	 (55%)  (45%)
2	100 °C	 (100%)
3	150 °C	 (90%)  (10%)

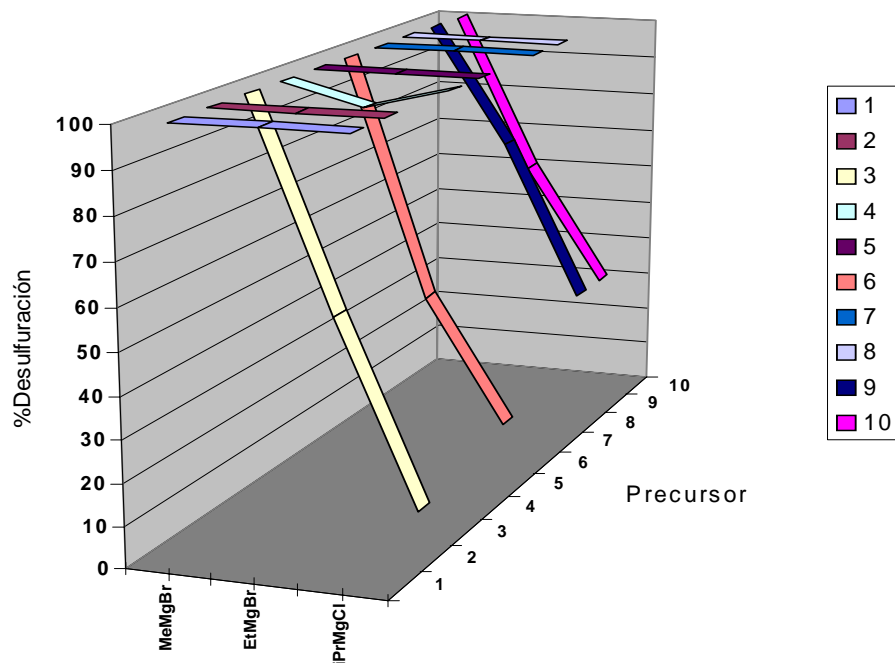
<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 4, al utilizar una temperatura de reacción de 60 °C el porcentaje de desulfuración es de apenas 55%, mientras que al llevar a cabo las reacciones a la temperatura de ebullición del tolueno (100 °C) se presenta la mejor actividad hacia la desulfuración de DBT. Al aumentar la temperatura de reacción a 150 °C, utilizando tolueno como disolvente en un reactor de acero inoxidable, se tiene un descenso en la actividad catalítica al 90% de desulfuración, muy similar al observado en las reacciones de desulfuración llevadas a cabo a la temperatura de ebullición del mesitileno (160 °C).

Estos mismos experimentos fueron llevados a cabo con otros precursores catalíticos como son: **2**, **4**, **7**, **8** y **9**, mostrando el mismo comportamiento discutido anteriormente. Incluso el compuesto tipo pinza **9** el cual se pensó pudiera presentar mayor estabilidad térmica, disminuyó su actividad al aumentar la temperatura de reacción. Con estos experimentos se tiene que la mejor temperatura para llevar a cabo las reacciones de desulfuración de DBT es 100 °C (temperatura de ebullición del tolueno).

### **5.1.4 Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de níquel.**

Una vez determinadas las condiciones de reacción adecuadas, se llevaron a cabo las reacciones de desulfuración de DBT utilizando todos los precursores de níquel mostrados anteriormente en la Figura 5. Estas reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, utilizando 1% mol de precursor catalítico y una relación DBT:Grignard de 1:2 en todos los casos en que se utilizó MeMgBr como reactivo de Grignard, y de 1:3 cuando se utilizaron EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.



Grignard

Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días utilizando 1% de precursor catalítico

**Figura 6.** Desulfuración catalítica de DBT con compuestos de níquel.

Como se muestra en la Figura 6, la desulfuración de DBT utilizando MeMgBr como reactivo de Grignard presenta un 100% de actividad en todos los casos, obteniéndose como único producto 2,2'-dimetilbifenilo. La actividad mostrada por este reactivo de Grignard se debe al bajo impedimento estérico que presenta y a la ausencia de protones  $\beta$  en su estructura, lo cual favorece la reacción de acoplamiento cruzado.

En la Figura 5 también se puede observar que al utilizar reactivos de Grignard más voluminosos como es el caso de EtMgBr e *i*PrMgCl, aquellos precursores catalíticos que contienen los ligantes más voluminosos, son los que presentan una disminución importante en la actividad, tal es el caso de los compuestos **3** y **6** que contienen como ligante a la dtbpe, y los compuestos tipo pinza **9** y **10**, los cuales disminuyen su actividad a casi 50% de desulfuración al

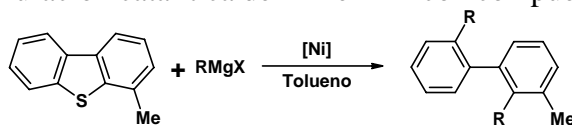
utilizar EtMgBr como nucleófilo y presentan una disminución drástica en la actividad al utilizar <sup>i</sup>PrMgCl, lo cual es atribuido al impedimento estérico ofrecido tanto por el nucleófilo como por los ligantes del precursor catalítico.

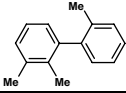
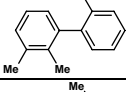
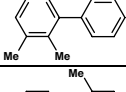
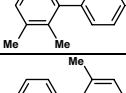
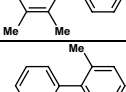
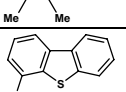
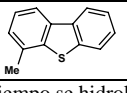

En los casos donde se utilizan reactivos de Grignard con protones  $\beta$  (EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl), se observó que el producto mayoritario de estas reacciones corresponde a la formación de bifenilo no sustituido y el minoritario al producto de acoplamiento cruzado, tal como se discutió en la sección 5.1.1.

Para comprobar la eficiencia de estas reacciones hacia la desulfuración de DBT, se llevaron a cabo reacciones disminuyendo la concentración del precursor catalítico a 0.1% mol, utilizando las condiciones de reacción anteriores. Para lo cual se probó la actividad catalítica presentada por los precursores **1**, **4**, **7**, **8**, **9** y **10**, mostrando un 100% de desulfuración hacia la formación selectiva de 2,2'-dimetilbifenilo, comprobando de esta manera la eficiencia de este tipo de sistemas hacia la desulfuración de DBT.

#### **5.1.5 Reacciones de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de níquel.**

Para llevar a cabo estas reacciones se utilizaron las condiciones establecidas para la desulfuración de DBT, es decir, 1% mol de precursor catalítico, una relación molar DBT:MeMgBr (1:2) y reflujo de tolueno para la mayoría de los experimentos. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de níquel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Tiofeno (equiv)	Grignard (equiv)	Productos orgánicos detectados (%)
1	<b>1</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
2	<b>4</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
3	<b>7</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
4	<b>8</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
5	<b>1</b> (0.1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
6	<b>8</b> (0.1% mol)	4-MeDBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
7	<b>8</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	EtMgBr (2)	 (100%)
8	<b>8</b> (1% mol)	4-MeDBT (1)	<sup>i</sup> PrMgCl (2)	 (100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

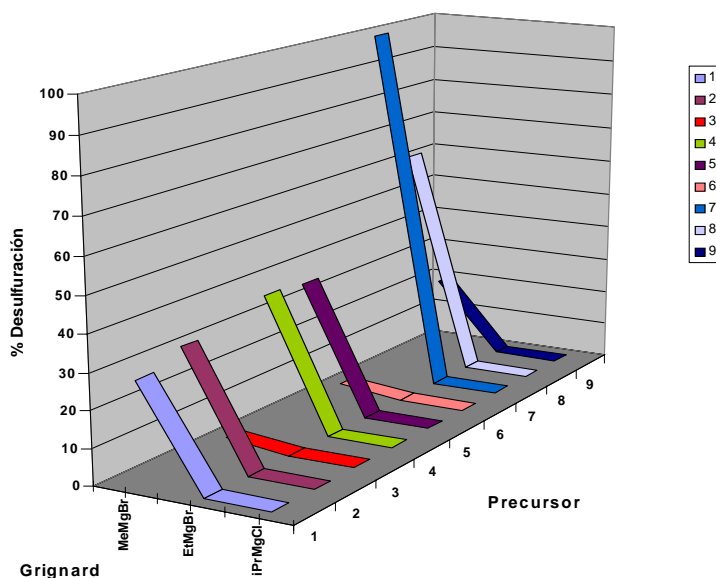
Como se observa en la Tabla 5, la desulfuración de 4-MeDBT con los compuestos de níquel utilizados (**1**, **4**, **7** y **8**) presenta una buena actividad catalítica al utilizar MeMgBr como nucleófilo, produciendo 2,2',3-trimetilbifenilo en un 100% de rendimiento (Tabla 5, entradas 1-4). La obtención de sistemas catalíticos capaces de desulfurar 4-MeDBT es relevante para el estudio del proceso de HDS industrial, debido a la resistencia que este tipo de compuestos presenta hacia las reacciones de desulfuración.

Para demostrar la eficiencia de este tipo de sistemas hacia la desulfuración de 4-MeDBT, se llevaron a cabo experimentos utilizando 0.1% mol de precursor catalítico, obteniendo la formación de 2,2',3-trimetilbifenilo en un 100% de conversión (Tabla 5, entradas 5 y 6).

Al aumentar el tamaño del reactivo de Grignard, utilizando EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl, se observó la inhibición de todos los sistemas de desulfuración de 4-MeDBT, incluso aquellos llevados a cabo con el precursor catalítico **8**, el cual presenta los ligantes menos voluminosos (PEt<sub>3</sub>) de todos los precursores utilizados. De acuerdo a estos experimentos, se tiene que es de suma importancia mantener un equilibrio del impedimento estérico presentado por todos los componentes del sistema catalítico: precursor, nucleófilo y sustrato.

### 5.1.6 Reacciones de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de níquel.

Para llevar a cabo las reacciones de desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT se utilizaron las condiciones de reacción establecidas para la desulfuración de DBT, sólo que en esta ocasión se utilizó 2% mol de precursor catalítico y una relación DBT:Grignard (1:3) en todos los casos. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 7.



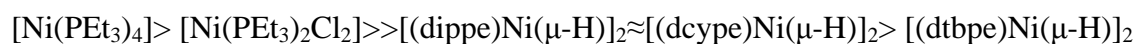
Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días utilizando 2% de precursor catalítico

**Figura 7.** Desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de níquel.

Analizando los resultados presentados en la Figura 7, se tiene que solo los sistemas en que se utilizó MeMgBr como nucleófilo presentan actividad catalítica, al contrario de aquellos con EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl. Este resultado es consistente con la reactividad mostrada por el 4-MeDBT con este tipo de nucleófilos. De esta manera, se puede observar que los precursores catalíticos que contienen los ligantes difosfina menos voluminosos: dippe y dcype (**1**, **2**, **4** y **5**), presentan una actividad moderada; mientras que aquellos que contienen el ligante dtbpe, presentan una nula actividad. También es importante mencionar que el compuesto tipo pinza **9**, muestra una pobre desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo, debido al impedimento estérico presentado por este ligante.

Adicionalmente, en la Figura 7 también se puede observar que el uso de los precursores catalíticos con monofosfinas (**7** y **8**), los cuales presentan un menor impedimento estérico, son los que muestran una mayor actividad hacia la desulfuración del sustrato 4,6-Me<sub>2</sub>DBT. Llegando en el caso del compuesto **7** al 67% de desulfuración y en el caso de **8** al 100% de desulfuración. En todos los casos anteriores, el único producto observado corresponde a 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo.

En estos experimentos se encontró que solo aquellos sistemas que presentan el mínimo impedimento estérico en todos sus componentes: precursor catalítico y nucleófilo, son los que presentan la mejor reactividad. De lo anterior, se puede obtener una tendencia para la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con los compuestos de níquel utilizados, la cual se muestra a continuación:



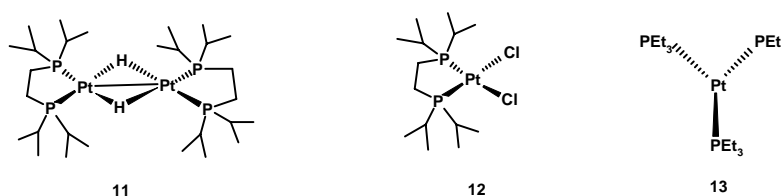


En un intento por mejorar la actividad catalítica obtenida para la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, se cambió el disolvente a mesitileno para aumentar la temperatura de reacción a 160 °C, pero al igual que lo observado para la desulfuración de DBT, hubo una disminución importante en la actividad catalítica de los precursores utilizados.

Los resultados obtenidos en este estudio sobre la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de níquel, son hasta el momento el primer informe acerca del desarrollo de sistemas catalíticos homogéneos capaces de desulfurar este tipo de sustratos, por lo cual son de suma importancia para el modelaje de las reacciones de HDS industrial.

## 5.2 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de platino.

Para llevar a cabo los experimentos de desulfuración de dibenzotiofenos con compuestos de platino, se sintetizaron precursores catalíticos con ligantes donadores por el átomo de fósforo, similares a los utilizados para la desulfuración de DBT con compuestos de Ni, en diferentes estados de oxidación: (0), (I) y (II), lo anterior con el objetivo de hacer una comparación en la reactividad de estos dos centros metálicos. Los precursores de platino utilizados se muestran en la Figura 8.



**Figura 8.** Precursores catalíticos de platino utilizados en las reacciones de desulfuración

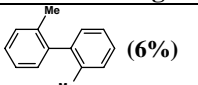
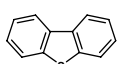
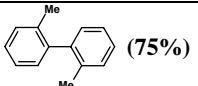
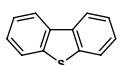
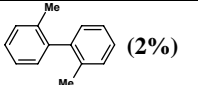
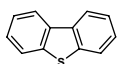
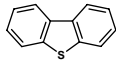
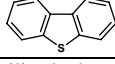
Uno de los objetivos principales por los cuales se llevaron a cabo experimentos con compuestos de platino, fue el de observar si existía un cambio notable en la reactividad mostrada por los precursores catalíticos utilizados al pasar de la primera serie de transición (Ni) a la tercera (Pt), ya que es sabido que los compuestos de la tercera serie de transición forman enlaces M-C más fuertes debido aun mejor traslape, atribuido principalmente a la contracción lantánida,<sup>47</sup> por lo cual se podrían generar sistemas menos reactivos. Sin embargo, en algunos casos se ha demostrado que el uso de metales de la tercera serie de transición, resulta en la obtención de sistemas catalíticos más eficientes, por lo cual se decidió utilizar compuestos de platino para llevar a cabo las reacciones de desulfuración.

Este estudio al igual que el de níquel, se realizó cambiando las condiciones de reacción, es decir, el precursor catalítico, el sustrato (DBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT), el reactivo Grignard, la relación molar de los reactivos, el disolvente y el tiempo de reacción.

### 5.2.1 Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de platino.

Para el estudio de las reacciones de desulfuración de DBT catalizadas con compuestos de platino, la primera variable que se estudió fue el disolvente, para lo cual las reacciones se llevaron a cabo en THF, tolueno, *o*-xileno, mesitileno y decalina, utilizando el compuesto **13** (1% mol) como precursor catalítico, y una relación molar DBT:MeMgBr (1:2). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Reacciones de desulfuración de DBT con **13** (1% mol), utilizando diferentes disolventes.<sup>a</sup>

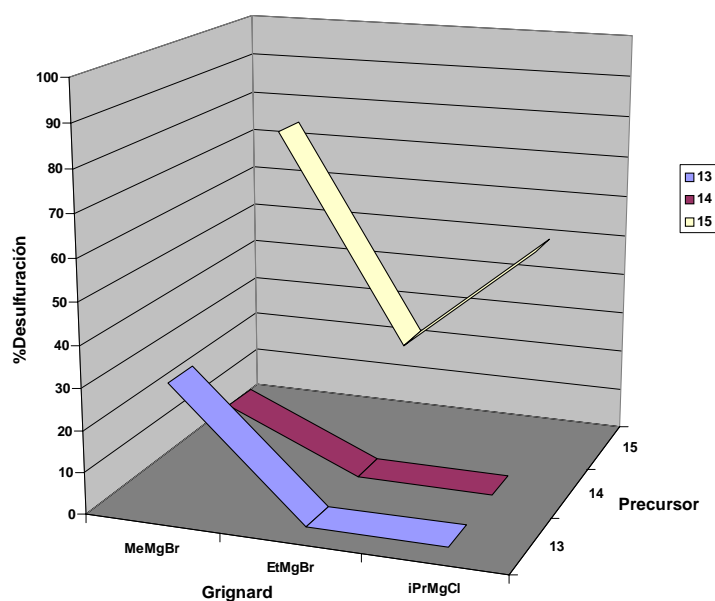
Entrada	Disolvente	Productos orgánicos detectados (%)
1	THF	 (6%)  (94%)
2	Tolueno	 (75%)  (25%)
3	<i>o</i> -xileno	 (2%)  (98%)
4	Mesitileno	 (100%)
5	Decalina	 (100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo del disolvente utilizado durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como se puede observar en la Tabla 6 al llevar a cabo las reacciones en THF, la actividad catalítica mostrada fue de solo el 6% (Tabla 6, entrada 1), pero en esta ocasión no se observó la formación de tioles derivados de bifenilo como en el caso de las reacciones catalizadas con compuestos de níquel. De nueva cuenta la mejor actividad en las reacciones de desulfuración fue presentada al efectuarlas en tolueno, llegando a un 75% de desulfuración (Tabla 6, entrada 2). Debido a que las reacciones utilizando tolueno como disolvente mostraron una buena actividad catalítica, se decidió aumentar la temperatura del sistema, en un intento por mejorar la actividad presentada por el precursor catalítico. Para este efecto, se utilizó primeramente *o*-xileno (p.eb. 140 °C), con el cual se observó una caída abrupta de la actividad hasta el 2% de desulfuración

(Tabla 6, entrada 3). Al aumentar aun más la temperatura de ebullición del disolvente a mesitileno (p.eb. 160 °C) y decalina (p.eb. 180 °C), la actividad catalítica del sistema se abatió totalmente (Tabla 6, entradas 4 y 5). Estos resultados son muy similares a las hechas con los compuestos de níquel, solo que en los sistemas de platino la caída de la actividad es mucho más drástica. De nueva cuenta, la pérdida de la actividad es atribuida a la descomposición de las especies catalíticamente activas a una temperatura mayor a 100 °C. Al llevar a cabo las reacciones de desulfuración en los disolventes mencionados anteriormente con los compuestos **11** y **12**, se obtuvo el mismo comportamiento discutido para **13**, por lo cual, se decidió utilizar tolueno como disolvente en estudios subsecuentes.

Los experimentos de desulfuración de DBT con diferentes reactivos de Grignard, fueron llevados a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, utilizando los precursores catalíticos **11**, **12** y **13** (1% mol) y una relación molar DBT:Grignard de 1:2 al utilizar MeMgBr y de 1:3 al utilizar EtMgBr e *i*PrMgCl. Los resultados se muestran a continuación en la Figura 9.



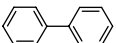
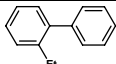
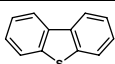
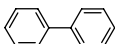
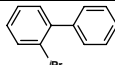
Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días utilizando 1% de precursor catalítico

**Figura 9.** Desulfuración catalítica de DBT con compuestos de platino.

Como puede observarse en la Figura 9, al utilizar MeMgBr como nucleófilo se obtuvo la mejor actividad catalítica de todos los precursores catalíticos utilizados con platino, llegando al 75% desulfuración con **13** y a actividades moderadas con los precursores **11** y **12** (30% y 8% de desulfuración respectivamente).

También puede observarse en la Figura 9 que al utilizar reactivos de Grignard más voluminosos como EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl, la actividad catalítica de los precursores **11** y **12** se abate totalmente, esto es atribuido al impedimento estérico que presenta el ligante difosfina (dippe) contenido en estos dos precursores catalíticos. Es destacable que solamente el compuesto **13** (el cual presenta el menor impedimento estérico) presentó actividad catalítica al utilizar EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl como nucleófilos, llegando al 20% y 50% de desulfuración respectivamente. En este caso el reactivo de Grignard con la mayor cantidad de protones β es el que presenta una mejor actividad. Este resultado se puede relacionar a que el Grignard que presenta más hidrógenos β puede generar más hidruros *in situ*, los cuales pueden ser transferidos al sustrato a desulfurar. Esta hipótesis se corrobora al analizar con detalle los productos obtenidos en estos experimentos de desulfuración, los cuales son presentados en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Reacciones de desulfuración catalítica de DBT con **13** (1% mol), utilizando EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl.<sup>a</sup>

Entrada	Nucleófilo (equiv)	Productos orgánicos detectados (%)
1	EtMgBr (3)	 (15%)  (5%)  (80%)
2	<sup>i</sup> PrMgCl (3)	 (50%)  (50%)

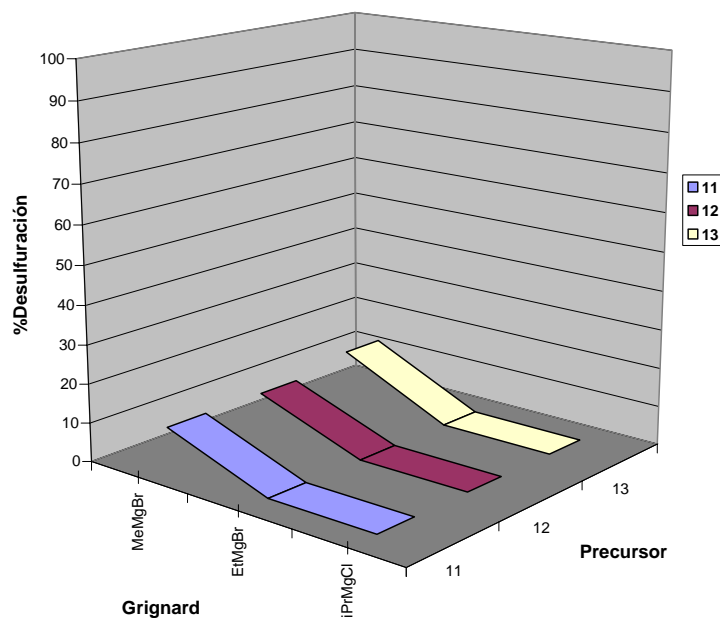
<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 7, tanto en los experimentos realizados con EtMgBr como con <sup>i</sup>PrMgCl el producto mayoritario corresponde a bifenilo no sustituido, lo cual es indicativo de la formación de hidruros vía un proceso de β-eliminación. Sin embargo, la formación bifenilo se favorece al utilizar <sup>i</sup>PrMgCl como nucleófilo, debido a que contiene más hidrógenos β que el EtMgBr, mejorando de esta manera la reacción de desulfuración. A pesar de que el <sup>i</sup>PrMgCl es capaz de generar más hidruros *in situ* la actividad presentada por este nucleófilo es menor a la de MeMgBr utilizando los mismos compuestos.

Al utilizar compuestos de platino en las reacciones de desulfuración de DBT con reactivos de Grignard, se encontró que estos compuestos presentan una actividad mucho menor que la de los compuestos de níquel. La baja reactividad observada en estos experimentos es atribuida principalmente a la formación de enlaces M-C más fuertes, lo que ocasiona que los sistemas muestren una menor actividad.

### **5.2.2 Reacciones de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de platino.**

Para llevar a cabo estos experimentos, se utilizaron las condiciones de reacción encontradas para la desulfuración de DBT, en esta ocasión se utilizó 2% mol de precursor catalítico y una relación DBT:Grignard (1:3) en todos los casos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Figura 10.



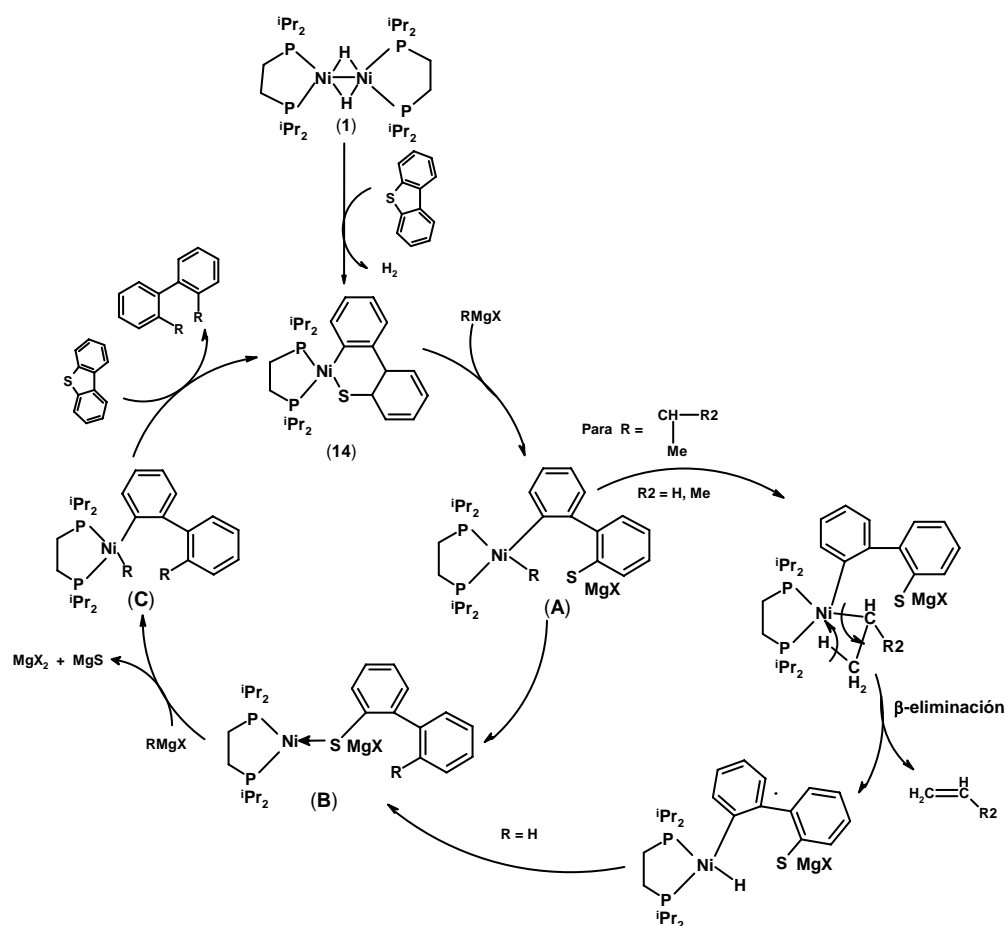
**Figura 10.** Desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de platino

Como puede observarse en la Figura 10, la actividad catalítica mostrada por los compuestos de platino hacia la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT es muy pobre, incluso utilizando el nucleófilo con el menor impedimento estérico (MeMgBr), llegando en el mejor de los casos al 13% de desulfuración. Además, también puede observarse, que al utilizar los nucleófilos más impedidos estéricamente EtMgBr e *i*PrMgCl no hay actividad catalítica.

Al comparar los resultados obtenidos de estos experimentos de desulfuración con los de níquel, se observa una diferencia abrupta en la actividad catalítica. De nueva cuenta la baja actividad mostrada por los compuestos de platino es atribuida al a formación de enlaces Pt-C muy fuertes que no permiten el avance de la reacción.

### 5.3 Propuesta mecanística para la desulfuración de DBT con complejos metálicos de níquel.

Para explicar los estudios catalíticos anteriores, se propone un ciclo catalítico que incorpora todas las observaciones experimentales hechas a lo largo de este estudio, el cual se presenta en la Esquema 32.



**Esquema 32.** Propuesta mecanística para la desulfuración de DBT con compuestos de níquel.

Como se muestra en el Esquema 32, el primer paso propuesto para la desulfuración de DBT es la formación del tiametalociclo **14**,<sup>34</sup> el cual evoluciona a la especie [(dippe)Ni(η<sup>1</sup>-C-bifeniltiolato)(Me)]MgBr (**A**) por medio del ataque nucleofílico del grupo R del reactivo de Grignard hacia el centro de níquel. La especie **A** puede seguir dos caminos: el primero es llevar a

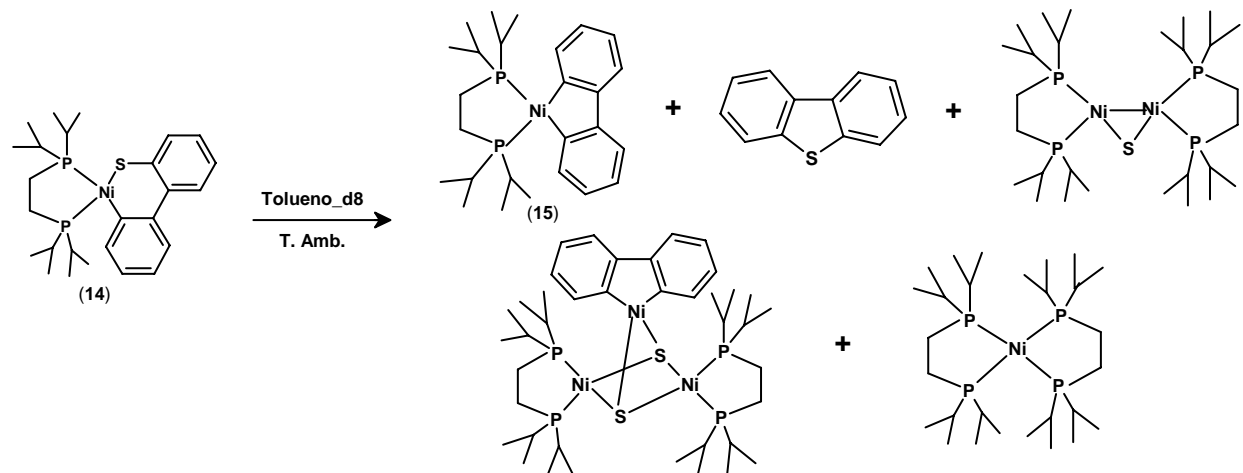


cabo la eliminación reductiva del grupo R y el bifenilo unidos al centro metálico, para generar el primer enlace C-C y formar bifenilos sustituidos, lo cual por medio de la posterior re-coordinación del fragmento tiolato al centro metálico genera la especie **B**. El segundo camino que puede seguir la especie **A**, el cual está condicionado a que el grupo R contenga protones  $\beta$ , es llevar a cabo una reacción de  $\beta$ -eliminación, generando de esta manera un hidruro terminal el cual mediante una reacción de eliminación reductiva forma bifenilos no sustituidos y evoluciona posteriormente hacia la formación de **B**. Se propone que el intermediario **B** que contiene el fragmento bifenil-tiolato unido de forma  $\eta^1$ -S al centro metálico, puede ser de-coordinado por el THF cuando este se utiliza en las reacciones de desulfuración, dando lugar a la formación de bifenil-tioles, los cuales son observados como producto de la reacción bajo estas condiciones. Un segundo ataque nucleofílico del reactivo de Grignard sobre el centro de níquel lleva a la formación de la especie  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenilo})(\text{Me})]$  (**C**), mediante la precipitación de MgS y MgBr<sub>2</sub>. La especie **C** puede llevar a cabo las dos rutas propuestas para **A**. Finalmente, la eliminación reductiva de bifenilo sustituido o no sustituido, genera *in situ* la especie insaturada  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ , la cual puede regenerar el tiametalociclo **14** mediante la entrada de una nueva molécula de DBT para dar lugar a un nuevo ciclo catalítico.

## 5.4 Identificación de las especies intermediarias en la desulfuración catalítica de DBT.

### 5.4.1 Identificación de especies metalocíclicas.

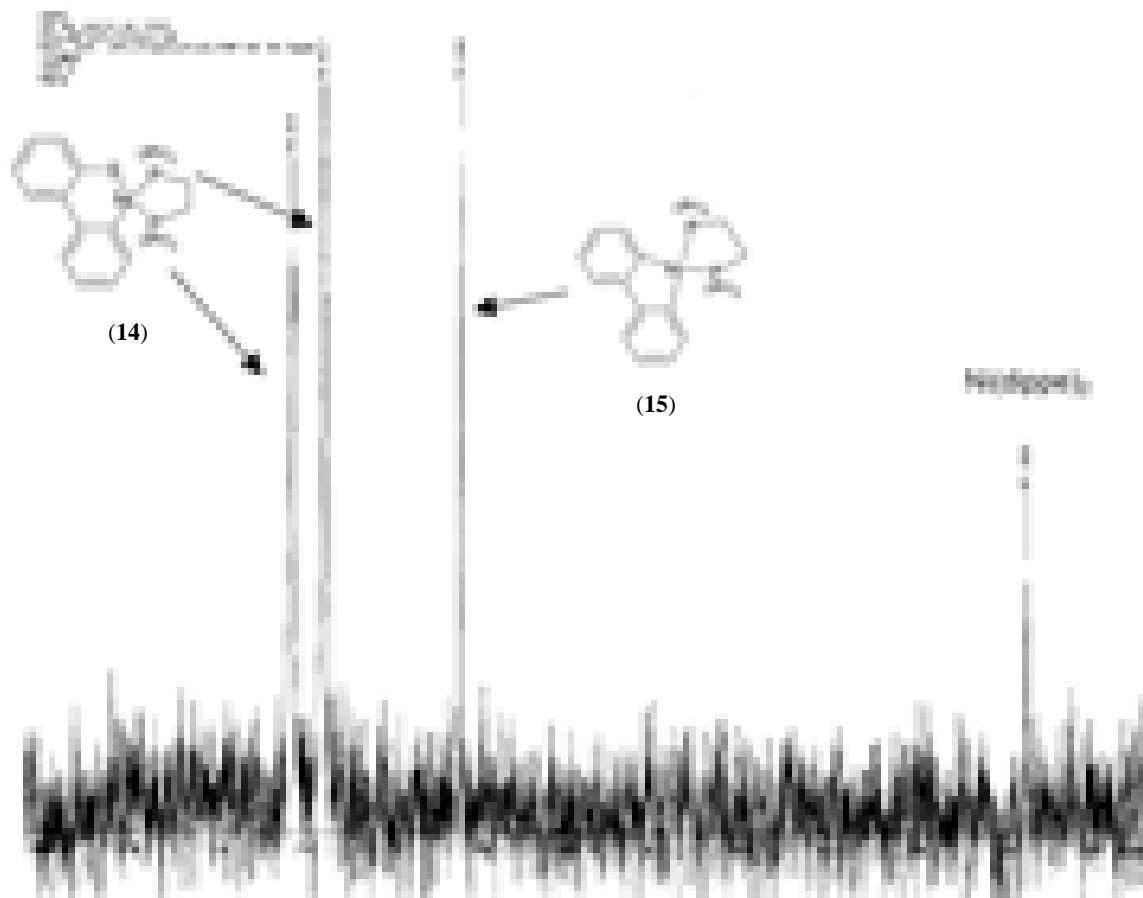
El grupo de Jones ha reportado que el tianíquelociclo (**14**) descompone a temperatura ambiente, para dar lugar a una gran variedad de especies, entre las que destaca la formación del compuesto níquelociclo **15**, el cual ya no presenta azufre en su estructura.<sup>34</sup> Esta reactividad se muestra en el Esquema 33.



**Esquema 33.** Descomposición de la especie tiametalociclo (**14**).<sup>34</sup>

Como se muestra en el Esquema 33, la descomposición del tianíquelociclo **14** además de formar el níquelociclo **15**, forma también algunas especies azufradas, las cuales son el destino final del azufre. En su conjunto, estos experimentos han sido utilizados como un modelo para entender la desulfuración de DBT.

Basados en el estudio anterior, se monitorearon las reacciones de desulfuración de DBT por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , utilizando MeMgBr como nucleófilo, tolueno- $d_8$  como disolvente y 10% del precursor catalítico **1**, tratando de emular al máximo las condiciones presentadas en los sistemas de desulfuración discutidos anteriormente. En estos experimentos, se observó la formación de 2 especies principales, las cuales corresponden a **14** y **15**, cuyas señales aparecían y desaparecían conforme avanzaba el seguimiento de la reacción (Figura 11). Al término de la reacción de desulfuración, se identificaron los compuestos orgánicos producidos por medio de GC-MS, encontrándose la formación de 2,2'-dimetilbifenilo como único producto.



**Figura 11.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (*tol-d<sub>8</sub>*) del seguimiento de las reacciones de desulfuración con compuestos de níquel.

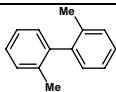
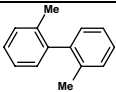
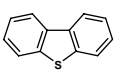
Los experimentos anteriores corroboran la formación del tianíquelociclo **14** como el catalizador de las reacciones de desulfuración llevadas a cabo utilizando **1** como precursor catalítico. Además, son prueba inequívoca que este tipo de compuestos pueden ser formados aún cuando en el seno de la reacción haya un exceso de nucleófilo.

Una vez identificadas las posibles especies catalíticamente activas, se llevaron a cabo experimentos de desulfuración de DBT, utilizando **14** y **15** como catalizadores, con el propósito de corroborar la participación de estas especies metalocíclicas en el mecanismo de desulfuración

de DBT con compuestos de níquel. Para lo cual se sintetizaron independientemente el tianíquelociclo **14** y el níquelociclo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}C,C\text{-bifenilo})]$  (**15**), siguiendo los procedimientos reportados en la literatura.<sup>34a</sup>

Los experimentos de desulfuración catalítica de DBT se llevaron a cabo en reflujo de tolueno, utilizando 1% mol del níquelociclo correspondiente y una relación DBT:MeMgBr (1:2). Los resultados obtenidos e muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Reacciones de desulfuración catalítica de DBT utilizando níquelociclos como catalizadores.

Entrada	Catalizador	Orgánicos detectados (%)
1	<b>14</b>	 (100%)
2	<b>15</b>	 (90%)  (10%)

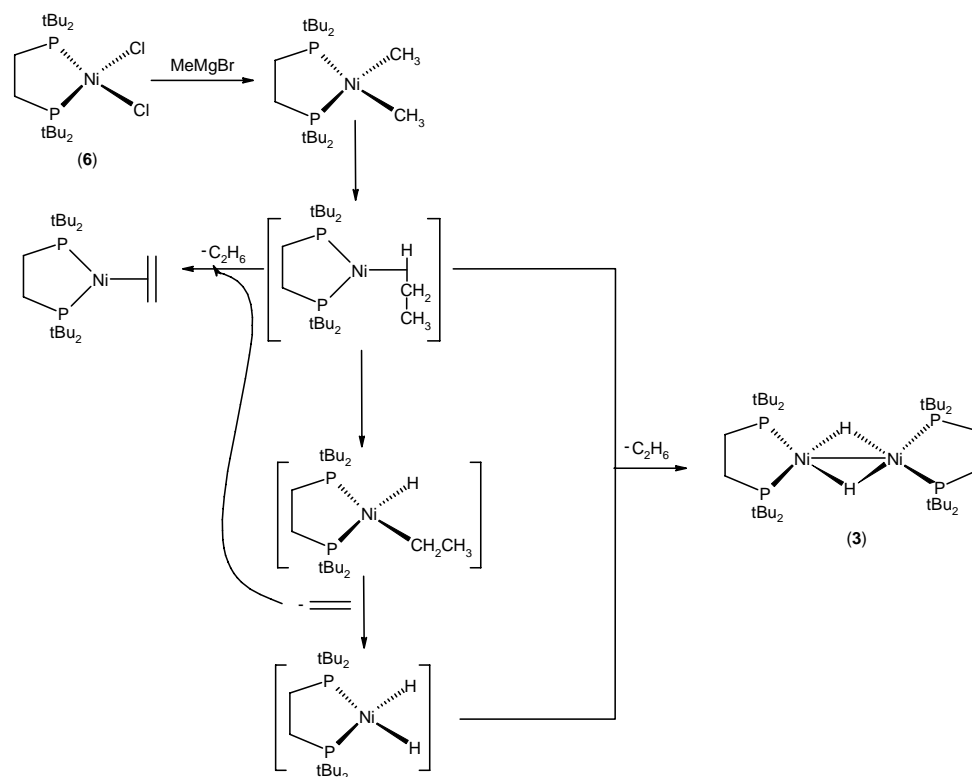
<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 8, ambos metalociclos presentan alta actividad en la desulfuración de DBT y en ambos casos el único producto obtenido es el 2,2'-dimetilbifenilo, presentando el mismo comportamiento que las reacciones anteriormente estudiadas.

Estos resultados, en conjunto con la identificación de la formación de estas especies en el seno de reacción por medio de RMN, son pruebas importantes para asegurar que la especie que se regenera (especie catalítica) durante la desulfuración de DBT corresponde al tiametalociclo **14**.

Por otro lado, la formación de los derivados tiametalocíclicos en el caso de los compuestos clorados de Ni(II) **4**, **5**, **6** y **7** puede llevarse a cabo de manera efectiva aún cuando el

níquel no se encuentra en bajo estado de oxidación, debido a que es conocido que estos compuestos en presencia de un exceso de agentes nucleofílicos como los reactivos de Grignard, pueden formar especies del tipo  $[(\text{fosfina})_2\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  y  $[(\text{fosfina})_2\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ , tal como lo ha estudiado el grupo de Pörschke y cuya reactividad se presenta en el Esquema 34.<sup>48</sup>

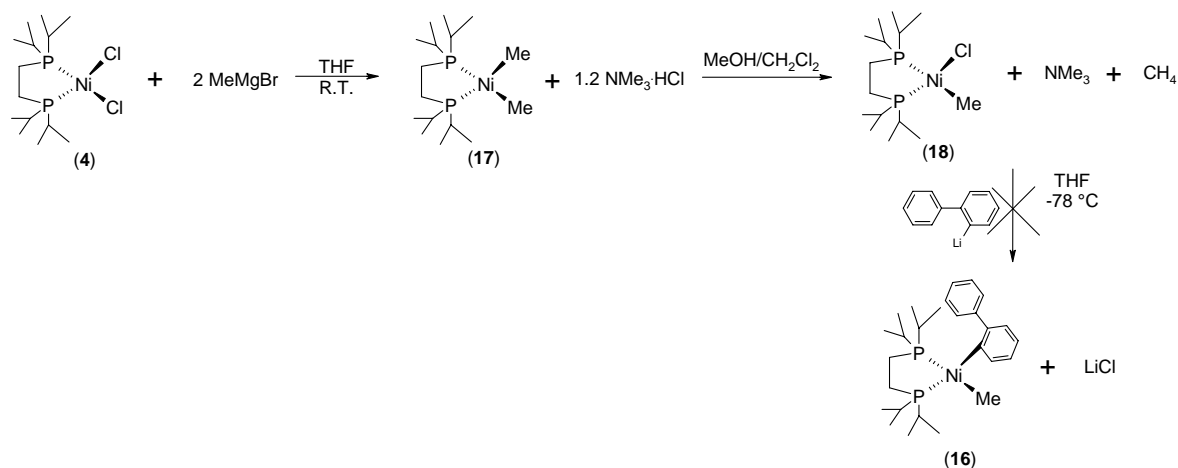


**Esquema 34.** Formación de especies de Ni(I) y Ni(0) a partir de compuestos alquilados de Ni(II).<sup>48</sup>

#### 5.4.2 Estudio de las reacciones de acoplamiento cruzado con compuestos de níquel.

Con el objetivo de determinar si compuestos similares a los intermediarios **A** y **C** presentados en el Esquema 32 participan durante el proceso de desulfuración de DBT con reactivos de Grignard, se llevaron a cabo tres rutas diferentes de reacción para sintetizar análogos del compuesto **C**.

La primera ruta de síntesis propuesta para la formación del compuesto [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] (**16**), el cual es análogo del intermediario **C**, propone el ataque nucleofílico de 2-bifenil-litio sobre el compuesto [(dippe)Ni(Me)(Cl)]<sup>49</sup> (**18**). Esta propuesta se presenta a continuación en el Esquema 35.

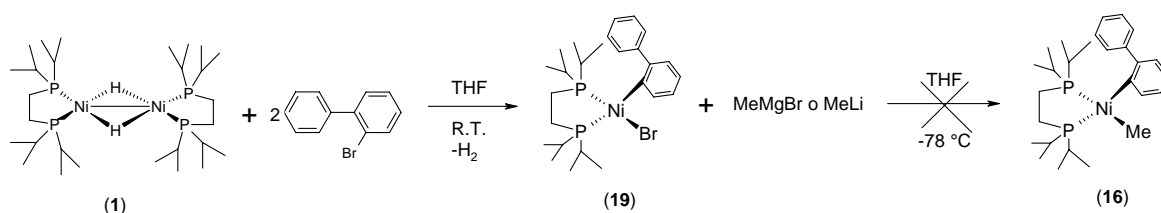


Como se muestra en la Figura 35, al llevar a cabo el ataque nucleofílico de 2-bifenil-litio sobre el compuesto **18** no se obtuvo el compuesto deseado, la formación de los compuestos **17** y [Ni(dippe)<sub>2</sub>] se corroboró por medio de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Los compuestos orgánicos producidos en esta reacción fueron analizados por medio de GC-MS, detectándose la formación de bifenilo (21%), 2-metilbifenilo (64%) y cuaterfenilo (15%). La formación de 2-metilbifenilo, es una evidencia indirecta de que el compuesto **16** está siendo formado, pero este descompone rápidamente. Además, se observa que posiblemente se estén llevando a cabo reacciones de intercambio, explicando de esta manera la formación de cuaterfenilo y **17**.

En un intento por observar la formación del compuesto **16**, la reacción entre **18** y 2-bifenil-litio fue llevada a cabo en un tubo de resonancia a -78 °C y puesta en el equipo de RMN

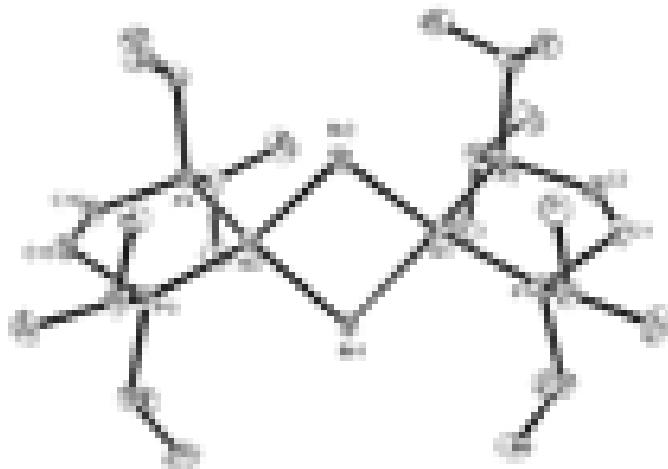
enfriado a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esto para llevar a cabo un monitoreo de la reacción por medio de RMN a temperatura variable (RMN-TV) de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con incrementos de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para observar de esta manera si el compuesto **16** era formado en el seno de la reacción. Sin embargo, no se detectó la formación de **16**, si no solamente la formación de los productos de descomposición antes mencionados: **17** y  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ .

Como segunda propuesta para la síntesis del compuesto **16**, se llevó a cabo el ataque nucleofílico de  $\text{MeMgBr}$  y  $\text{MeLi}$  sobre el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Br})]$  (**19**), tal como se muestra en el Esquema 36.



**Esquema 36.** Segunda ruta de síntesis propuesta para la formación de **16**.

El compuesto **19** presenta dos dobletes en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $(\text{THF-}d_8)$   $\delta$  70.91 y 69.76 ppm (d,  $^2J_{(\text{P-P})}=21.7\text{Hz}$ )) y descompone lentamente en disolución incluso a temperaturas por debajo de los  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para dar lugar en THF a  $[(\text{dippe})\text{NiBr}_2]$  y en benceno a  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$  (**20**). La estructura cristalina del compuesto **20** se pudo obtener por medio de la precipitación de cristales de este compuesto en THF a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrando una geometría tetraédrica alrededor de los dos centros de Ni. La formación de compuestos de Ni(I) similares a **20** es muy rara y hay muy pocos casos reportados,<sup>50</sup> de ahí su importancia. La estructura cristalina de **20**, se muestra en la Figura 12.

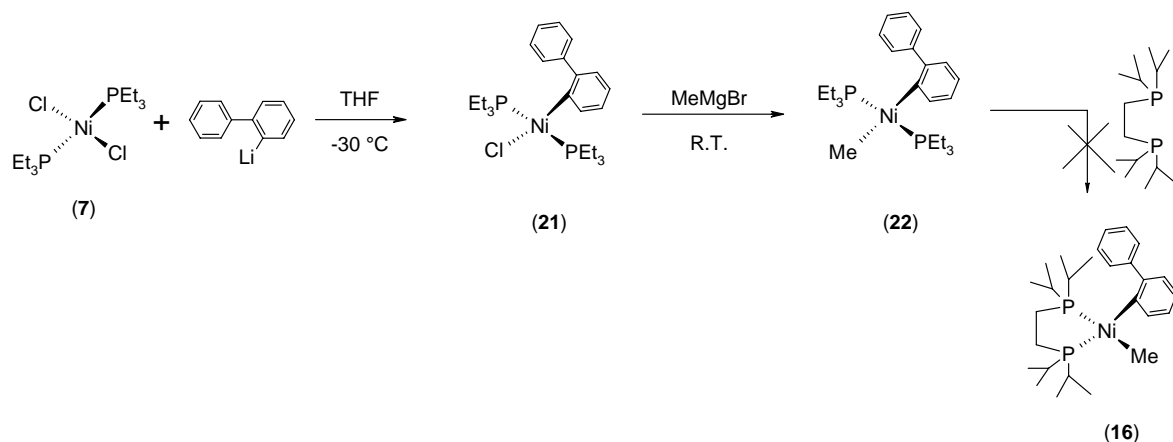


**Figura 12.** Dibujo ORTEP del compuesto **20**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. El benceno de coordinación fue omitido por claridad. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-Ni(2) 3.331; Ni(1)-Br(2) 2.5010(4); Ni(2)-Br(2) 2.4814(4); Ni(1)-Br(1) 2.4789(4); Ni(2)-Br(1) 2.4670(4); Ni(1)-P(1) 2.2008(6); Ni(1)-P(2) 2.1905(6); Ni(2)-P(3) 2.1976(5); Ni(2)-P(4) 2.2.1803(6). Ángulos seleccionados (°): Ni(1)-Br(1)-Ni(2) 89.659(10)°; Ni(1)-Br2(1)-Ni2(1) 83.897(10); P(1)-Ni(1)-P(2) 90.71(2); Br(1)-Ni(1)-Br(2) 94.032(10); P(3)-Ni(2)-P(4) 90.72(2); Br(1)-Ni(2)-Br(2) 94.820(10).

Como puede observarse en el Esquema 36, el ataque nucleofílico de **19** con MeMgBr o MeLi, no resultó en la formación del compuesto **16**. Por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  solamente se observó la formación de los productos de descomposición **17** y  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ . Los productos orgánicos generados en esta reacción fueron identificados como bifenilo (74%) y 2-metilbifenilo (26%) cuando la reacción se llevó a cabo utilizando MeMgBr como nucleófilo, y cuando la reacción se llevó a cabo con MeLi, se produjeron bifenilo (33%) y 2-metilbifenilo (67%). De nueva cuenta se determinó la formación del producto de acoplamiento cruzado 2-metilbifenilo, lo cual es indicativo de que **16** está siendo formado, pero descompone rápidamente. En estas reacciones también se llevaron a cabo experimentos de RMN-TV de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  con incrementos de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , pero no se observó la formación del compuesto **16**, en ninguno de los casos.

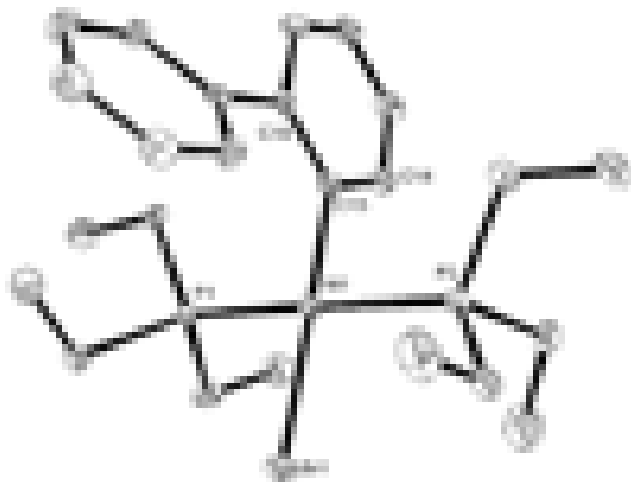


La tercera ruta utilizada en un intento por obtener el compuesto **16**, propone la síntesis del compuesto *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(η<sup>1</sup>-C-2-bifenil)(Me)] (**22**), para después llevar a cabo una reacción de sustitución de las monofosfinas coordinadas con distintas difosfinas tales como: dippe, dcype y dtbpe, la cual es favorecida por el efecto quelato. Esta propuesta se ilustra en el Esquema 39.



**Esquema 37.** Tercera ruta de síntesis propuesta para obtener el compuesto **16**.

El compuesto **21** muestra un singlete en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ((C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 4.93) corroborando la posición *trans* de las monofosfinas coordinadas al centro de níquel. Además, se pudo obtener la estructura cristalina de **21** por medio de precipitación de cristales de este compuesto en benceno a temperatura ambiente. El compuesto **21** cristalizó en un sistema triclinico con dos moléculas en la unidad asimétrica. La estructura de **21** muestra una geometría cuadrada alrededor del centro de Ni, con una disposición *trans* de las fosfinas; además muestra un bromuro en lugar de cloruro, el cual proviene del LiBr formado durante su síntesis, lo cual es debido a una reacción de intercambio de halógeno en la que se favorece la precipitación de LiCl. La estructura cristalina de **21** se presenta a continuación en la Figura 13.

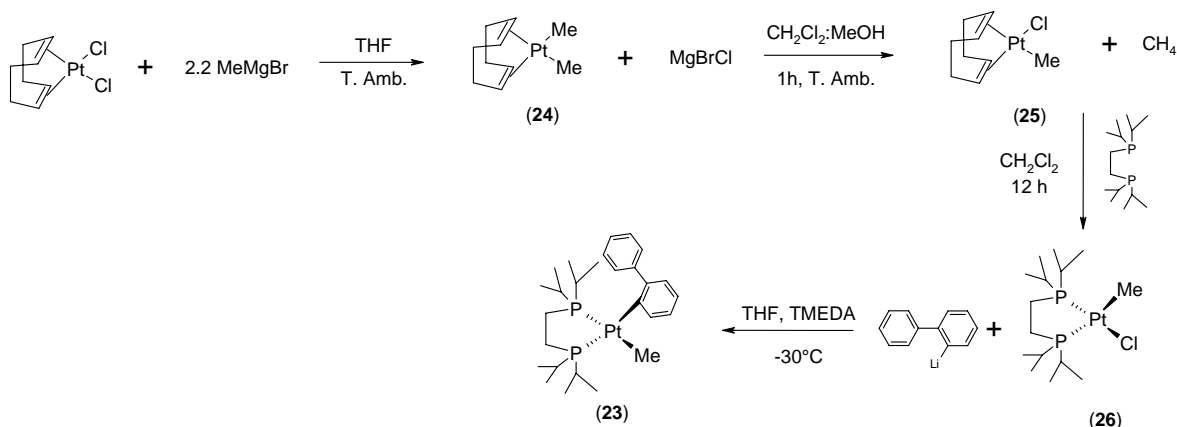


**Figura 13.** Dibujo ORTEP del compuesto **21**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-C(13) 1.895(3); Ni(1)-Br(1) 2.3622(6); Ni(1)-P(1) 2.2168(10); Ni(1)-P(2) 2.2226(10). Ángulos seleccionados (°): P(1)-Ni(1)-P(2) 171.27(4); C(13)-Ni(1)-Br(1) 175.21(10); P(1)-Ni(1)-Br(1) 88.31(2); Br(1)-Ni(1)-P(2) 93.56(3); P(1)-Ni(1)-C(13) 88.21(10); P(2)-Ni(1)-C(13) 89.40(10).

El compuesto **22** muestra un singulete en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$  12.77) corroborando la posición *trans* de las monofosfinas coordinadas al centro de níquel, además de un triplete en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$  -0.663 ( $J^3_{(\text{P-H})}=8.7$  Hz)) característico del grupo metilo unido a un centro metálico.

Como puede observarse en el Esquema 37, la sustitución de las monofosfinas ( $\text{PEt}_3$ ) presentes en el compuesto **22** con dippe no fue favorecida para la obtención del compuesto **16**. En este caso, solamente se detectó la producción del derivado  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  y  $\text{PEt}_3$  libre por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . El análisis de los productos orgánicos producidos en esta reacción por GC-MS, corresponde a la formación de 2-metilbifenilo (70%) y cuaterfenilo (30%), mostrando inequívocamente que el compuesto **16** descompone rápidamente para dar lugar a la formación del producto de acoplamiento cruzado 2-metilbifenilo. La reactividad de **22** frente a otras fosfinas como dcype y dtbpe dio el mismo resultado que con dippe.

Debido a que el compuesto **16** no pudo ser aislado, se procedió a sintetizar el análogo de Pt [(dippe)Pt( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] (**23**), bajo la hipótesis de que al utilizar Pt como centro metálico, el compuesto sería más estable, tal como se ha observado en la reactividad de los sistemas de desulfuración de DBT discutidos anteriormente. Para dicho fin, se propuso la ruta de reacción que se muestra en el Esquema 38.



**Esquema 38.** Ruta de síntesis propuesta para obtener el compuesto [(dippe)Pt( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] (**23**).

En este caso, el compuesto **23** sí pudo ser obtenido utilizando la ruta de síntesis propuesta, por medio del ataque nucleofílico de 2-bifenil-litio al compuesto **26**, el cual debe llevarse a cabo utilizando TMEDA como aditivo, de lo contrario la formación de **23** se ve disminuida. El compuesto **23** muestra dos dobletes con satélites de platino en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ,  $\delta$  65.86 ( $^1J_{\text{Pt-P}}=1875\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=3.4\text{Hz}$ ) y 66.83 ppm ( $^1J_{\text{Pt-P}}=1644\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=3.4\text{Hz}$ )) y un triplete también con satélites de platino en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  0.490 ( $^3J_{\text{P-H}}=6.8\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}}=68.8\text{Hz}$ )) el cual corresponde el grupo metilo unido al centro metálico.

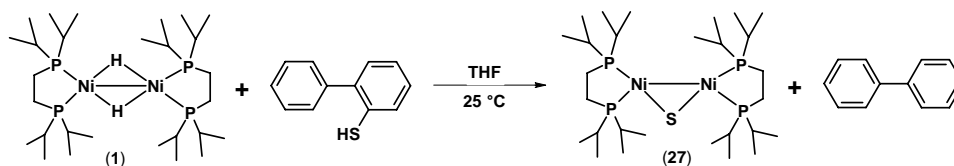
Al llevar a cabo la termólisis de **23**, se observó que este compuesto es muy estable térmicamente incluso calentando la muestra a 100 °C durante 3 días, por lo que para estudiar su descomposición se llevaron a cabo experimentos de fotólisis utilizando una lámpara de UV de amplio espectro. Al analizar los productos de descomposición por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se tiene que los principales productos formados son **26** y  $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$ . Los productos orgánicos formados fueron analizados por medio de GC-MS y corresponden a bifenilo (54%), 2-metilbifenilo (4%), cuaterfenilo (0.5%) y otros productos no identificados de mayor peso molecular ( $>200$  g/mol, 41.5%). La reactividad observada en la fotólisis de **23** es atribuida a la posible activación C-H de los ligantes unidos al centro metálico por medio de la radiación, no permitiendo formar de una manera eficiente el producto de acoplamiento cruzado 2-metilbifenilo, además que la baja reactividad presentada durante la termólisis de **23** corrobora la baja reactividad mostrada por los sistemas de Pt estudiados en la desulfuración catalítica de DBT con este tipo de compuestos.

#### 5.4.3 Estudio de compuestos de bifenil-2-tiol unidos $\eta^1$ -S al centro de níquel.

Como se muestra en la propuesta mecanística del Esquema 32, una de las especies postuladas durante la desulfuración de DBT con compuestos de níquel corresponde al intermediario **B**, el cual presenta el fragmento bifenil-2-tiolato unido de manera  $\eta^1$ -S al centro metálico de Ni. Con el objetivo de entender la formación de este tipo de compuestos, se estudió la reactividad de bifenil-2-tiol frente al compuesto dimérico de Ni(I) (**1**), la cual se discute a continuación.

### 5.4.3.1 Reacción equimolecular de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) con bifeníl-2-tiol.

Al estudiar la reactividad de 1 equivalente de **1** y 1 equivalente de bifeníl-2-tiol a temperatura ambiente, se observó la formación de [(dippe)Ni( $\mu$ -S)] (**27**) y bifenilo como producto libre de azufre, demostrando que la ruptura del enlace C-S de bifeníl-2-tiol con compuestos de Ni se lleva a cabo en condiciones de reacción muy suaves. El compuesto **27** presenta dos tripletes en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  71.38 and 75.13 (t,  $^3J_{(\text{P-P})}=23.0\text{Hz}$ )) tal como lo ha reportado el grupo de Jones<sup>34</sup> y mostró fluxionalidad al llevar a cabo experimentos de RMN-TV, con una temperatura de coalescencia de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y un  $\Delta G^\ddagger=22.59\text{ Kcal/mol}$ . El compuesto **27** fue calentado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante una semana y no se observó ningún signo de descomposición. La reactividad discutida anteriormente se muestra en el Esquema 39.



**Esquema 39.** Reacción equimolecular de **1** y bifeníl-2-tiol a temperatura ambiente.

Con el objetivo de observar el producto de la interacción de **1** y bifeníl-2-tiol, se llevaron a cabo experimentos de RMN-TV de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de la reacción anterior desde  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $60\text{ }^\circ\text{C}$  con incrementos de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.

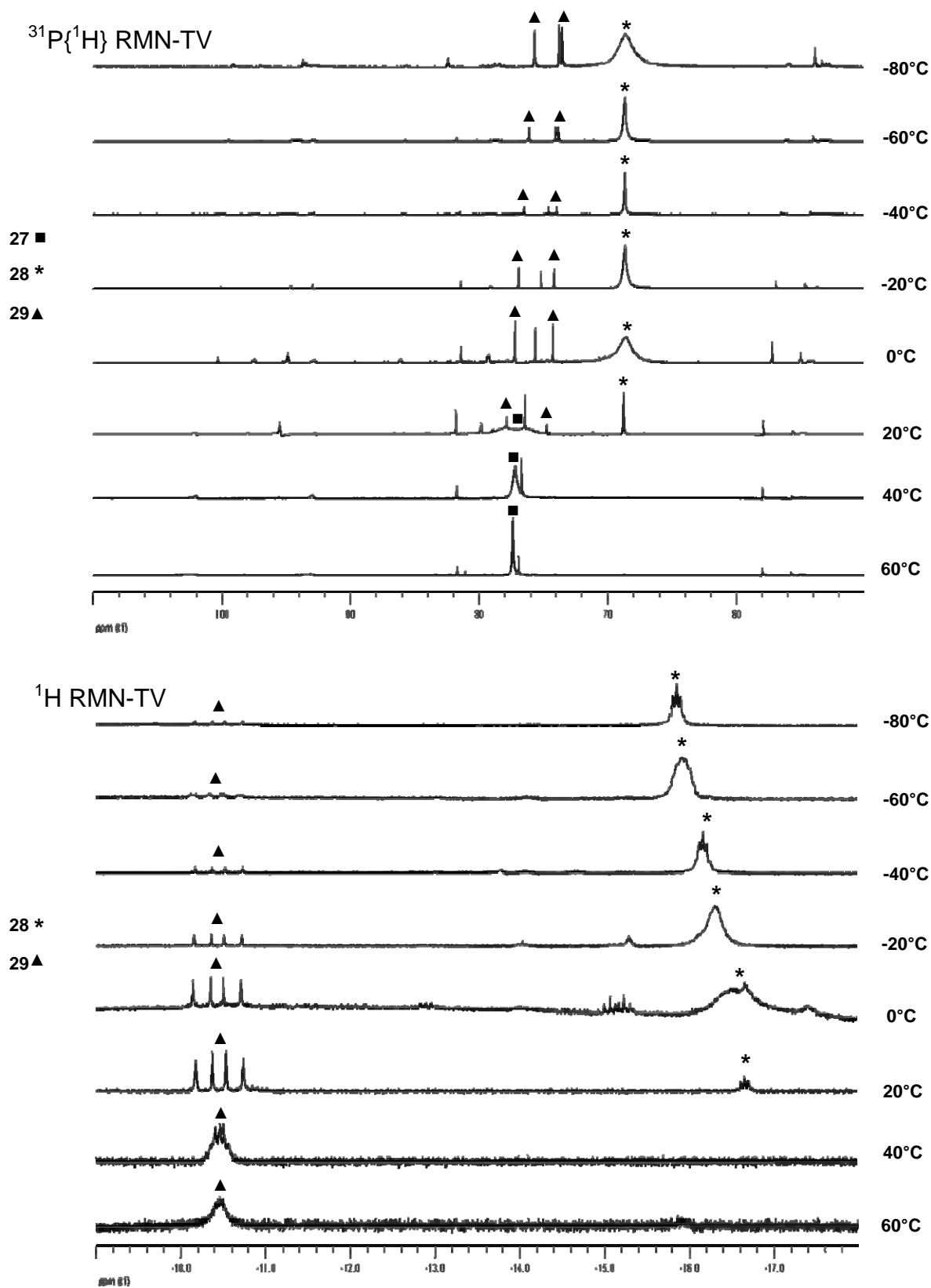
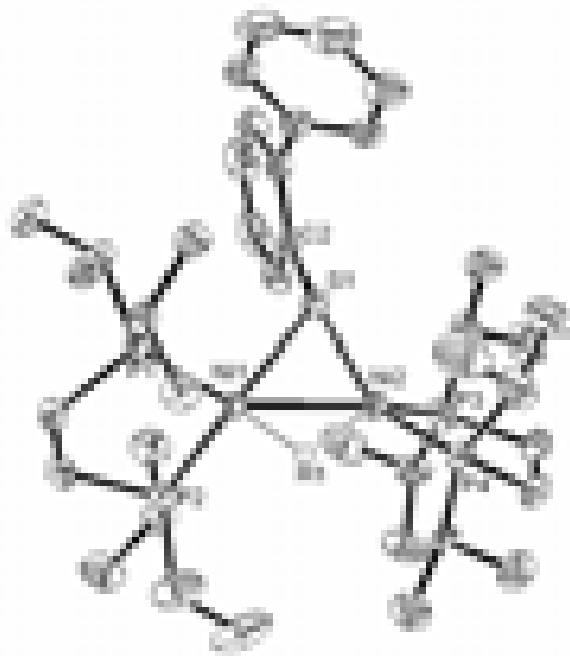


Figura 14. Espectros de RMN-TV de la reacción equimolecular de 1 y biphenil-2-tiol.

Como se muestra en la Figura 14 a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  puede observarse la formación de un producto mayoritario, el cual presenta una señal ancha en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\delta$  68.66 ppm y un quinteto en la zona de hidruros del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $-15.865$  ppm ( $^2J_{\text{P-H}}=17.2$  Hz), el cual corresponde a un hidruro rodeado por 4 fósforos diferentes. La fórmula propuesta para este compuesto es  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S-2-bifenil})]$  (**28**). En un intento por cristalizar el compuesto **28**, la reacción equimolecular de **1** y bifenil-2-tiol fue llevada a cabo en tolueno a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mantenida a esta temperatura durante 3 días, obteniéndose unos cristales negros correspondientes a este compuesto y cuya estructura cristalina se muestra en la Figura 15.



**Figura 15.** Dibujo ORTEP del compuesto **28**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. El hidruro fue determinado por medio de desplazamiento isotrópico. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-Ni(2) 2.5124(4); Ni(1)-H(1) 1.63(3); Ni(2)-H(1) 1.52(3); Ni(1)-S(1) 2.2687(6); Ni(2)-S(1) 2.1443(6); Ni(1)-P(1) 2.1736(6); Ni(1)-P(2) 2.1434(6); Ni(2)-P(3) 2.1444(7); Ni(2)-P(4) 2.1448(7). Ángulos seleccionados ( $^{\circ}$ ): P(1)-Ni(1)-S(1) 94.50(2); S(1)-Ni(1)-H(1) 88.4(10); H(1)-Ni(1)-P(2) 87.2(10); P(2)-Ni(1)-P(1) 91.01(2); S(1)-Ni(2)-P(3) 126.02(3); S(1)-Ni(2)-H(1) 96.2(11); P(4)-Ni(2)-H(1) 111.9(11); P(3)-Ni(2)-H(1) 111.7(11); Ni(2)-Ni(1)-H(1) 35.6(10).

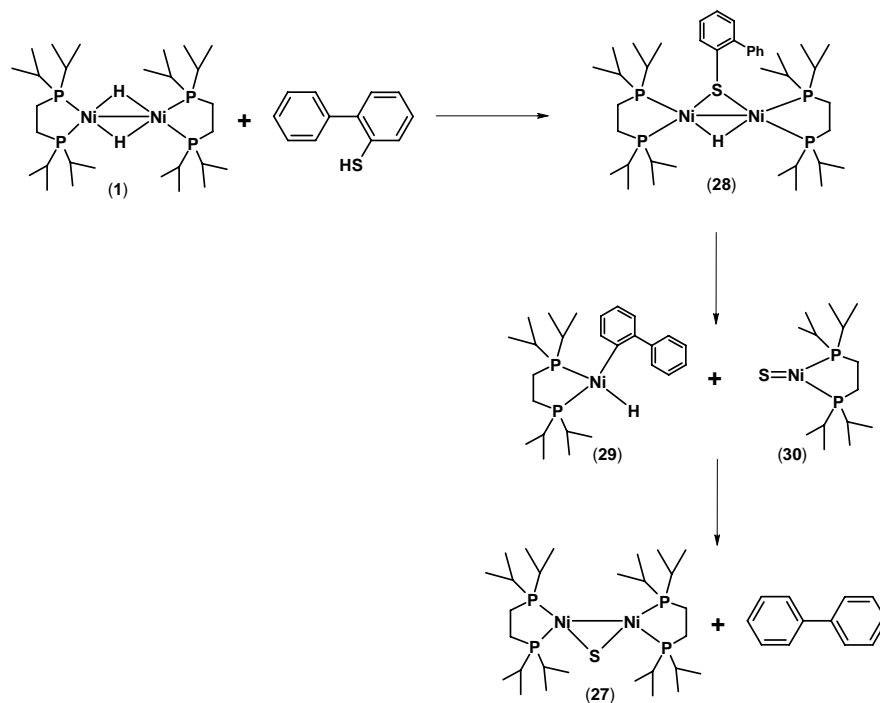
Como se puede observar en la Figura 15, el compuesto **28** es un compuesto dinuclear que presenta un hidruro y un fragmento bifenil-2-tiolato puenteando los dos centros de Ni, con una distancia Ni-Ni de 2.5124(4) Å. Este compuesto muestra diferentes geometrías alrededor de cada centro de Ni, siendo Ni(1) cuadrado y Ni(2) un tetraedro distorsionado. La presencia de dos diferentes geometrías en el compuesto puede promover la fluxionalidad del mismo, lo cual explica el singulete observado en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  inclusive a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Se conocen algunas estructuras conteniendo el fragmento bifenil-2-tiolato puenteando dos centros metálicos,<sup>51</sup> pero sólo una similar al compuesto **28**.<sup>52</sup> El desarrollo de este tipo de compuestos puede ser utilizado para entender el proceso de desulfuración de bifenil-2-tiol, el cual se ha propuesto como un intermediario importante durante el proceso de HDS industrial, debido a que a la utilización de Ni como agente promotor durante este proceso. Además el compuesto **28**, es de gran ayuda para entender la coordinación de este sustrato al centro de Ni, tal como se ha propuesto durante el proceso de desulfuración de DBT (intermediario **B**, Esquema 32).

En el espectro de RMN-TV de  $^1\text{H}$  en la Figura 15, puede observarse la formación de un segundo hidruro metálico ((THF- $d_8$ )  $\delta$  -10.443 (dd,  $^2J_{trans(\text{P-H})}=144.6\text{ Hz}$ ;  $^2J_{cis(\text{P-H})}=81.0\text{ Hz}$ )), el cual corresponde a un hidruro terminal, dichas constantes de acoplamiento son características de este tipo de compuestos.<sup>53</sup> Este compuesto muestra dos señales en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  73.48 (s) y 75.61 (s)) y su fórmula ha sido propuesta como [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-biphenyl)(H)] (**29**).



Como se muestra en el experimento de RMN-TV de la Figura 15, el compuesto **28** evoluciona hacia la formación del hidruro terminal **29**, el cual a su vez forma el compuesto **27** y bifenilo al final del experimento. En el Esquema 40 se resume la reactividad anteriormente discutida.



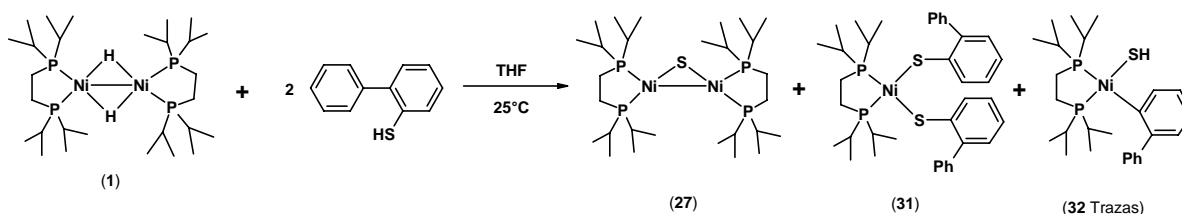
**Esquema 40.** Intermediarios formados durante la HDS de bifenil-2-tiol con **1**.

En el Esquema anterior se propone que **28** evoluciona a **29** por medio de la formación del compuesto sulfido [(dippe)NiS] (**30**) a través de un mecanismo de extrusión directa de azufre. La formación de **30** ha sido reportada por el grupo de Jones<sup>34,54</sup> y se conoce que dimeriza rápidamente para formar compuestos puenteados por azufre. Posteriormente, el compuesto **29** a través de la eliminación reductiva de bifenilo genera un fragmento “[Ni(dippe)]” libre, el cual reacciona con **30** para formar el compuesto **27**, el cual es el producto observado al final de la reacción y destino final del azufre. La propuesta de reacción mostrada en el Esquema 40 resulta muy similar a los mecanismos de HDS propuestos para los fragmentos tiofénicos durante el

proceso industrial; además demuestra que compuestos de níquel en bajo estado de oxidación pueden llevar a cabo reacciones de desulfuración de bifeníl-2-tiol unido  $\eta^1$ -S al centro metálico, tal como se propone en el intermediario B del Esquema 32.

#### 5.4.3.2 Reacción de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) con 2 equivalentes de bifeníl-2-tiol.

Con el objetivo de evaluar la reactividad de **1** con un exceso de bifeníl-2-tiol, se aumentó a 2 la cantidad de equivalentes, obteniéndose la formación de 3 productos, tal como se muestra en el Esquema 41.

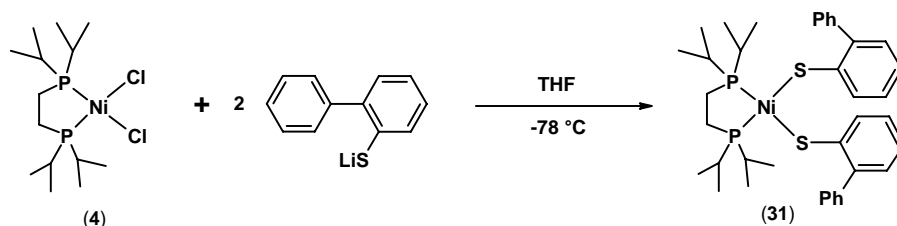


**Esquema 41.** Reacción de **1** con 2 equivalentes de bifeníl-2-tiol.

Como se muestra en el Esquema 41, al incrementar la proporción de bifeníl-2-tiol se observó la formación de **27**, lo cual es indicativo que **28** está siendo formado. También se observó la formación de dos nuevos compuestos  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-S-bifeníl-2-tiolato})_2]$  (**31**) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifeníl})(\text{SH})]$  (**32**). El compuesto **32** fue detectado en trazas, mostrando dos dobletes en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  69.11 y 78.56 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=39.4\text{Hz}$ )), cuyas constantes de acoplamiento son características de complejos de Ni(II); este compuesto también muestra una señal ancha en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en -1.03 ppm, asignada al sulfhidrilo unido al centro de Ni. El compuesto **31** contiene dos fragmentos bifeníl-2-tiolato unidos al centro metálico y muestra un singulete en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ,  $\delta$  78.39 ppm),

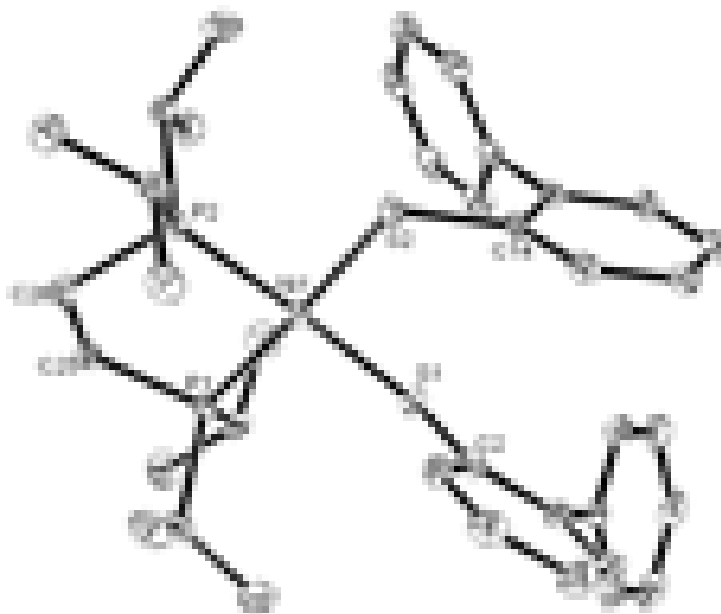
debido a que los dos átomos de fósforo presentan ambientes químicos semejantes. Esta mezcla de reacción fue calentada a 100 °C durante 5 días sin observarse ningún cambio.

El compuesto **31** fue sintetizado independientemente mediante la reacción de 2 equivalentes de bifenil-2-tiolato de litio con **4**, tal como se muestra en el Esquema 42.



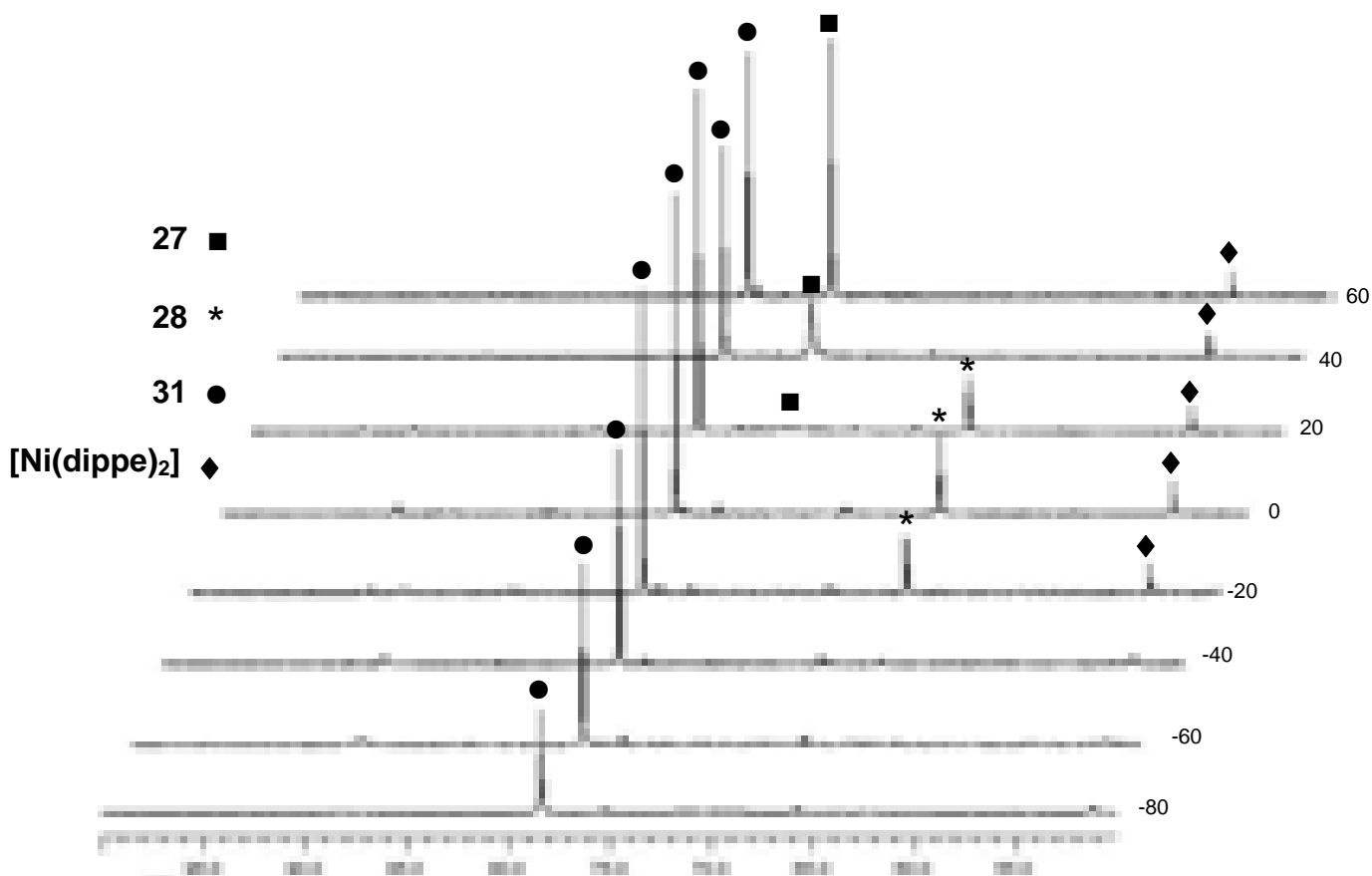
**Esquema 42.** Síntesis independiente de **31**.

El compuesto **31** cristalizó de THF a temperatura ambiente, mostrando una geometría cuadrada alrededor del centro de Ni, tal como se muestra en la Figura 16.



**Figura 16.** Dibujo ORTEP del compuesto **31**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-P(1) 2.1728(7); Ni(1)-P(2) 2.1831(7); Ni(1)-S(1) 2.2298(7); Ni(1)-S(2) 2.2252(7). Ángulos seleccionados (°): P(1)-Ni(1)-S(2) 174.84(3); P(2)-Ni(1)-S(1) 172.58(3); P(1)-Ni(1)-S(1) 86.06(3); P(2)-Ni(1)-S(2) 87.46(3); P(1)-Ni(1)-P(2) 88.60(3); S(1)-Ni(1)-S(2) 98.16(3).

La reacción de **1** con 2 equivalentes de bifenil-2-tiol fue monitoreada por medio de RMN-TV de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ , desde  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $60\text{ }^\circ\text{C}$  con incrementos en de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , con el objetivo de registrar la formación de especies intermediarias. Los resultados se muestran a continuación en la Figura 17.

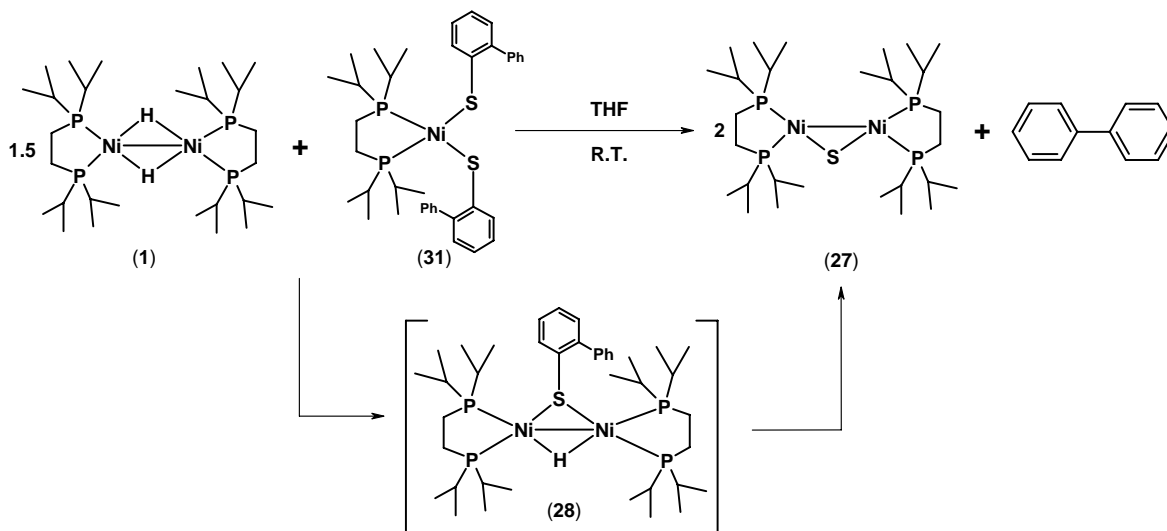


**Figura 17.** Experimento de RMN-TV de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la reacción de **1** con 2 equivalentes de bifenil-2-tiol.

Como se observa en la Figura 17 la primera especie formada en la reacción de **1** con 2 equivalentes de bifenil-2-tiol corresponde al compuesto **31** (RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ )  $\delta$  78.39 (s)), el cual es la única especie presente entre  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  puede observarse la aparición de un nuevo compuesto, el cual se asignó a **28** en base a su  $\delta$  en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  68.66 (s)) y

a su característico hidruro en  $^1\text{H}$  ((THF- $d_8$ )  $\delta$  -15.865, q,  $^2J_{\text{P-H}}=17.2$  Hz). Como ya se discutió anteriormente, el compuesto **28** evoluciona a **27** a temperaturas por encima de los 20 °C, explicando de esta manera la posterior formación de **27** en la reacción a temperatura ambiente.

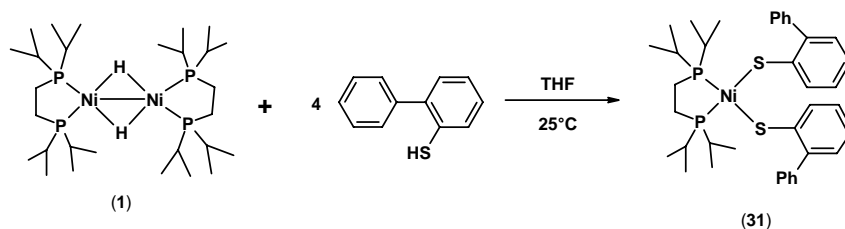
Como puede observarse en la Figura 17, el compuesto **28** es formado a partir de **31**. Esto ha sido atribuido a la reacción de **31** con trazas de **1** presentes en el seno de la reacción. Para corroborar esta observación, se llevó a cabo la reacción independiente de **1** con **31** tal como se muestra en el Esquema 43. La reacción de 1.5 equivalentes de **1** con **31** resultó en la formación de **27** más bifenilo, lo cual ocurre probablemente mediante la formación de **28** a través de una reacción de intercambio, tal como se observó en el experimento de RMN-TV.



**Esquema 43.** Reactividad de **1** con **31** a temperatura ambiente.

#### 5.4.3.3 Reacción de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol.

La reacción de **1** con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol resultó en la formación cuantitativa de **31**, tal como se muestra en el Esquema 44.

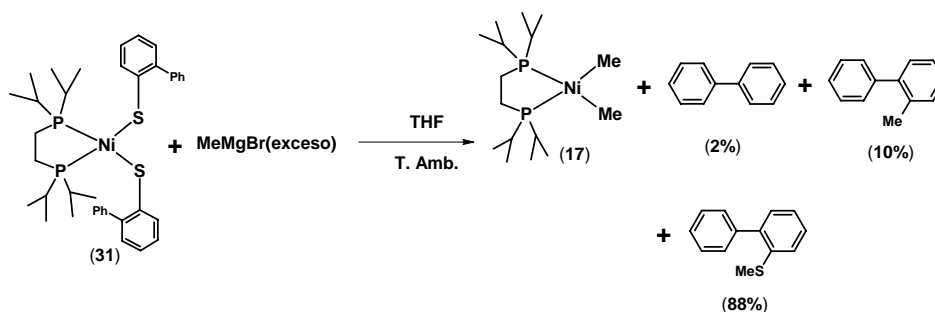


**Esquema 44.** Reacción de **1** con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol.

La reacción anterior muestra que al no haber remanentes del hidruro **1** en el seno de la reacción, la formación de **27** no se favorece.

#### 5.4.3.4 Reactividad de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-S-bifenil-2-tiolato})_2]$ (**31**) con MeMgBr.

Se estudió la reactividad de **31** frente a MeMgBr para evaluar si este tipo de compuestos de Ni(II) puede llevar a cabo la reacción de desulfuración y producir de esta manera bifenilos sustituidos libres de azufre. La reactividad presentada se muestra en el Esquema 45.



**Esquema 45.** Reactividad del compuesto **31** frente a MeMgBr.

Como se muestra en el Esquema 45, al llevar a cabo la reacción de **31** con MeMgBr se observó únicamente la formación del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Me}_2]$  (**17**) por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Al analizar los compuestos orgánicos producidos por medio de GC-MS se detectó la formación de bifenilo (2%), 2-metilbifenilo (10%) y 2-metilsulfanil-bifenilo (88%) como

producto mayoritario. Esta reactividad demuestra que para poder escindir el enlace C-S de una manera eficiente es necesario que el centro metálico se encuentre en bajo estado de oxidación, tal como se propone en el intermediario **B** del Esquema 32.

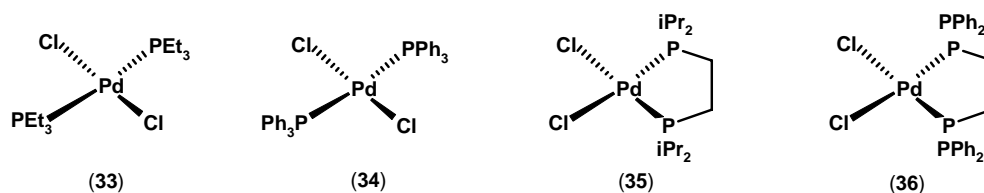
#### **5.4.4 Identificación del destino final del azufre durante los experimentos de desulfuración catalítica de DBT.**

Con la finalidad de identificar el destino final del azufre en las reacciones de desulfuración catalítica de DBT, se llevaron a cabo estudios del precipitado formado durante el desarrollo de estas reacciones. Para tal efecto, el precipitado formado fue analizado por medio de difracción de rayos X de polvos, identificando únicamente la presencia de  $MgBr_2$  en la muestra, pero ninguna especie azufrada fue identificada por esta técnica, lo cual no concordaba con el fuerte olor a  $H_2S$  (huevo podrido) que la muestra desprendía al contacto con el aire. Posteriormente, se llevó a cabo una detección indirecta de azufre por medio de la hidrólisis del precipitado formado con una disolución de  $HCl$  (10 % v/v), los gases generados de esta reacción se burbujearon a una disolución saturada de  $Pb(AcO)_2$ , observándose la formación inmediata de un precipitado negro, el cual fue identificado por difracción de rayos X de polvos como  $PbS$  (Figura A45 en el apéndice), lo cual sugiere que el azufre se encuentra en forma de  $MgS$ , pero su identificación en el precipitado no se puede llevar a cabo debido a su facilidad para hidrolizarse.

De esta manera, puede corroborarse que la formación de las sales de  $MgS$  y  $MgBr_2$  durante el proceso de desulfuración de DBT con reactivos de Grignard es la fuerza directora del proceso, además de que la formación de  $MgS$  es el destino final del azufre.

### 5.5 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con compuestos de paladio.

Con la finalidad de realizar una comparación de la reactividad de todos los metales integrantes del grupo 10 de la tabla periódica, se llevaron a cabo las reacciones de desulfuración de dibenzotiofenos con compuestos de paladio. Para dicho efecto, se eligieron precursores catalíticos de Pd(II) con una estructura muy similar a los ya utilizados en las reacciones con Ni y Pt, los cuales se muestran a continuación en la Figura 18.



**Figura 18.** Precursores catalíticos de Pd utilizados en las reacciones de desulfuración.

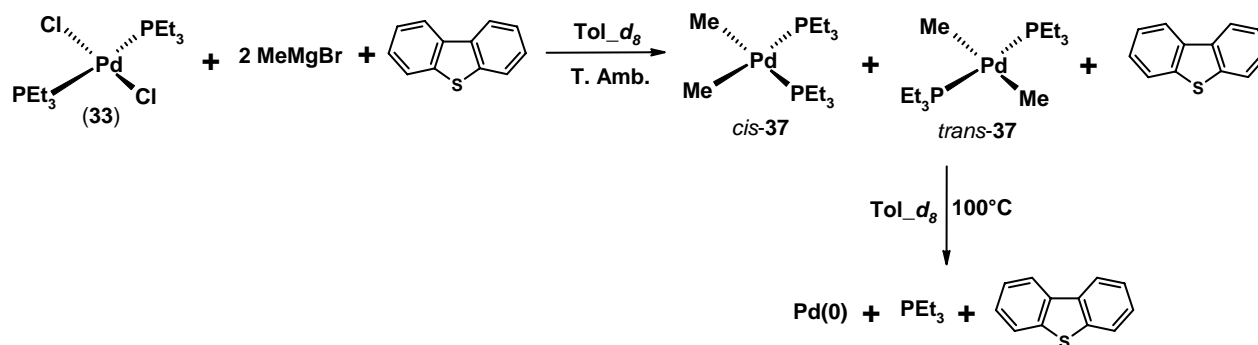
El desarrollo de sistemas eficientes para la desulfuración de dibenzotiofenos con compuestos de paladio es de gran importancia, debido a que hasta la fecha no se conocen sistemas de paladio capaces de efectuar esta reacción de manera catalítica. Este estudio se realizó siguiendo la metodología establecida para los experimentos de desulfuración con níquel y platino, es decir, cambiando las condiciones de reacción, como son: el disolvente, el sustrato (DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT), el tiempo de reacción y el reactivo de Grignard.

#### 5.5.1 Seguimiento de las reacciones de desulfuración de DBT por medio de RMN.

Con el objetivo de identificar las especies producidas durante la reacción de DBT con **33** y MeMgBr, se realizó el seguimiento de dicha reacción por medio de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H. Identificándose la formación de los compuestos *cis*- y *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub>] (**37**) a temperatura ambiente (δ 10.42 (s) y 18.56 (s) respectivamente), pero ningún producto de reacción con DBT.



La reacción se calentó a 100 °C, sin observarse ningún producto de desulfuración o activación de DBT, solo se observó la formación de un “espejo” de paladio en el fondo del tubo de resonancia, Esquema 46.

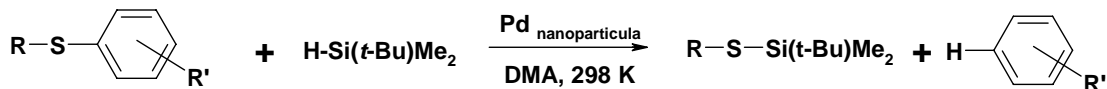


**Esquema 46.** Reactividad de **33** con DBT y MeMgBr.

### 5.5.2 Desulfuración catalítica de DBT con compuestos con nanopartículas de paladio.

Como se discutió anteriormente, no se observaron productos de activación o desulfuración de DBT utilizando el compuesto **33** y MeMgBr en condiciones estequiométricas, sin embargo se decidió llevar a cabo experimentos de desulfuración catalítica de DBT, en base a reportes de activación de enlaces C-S con nanopartículas de Pd,<sup>55</sup> previendo en nuestro caso la formación incipiente de este tipo de partículas por medio de la descomposición térmica de los derivados metilados antes de la precipitación de Pd metálico.

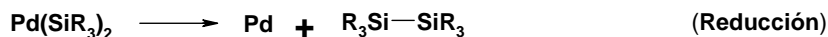
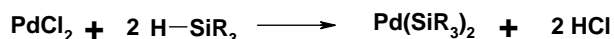
Como se mencionó anteriormente, existe muy poca información bibliográfica a cerca de la activación de enlaces C-S por medio de compuestos de paladio. De entre los sistemas reportados, sobresale la activación de tioéteres con nanopartículas de paladio y silanos para formar sililtianos,<sup>55</sup> tal como se resume en el Esquema 47.



R = Et, Ph, vinilo, Me  
R' = OMe, Cl

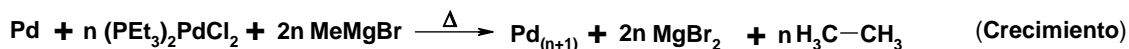
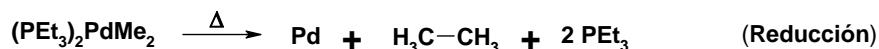
**Esquema 47.** Formación de sililtianos con nanopartículas de paladio.<sup>55</sup>

En dicho reporte se presenta la ruptura del enlace C-S (siendo selectiva la ruptura del carbono con hibridación sp<sup>2</sup>) presente en distintos tioéters, para formar de esta manera sililtianos y liberar el fragmento aromático, esta reacción muy parecida a la hidrogenólisis que comúnmente ocurre durante los procesos de HDS. En dicho proceso, se propone la formación de nanopartículas de paladio a partir de la reducción de sales de paladio (II) con silanos, tal como se muestra en el Esquema 48, siendo estas nanopartículas las que catalizan la ruptura del enlace C-S.



**Esquema 48.** Formación de nanopartículas de paladio a partir de la reducción de sales de Pd(II) con silanos.

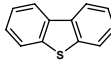
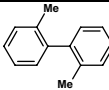
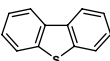
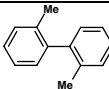
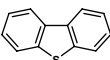
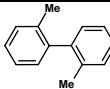
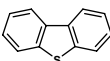
Debido a lo propuesto en la publicación antes referida,<sup>55</sup> es posible predecir la formación de nanopartículas de paladio a partir de los sistemas para la desulfuración de DBT desarrollados en este trabajo, mediante la comparación mostrada en el Esquema 49.



**Figura 49.** Formación de nanopartículas de paladio a partir de compuestos de Pd(II) y MeMgBr.

Para el desarrollo de los sistemas de desulfuración de DBT con compuestos de Pd, se utilizaron condiciones de reacción muy comparables a las de los sistemas de Ni y Pt. La primera variable estudiada fue el efecto del disolvente utilizado. Estas reacciones se llevaron a cabo durante 5 días de reacción, utilizando el precursor catalítico **33** (1% mol) y una relación DBT:MeMgBr 1:2 en todos los casos. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Reacciones de desulfuración de DBT con **33** (1% mol), utilizando diferentes disolventes.<sup>a</sup>

Entrada	Disolvente	Orgánicos detectados (%)
1	THF	 (100%)
2	Tolueno	 (45%)  (55%)
3	<i>o</i> -xileno	 (10%)  (90%)
4	Mesitileno	 (8%)  (92%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo del disolvente utilizado durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

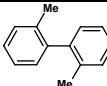
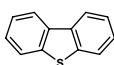
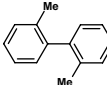
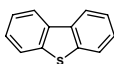
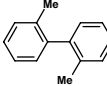
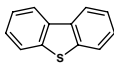
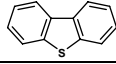
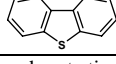
Como se muestra en la Tabla 9, al utilizar THF como disolvente el sistema no muestra actividad catalítica (Tabla 9, entrada 1), sin embargo al utilizar disolventes no coordinantes como tolueno el sistema muestra una actividad del 45% (Tabla 9, entrada 2). Esta diferencia en reactividad es asumida como la posible de-coordinación del fragmento tiofénico por medio del THF, llevando de esta manera a la desactivación del catalizador, este tipo de reactividad ya había sido observada en los experimentos con compuestos homogéneos de Ni y Pt. Al aumentar la temperatura de ebullición del disolvente, utilizando *o*-xileno (140 °C) la actividad del sistema al 10% y al aumentar aún más la temperatura del disolvente utilizando mesitileno (160 °C) la

actividad del sistema cae a solo el 8%. En todos los casos, el único producto de desulfuración observado, corresponde a la formación de 2,2'-dimetilbifenilo.

Al llevar a cabo las reacciones de desulfuración con los precursores **34**, **35** y **36** bajo las mismas condiciones de reacción, no se observó actividad catalítica, dicha cuestión se discutirá más adelante.

La segunda variable estudiada en los sistemas catalíticos con compuestos de Pd fue el reactivo de Grignard utilizado. Para lo cual las reacciones se llevaron a cabo con **33** (1% mol) como precursor en reflujo de tolueno, utilizando distintas relaciones DBT:Grignard, tal como se muestra en la Tabla 10.

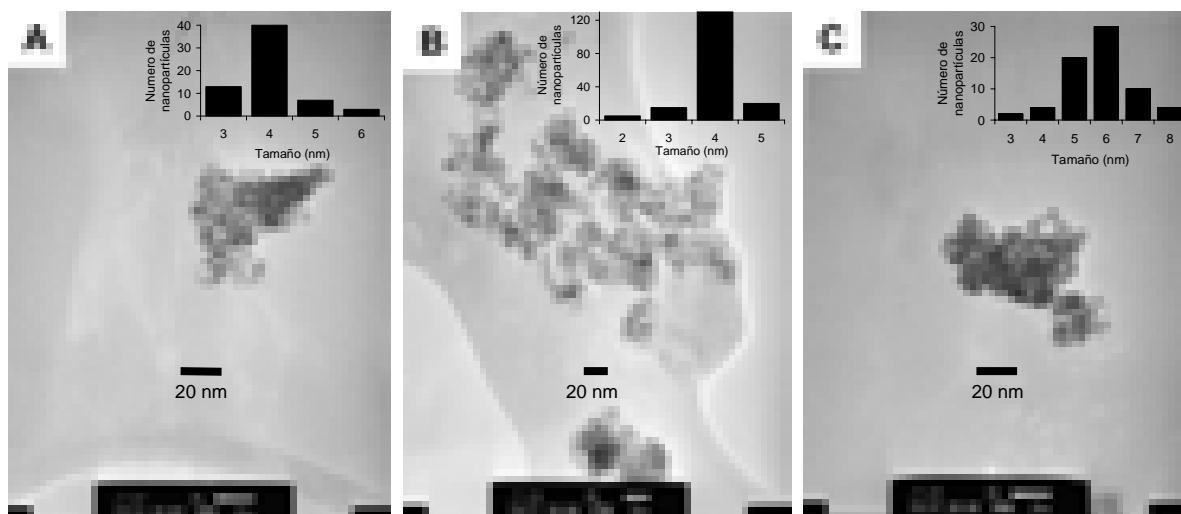
**Tabla 10.** Reacciones de desulfuración de DBT con **33** (1% mol), utilizando diferentes reactivos de Grignard.<sup>a</sup>

Entrada	Tiofeno (equiv)	Grignard (equiv)	Orgánicos detectados (%)
1	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (45%)  (55%)
2	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (60%)  (40%)
3	DBT (1)	MeMgBr (4)	 (60%)  (40%)
4	DBT (1)	EtMgBr (3)	 (100%)
5	DBT (1)	<sup>i</sup> PrMgCl (3)	 (100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como puede observarse en la Tabla 10, al aumentar la concentración de MeMgBr en el seno de reacción utilizando una relación DBT:MeMgBr de 1:3, se observa un aumento en la actividad catalítica del sistema, produciendo 2,2'-dimetilbifenilo en un 60% de rendimiento (Tabla 10, entrada 2). Sin embargo, un segundo aumento en la relación de DBT:MeMgBr no aumenta la actividad catalítica, permaneciendo en 60% de desulfuración (Tabla 10, entrada 3). Al cambiar el nucleófilo utilizado por EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl se observa la inhibición del sistema, lo cual es atribuido a que estos tipos de nucleófilos llevan a cabo un proceso de β-eliminación mucho más rápido que el proceso de desulfuración, esto debido a que al finalizar la reacción y llevar a cabo la hidrólisis del sistema no se observa presencia de EtMgBr o <sup>i</sup>PrMgCl.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para las reacciones de desulfuración de DBT, a saber: 1% mol de precursor catalítico, reflujo de tolueno, relación DBT:Grignard (1:3), 5 días de reacción. Se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de los precipitados producidos durante estas reacciones, con el objetivo de identificar si las especies catalíticamente activas corresponden a la formación de nanopartículas de Pd, o si el proceso es llevado a cabo por medio de compuestos moleculares. Por lo cual al finalizar las reacciones éstas no fueron hidrolizadas, si no que fueron centrifugadas durante 10 minutos a 5000 rpm. Después del centrifugado, el sobrenadante fue removido y el precipitado obtenido analizado por MET, las micrografías obtenidas para las reacciones llevadas a cabo con los precursores **33**, **34** y **35** se muestran en la Figura 19.



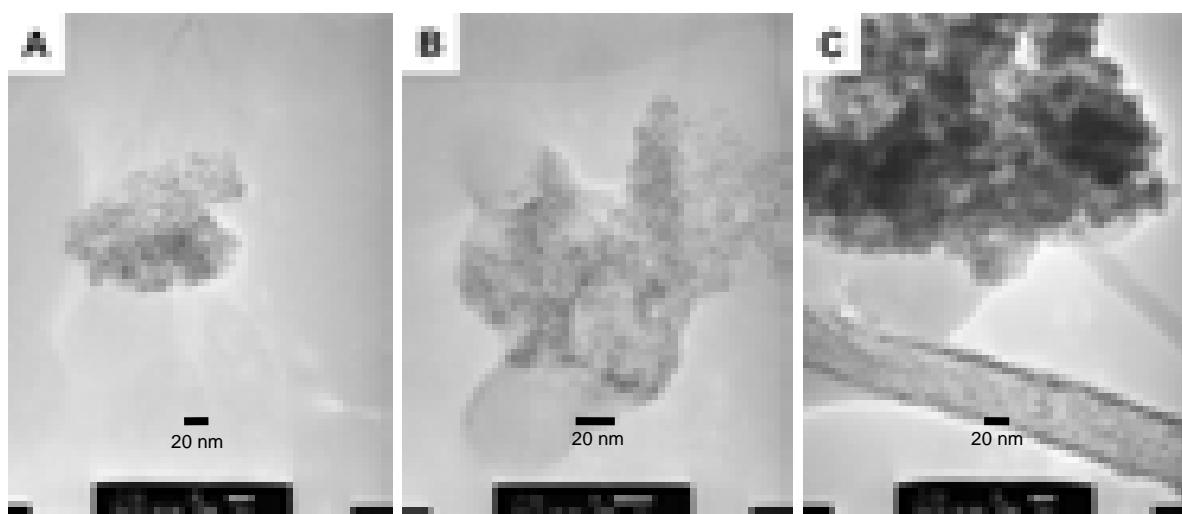
**Figura 19.** Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas a partir de diferentes precursores de paladio, después del proceso de desulfuración: (A) **33**; (B) **34**; (C) **35**.

Como puede observarse en las micrografías presentadas en la Figura 19, la formación de nanopartículas de Pd fue identificada en las reacciones de desulfuración llevadas a cabo con los precursores de Pd(II) sintetizados. Las nanopartículas de Pd generadas a partir de **33** y **34** son muy similares en forma y tamaño promedio, sin embargo solamente aquellas que son generadas a partir del derivado con  $\text{PEt}_3$  (**33**) presentan actividad catalítica. Esta diferencia en reactividad es atribuida a la coordinación de la fosfina (inicialmente presente en el precursor) hacia la nanopartícula generada, la cual actúa como un estabilizador, reduciendo las colisiones entre partículas, evitando de esta manera la aglomeración y eventual precipitación de Pd metálico. Además del efecto estabilizador, la coordinación de la fosfina también aumenta la densidad electrónica sobre la nanopartícula, estabilizando los intermediarios formados y propiciando de esta manera el rompimiento de los enlaces C-S presentes en el DBT. Los efectos anteriormente mencionados se favorecen mediante el uso de  $\text{PEt}_3$ , la cual es la fosfina más coordinante debido a su carácter fuertemente básico que se caracteriza por su fuerte donación  $\sigma$ ; en cambio la  $\text{PPh}_3$  es

menos básica y su naturaleza electrónica donadora  $\sigma$ /aceptora  $\pi$  ocasiona que se coordine de una manera menos efectiva hacia la nanopartícula de Pd, estabilizándola en un menor grado. Es importante señalar que existen algunos reportes similares a las observaciones anteriormente discutidas, en los cuales el uso de fosfinas como estabilizadores de nanopartículas es determinante para aumentar la actividad catalítica de los sistemas.<sup>56</sup>

Por otro lado, la diferencia en la reactividad observada entre las nanopartículas generadas a partir de los precursores **33** y **35**, es atribuida fundamentalmente a la diferencia en el tamaño promedio, siendo 4 nm en el caso del sistema activo y 6 nm en las nanopartículas no activas.

Además de llevar a cabo la identificación de las nanopartículas de Pd, también se realizaron experimentos para observar el grado de aglomeración de las mismas a lo largo del tiempo de reacción. Para esto, se llevaron a cabo experimentos de desulfuración a 1, 3 y 5 días, posteriormente se separaron las nanopartículas generadas y se obtuvieron micrografías por medio de MET. Los resultados se muestran en la Figura 20.

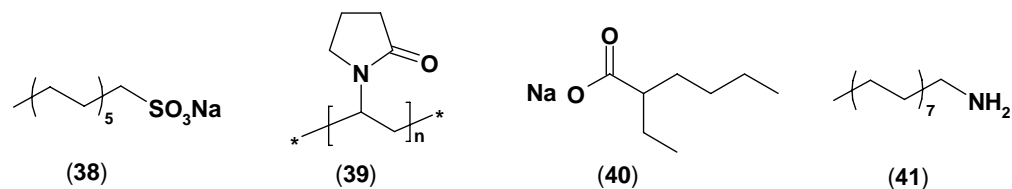


**Figura 20.** Micrografías obtenidas por MET de la nanopartículas generadas a partir del precursor **33** a diferentes días de reacción: (A) 1 día, (B) 2 días y (C) 5 días.

Como se muestra en la Figura 20, es posible observar el proceso de envejecimiento de la nanopartícula, ya que la aglomeración aumenta en función del tiempo de reacción, teniéndose a 5 días una aglomeración de nanopartículas muy extensa, lo cual es consistente con lo obtenido experimentalmente, ya que en los experimentos discutidos anteriormente siempre hay un remanente de DBT sin reaccionar, debido posiblemente a que la aglomeración de nanopartículas disminuye la actividad catalítica presentada por las mismas, no permitiendo llegar al 100% de desulfuración.

### 5.5.2.1 Desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de paladio, utilizando agentes estabilizadores.

Es ampliamente conocido en la literatura que el uso de agentes estabilizadores, los cuales generalmente contienen una cadena alquílica grande y un grupo funcional coordinante (fosfina, amina, alcohol), permiten mejoras notables en las reacciones catalizadas por nanopartículas, ya que impiden su aglomeración y posterior precipitación del medio de reacción.<sup>56,57</sup> Considerando lo anterior, se propuso la utilización de distintos agentes estabilizadores comercialmente disponibles en las reacciones de desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio. Los estabilizadores utilizados se muestran a continuación en la Figura 21.



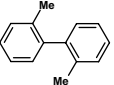
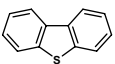
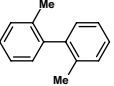
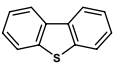
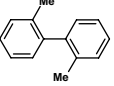
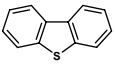
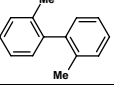
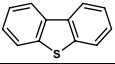
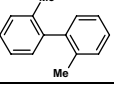
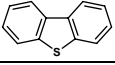
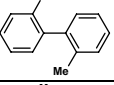
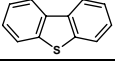
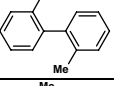
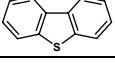
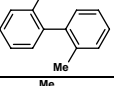
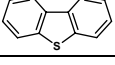
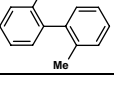
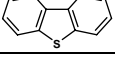
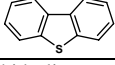
**Figura 21.** Estabilizadores utilizados en la desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio.

Los experimentos de desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio, fueron llevados a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, utilizando **33** (1% mol) como precursor



catalítico y una relación DBT:MeMgBr (1:3) en la mayoría los casos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Desulfuración de DBT con **33** (1% mol), utilizando distintos agentes estabilizadores.

Entrada	Estabilizador (equiv)	Tiofeno (equiv)	Grignard (equiv)	Orgánicos detectados (%)
1	<b>38</b> (0.1)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (15%)  (85%)
2	<b>39</b> (5)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (25%)  (75%)
3	<b>40</b> (5)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (70%)  (30%)
4	<b>40</b> (5)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (90%)  (10%)
5	<b>40</b> (2.5)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (17%)  (83%)
6	<b>40</b> (10)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (2%)  (98%)
7	<b>41</b> (5)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (70%)  (30%)
8	<b>41</b> (5)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (90%)  (10%)
9	<b>41</b> (2.5)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (16%)  (84%)
10	<b>41</b> (10)	DBT (1)	MeMgBr (3)	 (100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

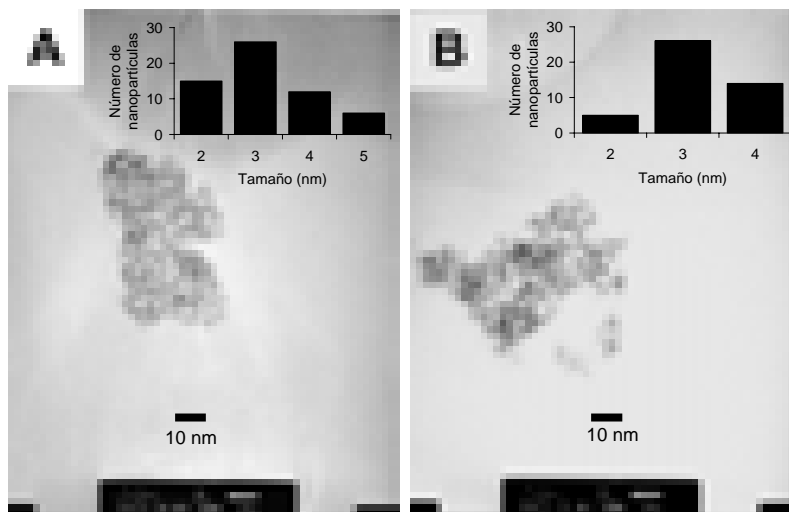
Como se muestra en la Tabla 11, la actividad en las reacciones de desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio se ve disminuida al utilizar los estabilizadores PVP (**38**) y dodecilsulfato de sodio (**39**) (Tabla 11, entradas 1 y 2). Este resultado es atribuido a la presencia de grupos funcionales que son reactivos hacia el ataque nucleofílico del MeMgBr utilizado, lo cual ocasiona una disminución drástica en su capacidad de estabilización. Sin embargo, al utilizar

5 equivalentes de 2-etilhexanoato de sodio (**40**) como estabilizador, se observa un aumento en la actividad catalítica, llegando al 70% de desulfuración al utilizar una relación DBT:MeMgBr de 1:2 (Tabla 11, entrada 3). Al aumentar la relación DBT:Grignard a 1:3 utilizando el mismo estabilizador, se observó un aumento de la actividad catalítica llegando al 90% de desulfuración (Tabla 11, entrada 4). Se llevaron a cabo experimentos variando la concentración del estabilizador, teniendo que al disminuir la concentración del mismo a 2.5 equivalentes se observa una disminución de la actividad catalítica del sistema (Tabla 11, entrada 5). El mismo efecto de disminución de la actividad catalítica se observa al aumentar la concentración de estabilizador a 10 equivalentes (Tabla 11, entrada 6). Los experimentos anteriores indican que la relación de precursor catalítico y estabilizador es fundamental para el desarrollo de los sistemas de desulfuración de DBT, llevando a una pobre estabilización de la nanopartícula al utilizar una concentración baja de estabilizador (2.5 equiv) y al pasivamiento de la misma al utilizar una cantidad excesiva de éste (10 equiv), siendo el uso de 5 equivalentes de estabilizador la cantidad óptima para llevar a cabo los experimentos de desulfuración de DBT.

Al utilizar hexadecilamina (**41**) como estabilizador los resultados fueron muy similares a los obtenidos con **40**. Aumentando la actividad catalítica al 90% de desulfuración al utilizar 5 equivalentes de estabilizador y una relación DBT:MeMgBr de 1:3 (Tabla 11, entrada 8). Además se observó el mismo fenómeno de inhibición al utilizar una menor cantidad de estabilizador (2.5 equiv) y al utilizar una mayor cantidad del mismo (10 equiv), tal como se discutió anteriormente para **40** (Tabla 11, entradas 9 y 10).

Con los experimentos anteriores se demostró que la actividad catalítica mostrada por las nanopartículas de paladio mejora sustancialmente con el uso de estabilizadores. Con el objetivo

de evaluar el efecto de los estabilizadores sobre la forma y tamaño de las nanopartículas generadas en el proceso de desulfuración de DBT, se llevaron a cabo estudios de MET de los precipitados obtenidos en estas reacciones. Estos resultados se muestran a continuación en la Figura 22.

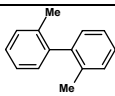
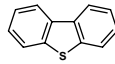
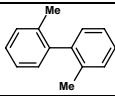
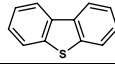
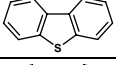
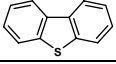


**Figura 22.** Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas a partir de **33** utilizando diferentes agentes estabilizadores: (A) **40**; (B) **41**.

Como se muestra en la Figura 22, hay una disminución del tamaño promedio de las nanopartículas formadas al utilizar los estabilizadores **40** y **41**, pasando de 4 nm sin estabilizador a 3 nm. Esta observación está directamente relacionada con la disminución de las colisiones entre partículas, lo que ocasiona una mejora sustancial del proceso de desulfuración de DBT, tal y como se discutió anteriormente.

De igual manera a lo antes discutido, se llevaron a cabo experimentos de desulfuración de DBT utilizando los precursores catalíticos **34** y **35** (0.1% mol), en presencia de los estabilizadores que mostraron una mejora sustancial en la actividad (**40** y **41**). Estos experimentos se realizaron a reflujo de tolueno, utilizando una relación DBT:MeMgBr de 1:3. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Desulfuración de DBT con **34** y **35** (1% mol), utilizando distintos agentes estabilizadores.

Entrada	Precursor (equiv)	Estabilizador (equiv)	Orgánicos detectados (%)
1	<b>34</b> (1% mol)	<b>40</b> (5)	 (28%)  (72%)
2	<b>34</b> (1% mol)	<b>41</b> (5)	 (20%)  (80%)
3	<b>35</b> (1% mol)	<b>40</b> (5)	 (100%)
4	<b>35</b> (1% mol)	<b>41</b> (5)	 (100%)

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como se muestra en la Tabla 12, al utilizar los estabilizadores **40** y **41** en las reacciones de desulfuración con el precursor catalítico [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**34**), se observa 28% y 20% de desulfuración respectivamente. Este resultado es importante, debido a que sin estabilizadores las reacciones llevadas a cabo con este precursor catalítico no mostraron actividad, demostrando de esta manera que al estabilizar las nanopartículas se obtiene un mejor comportamiento catalítico. Al utilizar el precursor [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>] (**35**) en las reacciones de desulfuración utilizando agentes estabilizadores, no se observó actividad, lo cual es posiblemente debido a la formación de nanopartículas de mayor tamaño, las cuales aún con estabilizador no presentan actividad.

### 5.5.3 Desulfuración catalítica de 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con nanopartículas de paladio.

Al llevar a cabo los experimentos de desulfuración de 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con los precursores de Pd(II) y reactivos de Grignard, utilizando las mismas condiciones de reacción desarrolladas para los sistemas de DBT, no se observó actividad catalítica, aún con el uso de estabilizadores. La nula reactividad presentada por estos sustratos es atribuida al impedimento estérico en las posiciones adyacente al átomo de azufre presentado por estos compuestos.

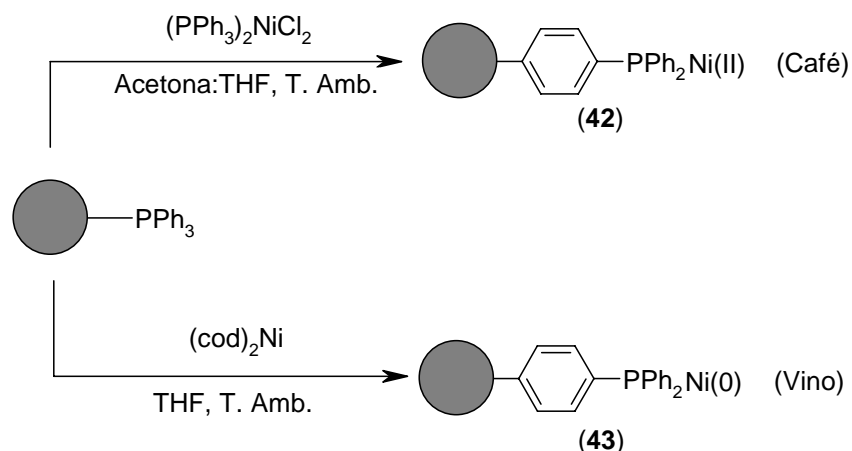
### 5.6 Desulfuración catalítica de dibenzotiofenos con sistemas *heterogeneizados* de níquel.

Una de las principales desventajas que presentan de los procesos catalizados en medio homogéneo es la separación de productos y catalizador, lo cual requiere de costosas operaciones unitarias, tales como destilación, cristalización, sublimación, etc. Para eliminar esta desventaja, se han desarrollado diferentes sistemas en los cuales el catalizador homogéneo se *heterogeniza* por medio de la utilización de diferentes agentes de soporte, entre los que destacan los polímeros con terminaciones que puedan fácilmente coordinarse a diferentes centros metálicos como son: fosfinas, aminas o alquenos;<sup>58</sup> los cuales además de permitir la separación del centro metálico del seno de la reacción, permiten el reciclaje del catalizador, teniéndose en algunos casos que la actividad catalítica se mantiene sin variaciones significativas a lo largo de los diferentes ciclos de reciclaje.

Al llevar a cabo la *heterogeneización* de un catalizador homogéneo, comúnmente la actividad y selectividad presentada por en condiciones homogéneas se mantienen sin cambio, generando de esta manera sistemas de reacción eficientes, con la ventaja de la fácil separación. En este rubro, sólo se conoce un caso reportado de la utilización de sistemas *heterogeneizados* utilizados en la reacción de desulfuración de benzotiofeno.<sup>59</sup> Para lo cual se utilizó un compuesto de Rh soportado sobre poliestireno con terminales trialquil-fosfina, presentando actividades muy bajas, cercanas al 50%, formando mayoritariamente el producto de hidrogenólisis 2-etil-tiofenol y una pequeña cantidad del producto de HDS: etilbenceno.

Debido a la poca información disponible referente al uso de sistemas *heterogeneizados* en procesos de desulfuración, se decidió probar este tipo en las reacciones de desulfuración de DBT con reactivos de Grignard. Para lo cual coordinó el centro metálico de Ni en diferentes estados de

oxidación sobre una resina de poliestireno con terminales de  $\text{PPh}_3$ , siguiendo la metodología mostrada en el Esquema 50. El contenido de Ni se determinó por medio de absorción atómica, resultando en 2.61% en el catalizador **42** y 3.67% en **43**.

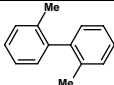
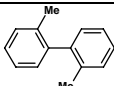
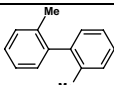
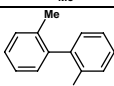


**Esquema 50.** Obtención de catalizadores *heterogeneizados* de Ni.

### 5.6.1 Desulfuración catalítica de DBT con sistemas *heterogeneizados* de níquel.

Antes de llevar a cabo las reacciones de desulfuración catalítica de DBT con los catalizadores soportados de Ni, se probó la actividad de los precursores catalíticos  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**44**) y  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$  (**45**), para evaluar si estas reacciones procedían de una manera satisfactoria al utilizar fosfinas arílicas con características donadoras  $\sigma$ /aceptoras  $\pi$ . Estas reacciones se llevaron a cabo en las condiciones de óptimas encontradas para la desulfuración de DBT con los precursores conteniendo fosfinas alquílicas como ligantes, es decir, 1% mol de precursor catalítico en reflujo de tolueno y una relación DBT:MeMgBr (1:2). Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Desulfuración catalítica de DBT utilizando precursores con fosfinas arílicas.

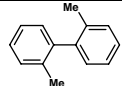
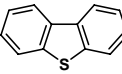
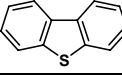
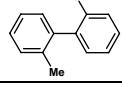
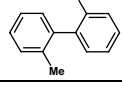
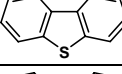
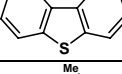
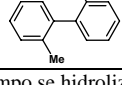
Entrada	Estabilizador (equiv)	Tiofeno (equiv)	Grignard (equiv)	Orgánicos detectados (%)
1	<b>44</b> (1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
2	<b>44</b> (0.1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
3	<b>45</b> (1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
4	<b>44</b> (0.1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)

<sup>3</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Como se muestra en la Tabla 13, no se observó ningún cambio sustancial en las reacciones de desulfuración de DBT utilizando los precursores **44** y **45**, los cuales contienen fosfinas arílicas, por lo que se decidió proceder con los experimentos en condiciones heterogeneizadas. Los experimentos de desulfuración utilizando los catalizadores soportados se llevaron a cabo utilizando 1% mol de catalizador en reflujo de tolueno y una relación DBT:Grignard de 1:2 en la mayoría de los casos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Como puede observarse en la Tabla 14, ambos catalizadores *heterogeneizados* (**42** y **43**) muestran una alta actividad hacia la desulfuración de DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo, logrando el 100% de desulfuración incluso en los sistemas con sólo 0.1% mol de catalizador. Sin embargo, al aumentar el tamaño del Grignard utilizando EtMgBr e *i*PrMgCl, la actividad se ve inhibida totalmente por el impedimento estérico que presentan estos nucleófilos.

**Tabla 14.** Desulfuración catalítica de DBT con catalizadores *heterogeneizados* de níquel.

Entrada	Catalizador	Tiofeno (equiv)	Grignard (equiv)	Orgánicos detectados (%)
1	<b>42</b> (1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
2	<b>42</b> (1% mol)	DBT (1)	EtMgBr (2)	 (100%)
3	<b>42</b> (1% mol)	DBT (1)	<sup>i</sup> PrMgCl (2)	 (100%)
4	<b>42</b> (0.1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
5	<b>43</b> (1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)
6	<b>43</b> (1% mol)	DBT (1)	EtMgBr (2)	 (100%)
7	<b>43</b> (1% mol)	DBT (1)	<sup>i</sup> PrMgCl (2)	 (100%)
8	<b>43</b> (0.1% mol)	DBT (1)	MeMgBr (2)	 (100%)

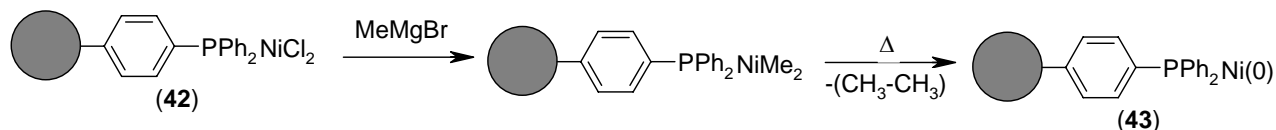
<sup>3</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en reflujo de tolueno durante 5 días, al término de este tiempo se hidrolizaron con HCl (10% v/v) y se extrajeron (3X5mL) con CHCl<sub>2</sub>. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Al llevar a cabo los experimentos de desulfuración de DBT utilizando los compuestos soportados **42** y **43** en diferentes disolventes, se obtuvo que en THF la reacción se inhibe totalmente, tal y como se discutió anteriormente para los sistemas homogéneos con Ni y Pt, y para los heterogéneos de Pd, en este caso como en los ya discutidos, la baja actividad presentada por los sistemas en THF se atribuye a la de-coordinación del fragmento azufrado por la acción del disolvente. Sin embargo, al utilizar disolventes con una temperatura de ebullición mayor, como es el caso de *o*-xileno (p.eb. 140 °C) y mesitileno (p.eb. 160 °C), no se observó cambio en la actividad de los sistemas *heterogeneizados*. Esto es atribuido a que en este tipo de sistemas un aumento en la temperatura implica un aumento en la transferencia de masa del mismo. Estos resultados son muy importantes, ya que como se esperaba, los sistemas soportados son más robustos que los homogéneos. Además, se puede observar que la reactividad presentada por los



dos catalizadores soportados es muy similar, a pesar de contener el centro metálico en diferente estado de oxidación.

Como se mostró anteriormente, no existe diferencia en la reactividad de los dos catalizadores utilizados (**42** y **43**). Esto es debido a que el catalizador **42** puede generar en el seno de la reacción el compuesto **43**, por medio de su reacción con el reactivo de Grignard presente. Por lo cual ambos catalizadores presentan el mismo comportamiento químico en las reacciones de desulfuración. Este tipo de reactividad fue propuesta en los catalizadores homogéneos de Ni(II) y ha sido ampliamente estudiada por el grupo de Pörschke.<sup>48</sup> La posible transformación de **42** en **43** se representa a continuación en el Esquema 51.

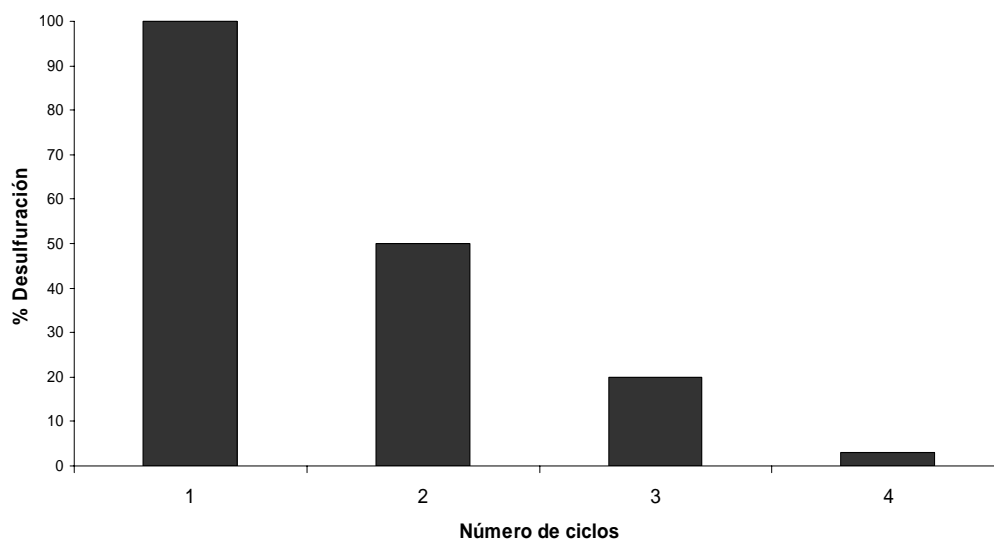


**Esquema 51.** Reactividad de **42** frente a reactivos de Grignard.

### 5.6.2 Experimentos de reciclaje utilizando catalizadores *heterogeneizados* de níquel.

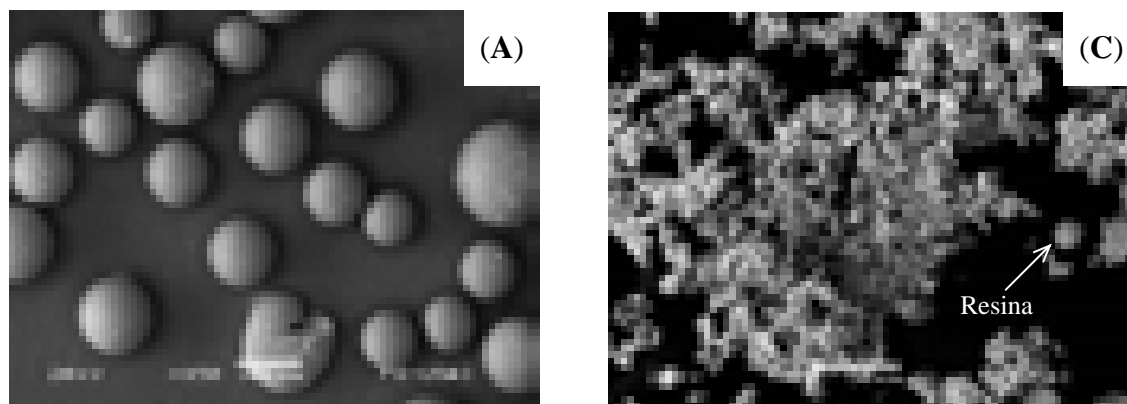
Una vez que se comprobó que los sistemas soportados de Ni presentan actividad hacia la desulfuración de DBT, se llevaron a cabo experimentos de reciclaje, con el objetivo de reutilizar el catalizador *n* número de veces. Estas reacciones se llevaron a cabo utilizando 0.1% mol de catalizador reflujo de tolueno, con un tiempo de reacción de 5 días para cada una de los ciclos. Al término de cada ciclo, se detuvo el calentamiento y se filtró con cánula el sobrenadante, dejando en el matraz el precipitado formado (MgBr<sub>2</sub> y MgS) y el catalizador. Posteriormente se realizaron

tres lavados con 5 mL de tolueno cada uno y se volvió cargar la reacción con 1000 equivalentes de DBT y 2000 equivalentes de MeMgBr disueltos en tolueno, poniendo a refluir de nueva cuenta la reacción. Los resultados de los experimentos de reciclaje realizados para la desulfuración de DBT con **42** (0.1% mol) y MeMgBr se muestran en la Figura 23.



**Figura 23.** Experimentos de reciclaje en la desulfuración de DBT con el catalizador heterogeneizado de Ni(II) **42**.

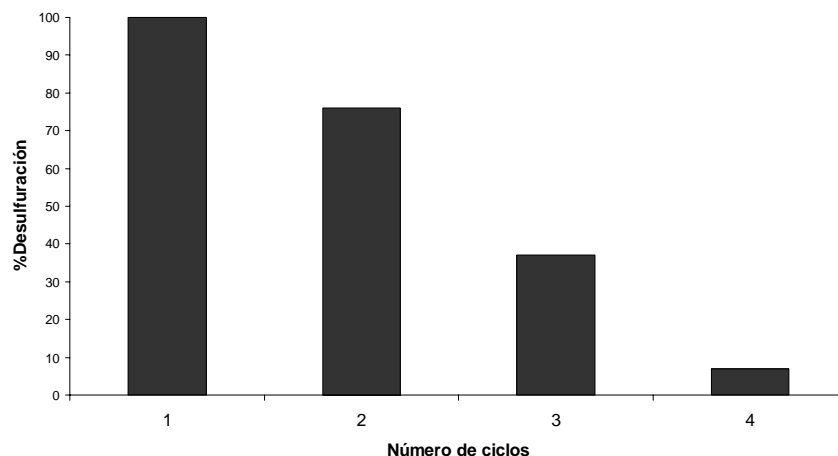
Como puede observarse en la figura anterior, el catalizador va perdiendo actividad conforme aumentan los ciclos de reciclaje, pasando del 100% de actividad en el primer ciclo a 50% en el segundo, 23% en el tercero y finalmente obteniendo solo el 3% en el cuarto ciclo. Con el objetivo de observar si existían cambios sustanciales en la estructura del catalizador y que esta fuera la causa de la disminución de la actividad catalítica, se llevaron a cabo estudios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del catalizador *heterogeneizado* antes y después del proceso de desulfuración, los resultados son presentados en la Figura 24.



**Figura 24.** Micrografías obtenidas por MEB de **42** antes (A) y después (B) del proceso de desulfuración.

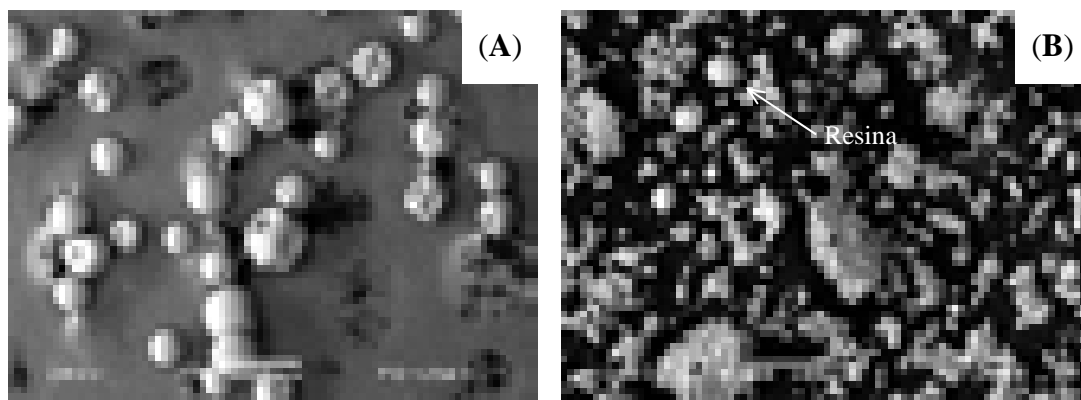
En la Figura 24 se puede observar la disminución del tamaño del catalizador **42** después del proceso de desulfuración, pasando de un tamaño de entre 100-70  $\mu\text{m}$  a menos de 20  $\mu\text{m}$ . La disminución en el tamaño del catalizador ha sido atribuida a la solubilización o degradación del poliestireno por parte del disolvente utilizado, permitiendo de esta manera la pérdida del níquel unido a la matriz polimérica, lo cual deriva en la pérdida de la actividad catalítica conforme avanza el número de ciclos. De la misma manera a lo discutido anteriormente, se llevaron a cabo los experimentos de reciclaje utilizando el catalizador de Ni(0) **43** (0.1% mol). Los resultados se muestran a continuación en la Figura 25.

Como se observa en la Figura 25, el comportamiento del compuesto **43** hacia la desulfuración de DBT es muy parecido al presentado por el compuesto **42** (Figura 36), sólo que en este caso la pérdida de la actividad es menos drástica en los tres primeros ciclos catalíticos, posiblemente asociado al mayor contenido de metal en el catalizador.



**Figura 25.** Experimentos de reciclaje en la desulfuración de DBT con el catalizador heterogeneizado de Ni(0) **43**.

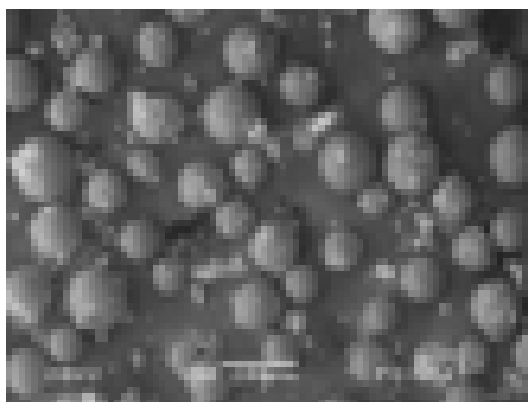
Con el fin de observar si el mismo proceso de solubilización de la matriz polimérica se estaba llevando a cabo en el caso de las reacciones catalizadas con **43**, se realizaron estudios por medio de MEB para analizar los cambios estructurales en el catalizador. Los resultados se presentan a continuación en la Figura 26.



**Figura 26.** Micrografías obtenidas por MEB de **43** antes (A) y después (B) del proceso de desulfuración.

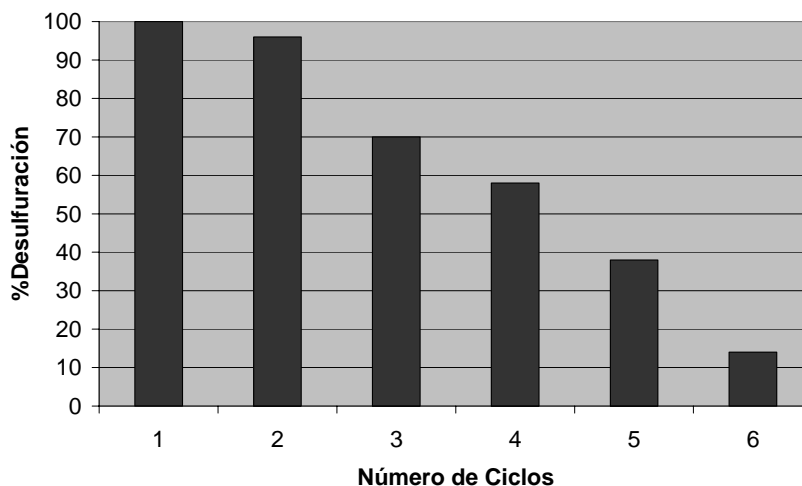
Como se observa en la Figura 26, el catalizador de Ni(0) **43**, presenta de nueva cuenta una clara disminución en el tamaño una vez que el proceso de desulfuración ha terminado. Lo cual ocasiona la pérdida de actividad, debido a la solubilización de la matriz polimérica por parte del disolvente.

Para corroborar la solubilización de la resina en el disolvente utilizado, se realizó un blanco, en el cual la resina polimérica sin contenido metálico se puso a refluir durante 5 días en tolueno, posteriormente esta muestra fue analizada por MEB, observándose la disminución del tamaño promedio de las partículas, además de la formación de hojuelas debidas a la solubilización o posible pérdida de capas del polímero. Este resultado se presenta en la Figura 27.



**Figura 27.** Resina de poliestireno después de 5 días de ebullición en tolueno.

Con el objetivo de evaluar el efecto de aumentar la temperatura de ebullición del disolvente en el proceso de reciclaje utilizando el catalizador **43**, las reacciones de desulfuración se llevaron a cabo en reflujo de mesitileno (160 °C). Los resultados se muestran a continuación en la Figura 28.



**Figura 28.** Experimentos de reciclaje en la desulfuración de DBT con el catalizador heterogeneizado de Ni(0) **43** en reflujo de mesitileno.

En la Figura 28 se puede observar un incremento importante en la actividad presentada por el catalizador **43** al incrementar la temperatura de la reacción a 160 °C, lo cual es atribuido a un incremento en el proceso de transferencia de masa a mayor temperatura, llegando de esta manera hasta 6 ciclos de reciclaje y manteniendo la actividad por encima del 50% de desulfuración en los primeros 4 ciclos.

### 5.6.3 Desulfuración catalítica de 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con sistemas *heterogeneizados* de níquel.

Las reacciones de desulfuración de los análogos impedidos del DBT: 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando los catalizadores *heterogeneizados* de níquel y reactivos de Grignard no resultó en la obtención de sistemas activos.

## 6. Conclusiones

## 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se han desarrollado sistemas catalíticos eficientes para la desulfuración de DBT utilizando compuestos de níquel, paladio y platino. Así como también se han desarrollado sistemas para la desulfuración de los análogos más impedidos 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de níquel.

Por otro lado, se encontró que la desulfuración de DBT con los compuestos de níquel estudiados muestra una gran actividad, siendo susceptible a factores estéricos y a cambios en la temperatura de reacción; mientras que la desulfuración de 4-MeDBT y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT usando los mismos compuestos es extremadamente susceptible a factores estéricos, por lo que las mejores condiciones de reacción fueron aquellas que presentaron el menor impedimento estérico, tanto en los sustratos como en el precursor catalítico y el nucleófilo utilizado.

También se demostró que los mejores nucleófilos para desarrollar los sistemas de desulfuración estudiados, son los reactivos de Grignard, y que en el caso de utilizar reactivos de Grignard que pueden llevar a cabo  $\beta$ -eliminación, se observa la formación de bifenilos no sustituidos, los cuales son productos del acoplamiento del hidruro generado en el centro metálico.

Al utilizar disolventes coordinantes en la desulfuración de DBT, como el THF, se observa la formación de tioles en una proporción significativa, debido a la de-coordinación del fragmento azufrado causada por el disolvente.



En los procesos de desulfuración estudiados, la reactividad de los compuestos de níquel es mayor a la presentada por sus análogos de platino, debido a que en estos últimos la energía del enlace Pt-C es más alta, lo que ocasiona que los intermediarios se estabilicen y no permitan el avance de la reacción, lo cual queda demostrado en la baja actividad mostrada por los sistemas de platino.

En cuanto al mecanismo propuesto para las reacciones de desulfuración, se fortalece la propuesta de la participación de compuestos tipo tiametalociclo como intermediarios importantes en los procesos de desulfuración. También se propone que la formación de compuestos que contienen el fragmento bifenil-2-tiol unido al centro metálico en bajo estado de oxidación, conduce a la obtención de productos libres de azufre en presencia de nucleófilos.

El desarrollo de los sistemas de desulfuración con compuestos de paladio generó sistemas eficientes para la desulfuración de DBT, los cuales son catalizados por nanopartículas. Estos sistemas demostraron una mejor actividad al utilizarse estabilizadores de nanopartículas, los cuales disminuyeron de manera significativa el tamaño de las partículas generadas.

Se desarrollaron sistemas heterogeneizados eficientes para la desulfuración de DBT, utilizando compuestos de níquel soportados sobre trifenilfosfina enlazada a poliestireno, los cuales demostraron una buena capacidad en el reciclaje del catalizador, logrando reutilizarlo hasta por 6 ciclos.

Los sistemas de desulfuración presentados en este trabajo contribuyen de una manera importante al entendimiento del proceso de ruptura del enlace C-S presente en sustratos dibenzotiofénicos, habiéndose realizado un estudio profundo de las condiciones de reacción, así como del mecanismo involucrado en las mismas; además de haberse desarrollado el primer sistema de desulfuración catalítica homogénea para uno de los sustratos menos reactivos en el tema: 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.

# **7. Parte experimental**

---

---

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1 Condiciones generales.

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo utilizando técnicas Schlenk y caja de guantes (MBraun, a <1 ppm de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>) bajo atmósfera de argón (PRAXAIR 99.998). El THF, benceno y hexano (J. T. Baker) fueron secados y destilados de disoluciones púrpuras de sodio/benzofenona. El tolueno, *o*-xileno y mesitileno fueron secados y destilados de sodio. La acetona fue secada y destilada de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El etanol fue secado y destilado de magnesio. La decalina fue secada y destilada de CaH<sub>2</sub>. Los disolventes deuterados fueron adquiridos en Cambridge Isotope Laboratories y almacenados en malla molecular de 3Å en la caja de guantes. Las difosfinas dippe y dtbpe fueron preparadas de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura. La difosfina dcype fue adquirida en Strem. Las fosfinas PET<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> y dppe fueron adquiridas en Aldrich. Los sustratos DBT (98%), 4-MeDBT (98%) y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (98%) fueron adquiridos en Aldrich, secados a vacío durante 6 horas, almacenados en la caja de guantes y usados sin ninguna purificación. Los nucleófilos MeMgBr (3.0 M en éter etílico), EtMgBr (1.0 M en THF), <sup>i</sup>PrMgCl (2.0 M en THF), MeLi (1.6 M en éter etílico), Et<sub>2</sub>Zn, AlMe<sub>3</sub> (2.0 M en tolueno), MAO (10% tolueno) y BuLi (1.6 M en éter etílico) fueron adquiridos en Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo. La PPh<sub>3</sub> enlazada a poliestireno (polímero cruzado con 2% de divinilbenceno; malla de 200-400; 1.6 mmol PPh<sub>3</sub>/g resina) fue adquirida en Aldrich, secada a vacío durante 6 horas, almacenada en la caja de guantes y utilizada sin ninguna purificación. El bifenil-2-tiol fue obtenido de John C. DiCesare del Departamento de Química de la Universidad de Tulsa y usado sin ninguna purificación adicional. El 2-bromobifenilo fue adquirido en Aldrich y usado sin ninguna purificación. Los compuestos tipo pinza **9** y **10** fueron

donados por el Dr. David Morales Morales (Instituto de Química, UNAM). El compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) fue preparado a partir de [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] (**4**) y LiHBEt<sub>3</sub> tal como se encuentra reportado en la literatura;<sup>34c</sup> los compuestos [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**2**), [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**3**) y [(dippe)Pt( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> fueron preparados siguiendo el mismo procedimiento. Los compuestos [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] (**4**), [Ni(dcype)Cl<sub>2</sub>] (**5**), [Ni(dtbpe)Cl<sub>2</sub>] (**6**), [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**7**), [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**44**) y [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] (**45**), fueron preparados a partir de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y la fosfina correspondiente tal como se encuentra reportado en la literatura.<sup>60</sup> Los compuestos [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**8**),<sup>61</sup> [Pt(dippe)Cl<sub>2</sub>] (**12**),<sup>62</sup> [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**13**),<sup>63</sup> [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,S-DBT)] (**14**),<sup>34c</sup> [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**15**),<sup>34c</sup> [Ni(dippe)Me<sub>2</sub>] (**17**),<sup>49</sup> [Ni(dippe)(Me)Cl] (**18**),<sup>49</sup> [Pt(cod)Me<sub>2</sub>] (**24**),<sup>64</sup> [Pt(cod)(Me)Cl] (**25**) y [Pt(dippe)(Me)Cl] (**26**) fueron preparados de acuerdo al procedimiento reportado. Los compuestos de paladio [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**33**), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**34**), [Pd(dippe)Cl<sub>2</sub>] (**35**) y [Pd(dppe)Cl<sub>2</sub>] (**36**) fueron preparados a partir de [Pd(cod)Cl<sub>2</sub>] y la fosfina correspondiente tal como se encuentra reportado en la literatura.<sup>65</sup> Los compuestos *cis*- y *trans*-[Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] (**37**) fueron preparados a partir de [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**33**) y un exceso de MeMgBr tal como se ha reportado.<sup>66</sup> Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a temperatura ambiente fueron obtenidos en los siguientes equipos: Varian Unity de 300 MHz y Bruker Avance400 de 400MHz en THF-*d*<sub>8</sub>, tolueno-*d*<sub>8</sub> o benceno-*d*<sub>6</sub>. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de <sup>1</sup>H están referidos a la señal de resonancia del protón residual presente en el disolvente deuterado. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} están referidos a la señal del disolvente utilizado. Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se encuentran referidos con respecto al H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> el cual se utilizó como referencia externa. Los experimentos de RMN-TV de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se llevaron a cabo en los siguientes equipos Bruker Avance400 de 400 MHz y Varian Unity de 400MHz. Todos los experimentos de RMN fueron llevados a cabo en tubos con válvula de Young (0.38 cm) WILMAD. Las determinaciones

de difracción de rayos-X de los complejos **20**, **21**, **28** y **31** fueron realizadas en un difractorómetro Bruker SMART APEX II CDD con radiación monocromática de MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å), para lo cual los cristales fueron montados sobre una fibra de vidrio y colocados bajo una corriente de vapor frío de N<sub>2</sub>. Los análisis por medio de difracción de rayos-X de polvos se realizaron en un difractorómetro Siemens D5000 con una radiación monocromática de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un equipo Varian Saturn 3 empleando una columna capilar de 30 m DB-5MS. Las micrografías de MET de las nanopartículas de paladio fueron obtenidas en un microscopio electrónico Jeol-2010 a 200 kV. Las micrografías de MEB de las resinas poliméricas fueron obtenidas en un microscopio Jeol JSM 5900 LV. Los análisis de espectroscopia de absorción atómica de las resinas poliméricas fueron realizadas en un equipo Varian Spectra AA220. Las determinaciones de masas del compuesto **31** fueron realizadas en un equipo Jeol SX-102 A.

## 7.2 Preparación de compuestos.

### 7.2.1 Preparación de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Br)] (**19**).

A una disolución de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (30 mg, 4.658E-5 mol) en THF-*d*<sub>8</sub>, se le adicionaron 2 equivalentes de 2-bromobifenilo (21.7 mg, 9.317E-5 mol) a temperatura ambiente. Inmediatamente se observó el desprendimiento de H<sub>2</sub> y el cambio de color de la disolución a café amarillento. Por medio de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H se pudo corroborar la formación cuantitativa de **19**. El compuesto **19** descompone en disolución aún a baja temperatura para generar en THF [Ni(dippe)Br<sub>2</sub>] y en benceno [Ni(dippe)( $\mu$ -Br)]<sub>2</sub> (**20**) y se tiene que usar tan pronto como se prepara. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  1.102-1.276 (m, 24H, CH<sub>3</sub> del grupo isopropilo), 1.901-2.053 (m, 4H, CH<sub>2</sub> de dippe), 2.313-2.540 (m, 4H, CH del grupo isopropilo), 6.745 (br, 1H),

6.762 (br, 1H), 7.003 (d,  $^2J_{(H-H)}=5.6$  Hz, 1H), 7.203 (m, 2H), 7.654 (d,  $^2J_{(H-H)}=7.6$  Hz, 1H), 7.903 (br, 1H), 8.391 (d,  $^2J_{(H-H)}=6.4$  Hz, 2H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  69.76 (d,  $^2J_{(P-P)}=21.7$  Hz), 70.78 (d,  $^2J_{(P-P)}=21.7$  Hz).

### 7.2.2 Preparación de *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Cl)] (21).

Primeramente se preparó el 2-bifenil-litio, para lo cual a una disolución de 2-bromobifenilo (0.0636 g, 2.732E-4 mol) en THF a -30°C se le adicionó 1 equivalente de BuLi (0.17 mL, 1.6 M) gota a gota y se dejó reaccionar durante 15 minutos a esta temperatura. Posteriormente, la disolución de 2-bifenil-litio se adicionó lentamente al *trans*-[Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7) (0.1 g, 2.732E-4 mol) disuelto en THF a -30°C. El color de la disolución cambió de rojo a naranja fuerte. La reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó agitando durante una hora a esta temperatura. El THF se removió a vacío para dar un sólido naranja fuerte, el cual fue disuelto en benceno y pasado a través de una columna de alúmina neutra para remover las sales formadas. El benceno se removió a vacío para dar lugar a un sólido naranja. Para la obtención de cristales aptos para difracción de monocristal, se dejó durante algunos días una disolución saturada de este compuesto en benceno. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.865 (q,  $^2J_{(H-H)}=7.5$  Hz, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.326 (m, 12H CH<sub>2</sub>), 6.936 (m, 2H), 7.207 (t,  $^2J_{(H-H)}=7.2$  Hz, 2H), 7.451 (t,  $^2J_{(H-H)}=7.0$  Hz, 2H), 7.730 (m, 1H), 9.075 (d,  $^2J_{(H-H)}=8.1$  Hz, 2H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  4.93.

### 7.2.3 Preparación de *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] (22).

El compuesto *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Cl)] (21) (0.020 g, 4.136E-5 mol) se disolvió en benceno y se adicionaron 1.5 equivalentes de MeMgBr (0.020 mL, 6.204E-5 mol) a temperatura ambiente. La reacción se dejó agitando durante 12 horas y posteriormente se pasó a

través de una columna de alúmina neutra. El disolvente se evaporó a vacío para dar lugar a un sólido amarillo. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -0.663 (t,  $^3J_{\text{P-H}}=8.7$  Hz, 3H, Me-Ni), 0.802 (q,  $^2J_{\text{H-H}}=7.5$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$  fosfina), 1.218 (m, 12H,  $\text{CH}_2$  fosfina), 7.097 (m, 2H), 7.200 (d,  $^2J_{\text{H-H}}=7.2$  Hz, 1H), 7.378 (t,  $^2J_{\text{H-H}}=7.6$  Hz, 2H), 7.614 (m, 1H), 7.826 (m, 1H), 8.809 (d,  $^2J_{\text{H-H}}=8.1$  Hz, 2H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  12.77.

#### 7.2.4 Preparación de [(dippe)Pt( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Me)] (23).

Primeramente se preparó el 2-bifenil-litio utilizando TMEDA como aditivo, para lo cual a una disolución de 2-bromobifenilo (0.010 g, 4.334E-5 mol) en THF a  $-30^\circ\text{C}$  se le adicionaron 1.2 equivalentes de TMEDA (0.0065 mL, 5.2E-5 mol) y 1.2 equivalentes de BuLi (0.032 mL, 1.6 M) gota a gota y se dejó reaccionar durante 15 minutos a esta temperatura. Posteriormente, a una suspensión de [Pt(dippe)(Me)Cl] (**26**) (0.022 g, 4.334E-5 mol) en THF a  $-30^\circ\text{C}$  se le adicionó el 2-bifenil-litio preparado gota a gota, observando la formación inmediata de una disolución amarillenta. La disolución fue pasada a través de una columna de alúmina neutra y el disolvente evaporado para dar un sólido amarillo paja. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  0.490 (t con satélites de Pt,  $^2J_{\text{Pt-H}}=68.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}}=6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ -Pt), 1.109 (m, 24 H,  $\text{CH}_3$  fosfina), 1.502 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  fosfina), 2.375 (m, 4H, CH fosfina), 6.750 (m,  $^2J_{\text{H-H}}=7.0$  Hz, 2H), 6.944 (dd,  $^2J_{\text{H-H}}=12.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}}=4.8$  Hz, 2H), 7.006 (t,  $^2J_{\text{H-H}}=7.6$  Hz, 1H), 7.269 (br, 1H), 7.714 (d,  $^2J_{\text{H-H}}=7.2$  Hz, 2H), 7.871 (d,  $^2J_{\text{H-H}}=5.6$ , 1H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  65.86 (d con satélites de Pt,  $^2J_{\text{P-P}}=3.4$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}}=1874.9$  Hz), 66.83 (d con satélites de Pt,  $^2J_{\text{P-P}}=3.4$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}}=1644.9$  Hz).



### 7.2.5 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) con 1 equivalente de bifenil-2-tiol a temperatura ambiente. Preparación de [(dippe)Ni( $\mu$ -S)] (**27**).

A una disolución de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.020 g, 3.105E-5 mol) en THF-*d*<sub>8</sub> se le adicionó 1 equivalente de bifenil-2-tiol (0.0057 g, 3.105E-5 mol) a temperatura ambiente. Los gases liberados fueron venteados durante 5 minutos y la muestra puesta en un tubo de resonancia con válvula J young. Se observó un cambio de coloración de vino a café oscuro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -20°C):  $\delta$  1.016-1.250 (m, 48H, CH<sub>3</sub> del grupo isopropilo), 1.466 (br, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> de dippe), 1.637 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> of dippe), 2.097 (br, 4H, CH del grupo isopropilo), 2.184 (m, 4H, CH del grupo isopropilo). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -20°C):  $\delta$  71.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>(P-P)</sub>=23.0 Hz), 75.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>(P-P)</sub>=23.0 Hz).

### 7.2.6 Reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) con 1 equivalente de bifenil-2-tiol a baja temperatura. Preparación de [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -S-bifenil-2-tiolato)] (**28**).

El compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.050g, 0.077 mmol) fue disuelto en THF-*d*<sub>8</sub> y puesto en un tubo de RMN, el cual fue cubierto con una septa y enfriado a -78 °C en un baño de hielo seco/acetona durante 10 minutos, después se adicionó lentamente una disolución de bifenil-2-tiol (0.0143 g, 0.077 mmol) en THF-*d*<sub>8</sub> mientras el tubo estaba en el baño frío. El color de la disolución cambio de vino a verde. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se realizaron inmediatamente a -80°C, de lo contrario el compuesto **28** descompone. Los cristales de este compuesto fueron obtenidos al llevar a cabo la reacción a -30°C y colocándola inmediatamente en el refrigerador a la misma temperatura, después de 3 días se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos-X. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -80°C):  $\delta$  -15.865 (q, <sup>2</sup>J<sub>(P-H)</sub>=17.2 Hz, 1H, Ni-H), 0.870-1.236 (br, 48H, CH<sub>3</sub> del grupo isopropilo), 1.471 (br, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> de dippe), 1.922 (m, 8H, CH del grupo isopropilo), 6.778 (bs, 1H), 6.851 (bs, 1H), 7.203 (d, <sup>2</sup>J<sub>(H-H)</sub>=6.0 Hz, 2H),

7.283 (m, 2H), 7.722 (d,  $^2J_{(H-H)}=6.0$  Hz, 2H), 7.931 (bs, 1H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ , -80°C):  $\delta$  68.66 (bs).

### 7.2.7 Reacción de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) con 4 equivalentes de bifenil-2-tiol a temperatura ambiente. Preparación de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-S-bifenil-2-tiolato})]$ (**31**).

A una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**1**) (0.050 g, 0.077 mmol) en THF- $d_8$  se le adicionaron equivalentes de bifenil-2-tiol (0.0572 g, 0.310 mmol) a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió inmediatamente de vino a rojo, observándose la formación de un precipitado rojo. Los gases producidos fueron venteados durante 5 minutos. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  1.180-1.115 (m, 24H, CH<sub>3</sub> del grupo isopropilo), 1.616 (d,  $^2J_{(P-H)}=11.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> de dippe), 2.271 (m,  $^2J_{(P-H)}=7.2$  Hz, 4H, CH del grupo isopropilo), 6.711 (m, 1H), 6.804 (d,  $^2J_{(H-H)}=3.6$  Hz, 2H), 7.068 (t,  $^2J_{(H-H)}=7.0$  Hz, 1H), 7.142 (t,  $^2J_{(H-H)}=7.4$  Hz, 2H), 7.225 (d,  $^2J_{(H-H)}=7.2$  Hz, 2H), 7.875 (d,  $^2J_{(H-H)}=7.6$  Hz, 1H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  78.39 (s).

### 7.2.8 Preparación independiente de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-S-bifenil-2-tiolato})_2]$ (**31**).

A una disolución de bifenil-2-tiol (0.0286 g, 0.154 mmol) en THF a -78°C se le adicionó lentamente una disolución de BuLi (1.6M, 0.115 mL), la reacción se agitó durante 5 minutos a la misma temperatura. Posteriormente se adicionó una suspensión de  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Cl}_2]$  (**4**) (0.030 g, 0.0766 mmol) y la reacción se llevó a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió de naranja a rojo después de 15 minutos. La reacción fue agitada durante 30 minutos a temperatura ambiente y pasada a través de una columna de alúmina neutra. El disolvente fue removido a vacío para dar un sólido color rojo brillante. El sólido fue disuelto en la mínima cantidad de THF para

producir cristales aptos para difracción de rayos-X. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  1.180-1.115 (m, 24H,  $\text{CH}_3$  del grupo isopropilo), 1.616 (d,  $^2J_{\text{(P-H)}}=11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  de dippe), 2.271 (m,  $^2J_{\text{(P-H)}}=7.2$  Hz, 4H, CH del grupo isopropilo), 6.711 (m, 1H), 6.804 (d,  $^2J_{\text{(H-H)}}=3.6$  Hz, 2H), 7.068 (t,  $^2J_{\text{(H-H)}}=7.0$  Hz, 1H), 7.142 (t,  $^2J_{\text{(H-H)}}=7.4$  Hz, 2H), 7.225 (d,  $^2J_{\text{(H-H)}}=7.2$  Hz, 2H), 7.875 (d,  $^2J_{\text{(H-H)}}=7.6$  Hz, 1H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  78.39 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, THF- $d_8$ , 25°C) 145.82 (s), 145.61 (s), 145.28 (s), 138.40 (s), 131.40 (s), 129.48 (s), 127.54 (s), 126.20 (s), 126.03 (s), 122.69 (s), 26.79 (t,  $^1J_{\text{(P-C)}}=13\text{Hz}$ ), 20.31 (s), 18.97 (s). m/z: 690 m/z.

### 7.2.9 Preparación del catalizador soportado de Ni(II) (42).

El compuesto  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$  (**44**) (0.26 g, 4E-4mol) se disolvió con 10 mL de una mezcla acetona:EtOH (2:1) dando lugar a una disolución verde. Posteriormente se adicionaron 4 equivalentes de la resina con terminales  $\text{PPh}_3$  (1g, 1.6E-3 mol), agitando vigorosamente durante 4 horas, durante este tiempo la resina adquirió una coloración café y la disolución un color verde muy tenue. La resina se lavó 5 veces con 5 mL de la mezcla acetona:EtOH (2:1) y se secó a vacío durante 5 horas. El contenido de níquel (2.61 %) se determinó por medio de espectroscopia de absorción atómica digiriendo la muestra en un horno de microondas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ .

### 7.2.10 Preparación del catalizador soportado de Ni(0) (43).

El compuesto  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (0.1 g, 4E-4mol) se disolvió con 10 mL de THF seco, dando lugar a una disolución amarilla. Posteriormente se adicionaron 4 equivalentes de la resina con terminales  $\text{PPh}_3$  (1g, 1.6E-3 mol), agitando vigorosamente durante 4 horas, durante este tiempo la resina adquirió una coloración vino y el color de la disolución casi desaparece por completo. La resina se lavó 5 veces con 5 mL de la THF y se secó a vacío durante 5 horas. El contenido de

níquel (3.87 %) se determinó por medio de espectroscopia de absorción atómica digiriendo la muestra en un horno de microondas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>.

### 7.3 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofenos.

#### 7.3.1 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de Ni.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de Ni: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.010 g, 1.552E-5 mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el DBT (0.2861 g, 1.552E-3 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (1.03 mL, 3.0 M), dejando agitar durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose el desprendimiento inmediato de H<sub>2</sub>S (*cuidado gas tóxico!*) y se hicieron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

El mismo procedimiento fue llevado a cabo al utilizar los distintos agentes nucleofílicos: MeLi, Et<sub>2</sub>Zn AlMe<sub>3</sub> y MAO. En el caso de EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl se utilizaron 4.656E-3 moles de reactivo de Grignard en la mayoría de los experimentos.

#### 7.3.2 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de Ni.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de Ni: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.010 g, 1.552E-5 mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el 4-

MeDBT (0.3077 g, 1.552E-3 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (1.03 mL, 3.0 M), dejando agitar durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose el desprendimiento inmediato de H<sub>2</sub>S (*cuidado gas tóxico!*) y se hicieron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

### 7.3.3 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de Ni.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de Ni: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.010 g, 1.552E-5 mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (0.1647 g, 7.760E-4 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (0.52 mL, 3.0 M), dejando agitar durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose el desprendimiento inmediato de H<sub>2</sub>S (*cuidado gas tóxico!*) y se hicieron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

En los experimentos con EtMgBr e <sup>i</sup>PrMgCl se utilizaron 4.656E-3 moles de reactivo de Grignard en la mayoría de los experimentos.

### **7.3.4 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con compuestos de Pt.**

La metodología utilizada en estas reacciones de desulfuración fue la misma que la descrita en la sección 6.3.1. Utilizando  $1.552\text{E-}5$  moles de precursor catalítico,  $1.552\text{E-}3$  moles de DBT y  $3.104\text{E-}3$  moles de MeMgBr.

En el caso de los experimentos con EtMgBr e  $^i\text{PrMgCl}$  se utilizaron  $4.656\text{E-}3$  moles de reactivo de Grignard.

### **7.3.5 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con compuestos de Pt.**

La metodología utilizada en estas reacciones de desulfuración fue la misma que la descrita en la sección 6.3.2. Utilizando  $1.552\text{E-}5$  moles de precursor catalítico,  $1.552\text{E-}3$  moles de DBT y  $3.104\text{E-}3$  moles de MeMgBr.

En el caso de los experimentos con EtMgBr e  $^i\text{PrMgCl}$  se utilizaron  $4.656\text{E-}3$  moles de reactivo de Grignard.

### **7.3.6 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con compuestos de Pt.**

La metodología utilizada en estas reacciones de desulfuración fue la misma que la descrita en la sección 6.3.2. Utilizando  $1.552\text{E-}5$  moles de precursor catalítico,  $7.760\text{E-}4$  moles de DBT y  $1.552\text{E-}3$  moles de MeMgBr.

En el caso de los experimentos con EtMgBr e  $^i\text{PrMgCl}$  se utilizaron  $2.328\text{E-}3$  moles de reactivo de Grignard.

### 7.3.7 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**33**) (0.010 g,  $2.419\text{E}-5$  mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el DBT (0.4457 g,  $2.419\text{E}-3$  mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó  $\text{MeMgBr}$  (1.61 mL, 3.0 M), agitando vigorosamente durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días manteniendo una agitación vigorosa durante todo el tiempo de reacción. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de  $\text{HCl}$  (10% v/v), observándose el desprendimiento inmediato de  $\text{H}_2\text{S}$  (*cuidado gas tóxico!*) y se hicieron extracciones (3X5 mL) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

En el caso de los experimentos con  $\text{EtMgBr}$  e  $^i\text{PrMgCl}$  se utilizaron  $7.257\text{E}-3$  moles de reactivo de Grignard.

Para analizar la formación de nanopartículas, al finalizar las reacciones de desulfuración, estas no se hidrolizaron, si no que se centrifugaron durante 10 min a 5000 rpm. El sobrenadante se removió y el sólido obtenido se secó durante 4 horas a vacío. Posteriormente las muestras fueron analizadas por MET.

### 7.3.8 Experimentos de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con nanopartículas de Pd.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de 4-MeDBT con nanopartículas de Pd: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el

precursor catalítico [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**33**) (0.010 g, 2.419E-5 mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el 4-MeDBT (0.4796 g, 2.419E-3 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (1.61 mL, 3.0 M), agitando vigorosamente durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días manteniendo una agitación vigorosa durante todo el tiempo de reacción. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose un poco de efervescencia pero no detectándose olor a H<sub>2</sub>S. Se hicieron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

### 7.3.9 Experimentos de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con nanopartículas de Pd.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT con nanopartículas de Pd: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**33**) (0.010 g, 2.419E-5 mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (0.2567 g, 1.209E-3 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (0.81 mL, 3.0 M), agitando vigorosamente durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días manteniendo una agitación vigorosa durante todo el tiempo de reacción. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose un poco de efervescencia pero no detectándose olor a H<sub>2</sub>S. Se hicieron extracciones (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.



### 7.3.10 Experimentos de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd utilizando estabilizadores.

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración catalítica de DBT con nanopartículas de Pd utilizando estabilizadores: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**33**) (0.010 g,  $2.419\text{E-}5$  mol) en 3 mL de tolueno, se adicionó el DBT (0.4457 g,  $2.419\text{E-}3$  mol) y el estabilizador hexadecilamina (**39**) (0.029g,  $1.210\text{E-}4$  mol), esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (1.61 mL, 3.0 M), dejando agitar durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v), observándose el desprendimiento inmediato de  $\text{H}_2\text{S}$  (*cuidado gas tóxico!*) y se hicieron extracciones (3X5 mL) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Finalmente, la fase orgánica se inyectó en el cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS) para cuantificar la conversión.

Para analizar la formación de nanopartículas, al finalizar las reacciones de desulfuración, estas no se hidrolizaron, si no que se centrifugaron durante 10 min a 5000 rpm. El sobrenadante se removió y el sólido obtenido se secó durante 4 horas a vacío. Posteriormente las muestras fueron analizadas por MET.

### 7.3.11 Experimentos de reciclaje en la desulfuración catalítica de DBT con catalizadores *heterogeneizados* de Ni.

A continuación se presenta un experimento típico de desulfuración de DBT con los catalizadores soportados de Ni: En un matraz Schlenk dentro de la caja de guantes se suspendió el catalizador soportado de Ni(0) (**43**) (0.010 g,  $6.252\text{E-}6$  molNi) en 3 mL de tolueno, se adicionó

el DBT (1.152 g, 6.252E-3 mol) y esta mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se adicionó MeMgBr (4.17 mL, 3.0 M), dejando agitar durante 15 minutos. El Schlenk se conectó a la línea de vacío y se purgó, se unió a un refrigerante, previamente purgado, y se puso a refluir durante 5 días. Después de este tiempo, el calor se detuvo y se dejó decantar los sólidos producidos, los cuales se filtraron en atmósfera inerte por medio de cánula. El filtrado se hidrolizó con 10 mL de HCl (10% v/v) y se extrajo (3X5 mL) con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, inyectándose la fase orgánica en el GC-MS para calcular la conversión. El precipitado se lavó tres veces con tolueno y se volvió a cargar DBT (1.152 g, 6.252E-3 mol) y MeMgBr (4.17 mL, 3.0 M). La mezcla de reacción se puso a refluir de nueva cuenta durante otros 5 días. El mismo procedimiento se repitió hasta que la actividad fue menor al 10% de conversión de DBT.

En algunas reacciones para analizar el precipitado formado, el sólido formado se filtró y se secó en la línea durante 4 horas. Posteriormente se realizó el análisis por medio de MEB.

#### **7.4 Estudios de reactividad.**

##### **7.4.1 Experimentos de monitoreo de las reacciones de desulfuración DBT con [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) por medio de RMN.**

En la caja de guantes el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.030 g, 4.658E-5 mol) se disolvió en tolueno-*d*<sub>8</sub> y se le adicionaron 10 equivalentes de DBT (0.085 g, 4.658E-4 mol), la reacción se agitó durante 15 minutos, observándose el cambio de coloración de vino a café. Posteriormente se adicionaron 20 equivalentes de MeMgBr (0.31 mL, 3.0 M). La mezcla de reacción se colocó en un tubo de RMN con válvula J Young y se calentó a 100°C en un baño de aceite termostatado, tomando un espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H en intervalos de 15 minutos hasta el final de la reacción.

#### 7.4.2 Experimentos de monitoreo de las reacciones de desulfuración DBT con $[(\text{PEt}_3)_2\text{PdCl}_2]$ (**33**) por medio de RMN.

En la caja de guantes el compuesto  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**33**) (0.030 g,  $7.257\text{E-}5$  mol) se disolvió en tolueno- $d_8$  y se le adicionaron 10 equivalentes de DBT (0.1337 g,  $7.257\text{E-}4$  mol), la reacción se agitó durante 15 minutos, no observándose cambios en la coloración de la reacción. Posteriormente se adicionaron 20 equivalentes de MeMgBr (0.48 mL, 3.0 M). La mezcla de reacción se colocó en un tubo de RMN con válvula J Young y se calentó a  $100^\circ\text{C}$  en un baño de aceite termostataado, tomando un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  en intervalos de 15 minutos hasta el final de la reacción.

#### 7.4.3 Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{Me})\text{Cl}]$ (**18**) con 2-bifenil-litio.

Primeramente se preparó el 2-bifenil-litio, para lo cual, a una disolución de 2-bromobifenilo (0.0636 g,  $2.732\text{E-}4$  mol) en THF a  $-78^\circ\text{C}$  se le adicionó 1 equivalente de BuLi (0.17 mL, 1.6 M) gota a gota y se dejó reaccionar durante 15 minutos a esta temperatura. Posteriormente, la disolución de 2-bifenil-litio se adicionó lentamente al  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{Me})\text{Cl}]$  (**18**) (0.1 g,  $2.732\text{E-}4$  mol) disuelto en THF a  $-78^\circ\text{C}$ . El color de la disolución cambió de naranja a amarillo pálido. La reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó agitando durante una hora a esta temperatura. El THF se removió a vacío para dar un sólido amarillo, el cual fue disuelto en benceno y pasado a través de una columna de alúmina neutra para remover las sales formadas. El benceno se removió a vacío para dar lugar a un sólido amarillo. Las aguas madres fueron analizadas por medio de GC-MS. Productos identificados por RMN: (a)  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Me}_2]$  (**17**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -0.209 (dd,  $^3J_{\text{trans}(\text{P-H})}=9.2$  Hz,  $^3J_{\text{cis}(\text{P-H})}=4.0$  Hz, Ni-CH<sub>3</sub>, 3H).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  74.91 (s). (b)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{Me})\text{Cl}]$  (**18**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.010 (br, Ni- $\text{CH}_3$ , 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  68.87 (s); 83.14 (s). GC-MS: Bifenilo (21%), 2-metilbifenilo (64%), cuaterfenilo (15%).

#### 7.4.4 Reactividad de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Br})]$ (**19**) con compuestos metilados (MeMgBr y MeLi).

El compuesto **19** (0.1g, 1.806E-4 mol) fue preparado *in situ* tal como se describe en la sección 6.2.1 y utilizado tan pronto como fue posible para evitar su descomposición. El compuesto fue llevado a  $-78^\circ\text{C}$  en un baño de hielo seco/acetona y posteriormente fue adicionado MeMgBr o MeLi (1.806E-4 mol) a esta misma temperatura. La reacción se llevó a temperatura ambiente y se pasó a través de una columna de alúmina neutra, dando lugar a una disolución amarilla, la cual se secó a vacío para generar un sólido amarillo. Las aguas madres fueron analizadas por medio de GC-MS. Productos identificados por RMN: (a)  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{Me}_2]$  (**17**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -0.209 (dd,  $^3J_{\text{trans}(\text{P-H})}=9.2$  Hz,  $^3J_{\text{cis}(\text{P-H})}=4.0$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ , 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  74.91 (s). (b)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{Me})\text{Cl}]$  (**18**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.010 (br, Ni- $\text{CH}_3$ , 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  68.87 (s); 83.14 (s). GC-MS: (a) Productos identificados de la reacción con MeMgBr: Bifenilo (74%), 2-metilbifenilo (26%). (b) Productos identificados de la reacción con MeLi: Bifenilo (33%), 2-metilbifenilo (67%).

#### 7.4.5 Reactividad de *trans*- $[(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Me})]$ (**22**) con dippe.

El compuesto **22** (0.020 g, 4.136E-5 mol) fue disuelto en THF- $d_8$  y colocado en un tubo de RMN con válvula J Young, posteriormente fue adicionado 1 equivalente de dippe (0.0108 g,

4.136E-5 mol) y la muestra fue monitoreada por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ . Al ya no observar dippe libre se adicionó 1 equivalente más de fosfina (0.0108 g, 4.136E-5 mol) y se continuó el monitoreo. Al finalizar la reacción los compuestos orgánicos producidos fueron analizados por GC-MS. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  1.099-1.211 (m,  $\text{CH}_3$  del grupo isopropilo, 24H), 1.558 (dd,  $^2J_{(\text{P-H})}=18.0$  Hz,  $^3J_{(\text{P-H})}=10$  Hz,  $\text{CH}_2$  de dippe, 4H), 2.223 (m, CH del grupo isopropilo, 4H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ): 54.47 (s). GC-MS: 2-metilbifenilo (70%), cuaterfenilo (30%).

#### 7.4.6 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [Ni(dippe)(Me)Cl] (**18**) con 2-bifenil-litio.

El compuesto [Ni(dippe)(Me)Cl] (**18**) (0.030 g, 8.082E-5 mol) fue disuelto en THF- $d_8$  y puesto en un tubo de RMN, el cual fue cubierto con una septa y enfriado a  $-78$  °C en un baño de hielo seco/acetona durante 10 minutos, después se adicionó lentamente una disolución de 2-bifenil-litio (8.082E-5 mol) en THF- $d_8$  mientras el tubo estaba en el baño frío e inmediatamente se introdujo la muestra en el equipo de RMN enfriado a  $-80$ °C. Se obtuvieron espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a intervalos de  $20$ °C. Productos identificados por RMN: (a) [Ni(dippe)Me $_2$ ] (**17**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -0.209 (dd,  $^3J_{\text{trans}(\text{P-H})}=9.2$  Hz,  $^3J_{\text{cis}(\text{P-H})}=4.0$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ , 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  74.91 (s). (b) [Ni(dippe)(Me)Cl] (**18**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.010 (br, Ni- $\text{CH}_3$ , 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  68.87 (s); 83.14 (s).

#### 7.4.7 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Br)] (**19**) con MeMgBr.

El compuesto [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-bifenil)(Br)] (**19**) (0.030 g, 5.419E-5 mol) fue disuelto en THF- $d_8$  y puesto en un tubo de RMN, el cual fue cubierto con una septa y enfriado a -78 °C en un baño de hielo seco/acetona durante 10 minutos, mientras el tubo estaba en el baño frío se adicionó lentamente MeMgBr (0.018 mL, 5.419E-5 mol) e inmediatamente se introdujo la muestra en el equipo de RMN enfriado a -80°C. Se obtuvieron espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a intervalos de 20°C. Productos identificados por RMN: (a) [Ni(dippe)Me<sub>2</sub>] (**17**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -0.209 (dd,  $^3J_{trans(\text{P-H})}=9.2$  Hz,  $^3J_{cis(\text{P-H})}=4.0$  Hz, Ni-CH<sub>3</sub>, 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  74.91 (s). (b) [Ni(dippe)(Me)Cl] (**18**). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.010 (br, Ni-CH<sub>3</sub>, 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  68.87 (s); 83.14 (s).

#### 7.4.8 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> con 1 equivalente de bifenil-2-tiol.

El compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.050g, 0.077 mmol) fue disuelto en THF- $d_8$  y puesto en un tubo de RMN, el cual fue cubierto con una septa y enfriado a -78 °C en un baño de hielo seco/acetona durante 10 minutos, después se adicionó lentamente una disolución de bifenil-2-tiol (0.0143 g, 0.077 mmol) en THF- $d_8$  mientras el tubo estaba en el baño frío e inmediatamente se introdujo la muestra en el equipo de RMN enfriado a -80°C. Se obtuvieron espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a intervalos de 20°C.

#### 7.4.9 Experimentos de resonancia a temperatura variable de la reacción de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> con 2 equivalente de bifenil-2-tiol.

El compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) (0.050g, 7.7E-5 mmol) fue disuelto en THF-*d*<sub>8</sub> y puesto en un tubo de RMN, el cual fue cubierto con una septa y enfriado a -78 °C en un baño de hielo seco/acetona durante 10 minutos, después se adicionó lentamente una disolución de bifenil-2-tiol (0.0286 g, 1.4E-4 mol) en THF-*d*<sub>8</sub> mientras el tubo estaba en el baño frío e inmediatamente se introdujo la muestra en el equipo de RMN enfriado a -80°C. Se obtuvieron espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H a intervalos de 20°C.

#### 7.4.10 Reactividad de [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato)]<sub>2</sub> (**31**) con MeMgBr.

El compuesto [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-bifenil-2-tiolato)]<sub>2</sub> (**31**) (0.010 g, 1.449E-5 mol) se disolvió en THF-*d*<sub>8</sub> y se colocó en un tubo de RMN con válvula J Young. Posteriormente se le adicionó MeMgBr (0.1 mL, 3.0 M) y la muestra se agitó a temperatura ambiente por 1 hora. Posteriormente la muestra se analizó por medio de GC-MS y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  -0.209 (dd, <sup>3</sup>J<sub>trans(P-H)}</sub>=9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>cis(P-H)}</sub>=4.0 Hz, Ni-CH<sub>3</sub>, 3H), 1.099-1.211 (m, CH<sub>3</sub> del grupo isopropilo, 24H), 1.558 (dd, <sup>2</sup>J<sub>(P-H)}</sub>=18.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(P-H)}</sub>=10 Hz, CH<sub>2</sub> de dippe, 4H), 2.223 (m, CH del grupo isopropilo, 4H). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 74.91 (s). GC-MS: Bifenilo (2%), 2-metilbifenilo (10%), 2-metilsulfanil-bifenilo (88%).

#### 7.5 Método comatográfico utilizado.

Todas las determinaciones cromatográficas se realizaron utilizando una columna de 30 m DB-5MS con un diámetro interno de 0.32 mm y un flujo de helio de 40 mL/min. En todos los casos, la temperatura del inyector fue de 260 °C y la de la línea de transferencia de 200 °C. El

método cromatográfico utilizado consta de 3 etapas: en la primera etapa se realizó un calentamiento isotérmico de la columna a 60 °C durante 2 min, posteriormente se comenzó a calentar con una velocidad de 15.7 °C/min durante 12.10 min hasta llegar a una temperatura de 250°C. Finalmente se realizó un calentamiento isotérmico a 250°C durante 14 min.



## **8. Bibliografía**

---

---

## 8. BIBLIOGRAFÍA

<sup>1</sup> Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, King, R.B. Ed. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2002**.

<sup>2</sup> Angelici, R.J. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Ed. Wiley & Sons, New York, **1994**, 1433.  
Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Technology, Catalysis, Science and Technology, Vol. 11*, J.R. Anderson; M. Boudart, Eds. Springer-Verlag, New York, NY, **1996**.

<sup>3</sup> U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). European Union, EU Directive 98/70/EC, **1998**.

<sup>4</sup> (a) Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. Eng. Chem.* **1992**, *31*, 1577. (b) Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I. *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 345.

<sup>5</sup> Instituto Mexicano del Petróleo (<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>)

<sup>6</sup> Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.

<sup>7</sup> (a) Burns, A. W.; Layman, K. A; Bale, D. H.; Bussell, M. E. *Appl. Catal. A* **2008**, *343*, 68. (b) Korányi, T.; Vít, Z.; Nagy, J. B. *Catal. Today* **2008**, *130*, 80. (c) Oyama, S. T. *J. Catal.* **2003**, *216*, 343.

<sup>8</sup> (a) Giraldo, S. A.; Centeno, A. *Catal. Today* **2008**, 133-135, 255. (b) Usman; Kubota, T.; Hiromitsu, I.; Okamoto, Y. *J. Catal.* **2007**, 247, 78 (c) Ding, L.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ring, Z.; Chen, J. *Appl. Catal. A* **2006**, 301, 241.

<sup>8</sup> (a) Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J. *Appl. Catal. A* **2007**, 319, 25. (b) Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A* **2004**, 262, 155. (c) Silva-Rodrigo, R.; Calderón-Salas, C.; Melo-Banda, J. A.; Domínguez, J. M.; Vázquez-Rodríguez, A. *Catal. Today* **2004**, 98, 123.

<sup>10</sup> (a) Puello-Polo, E.; Brito, J. L. *J. Molec. Catal. A* **2008**, 281, 85. (b) Escalona, N.; Ojeda, J.; Palacios, J. M.; Yates, M.; Fierro, J. L. G.; López Agudo, A.; Gil-Llambias, F. J. *Appl. Catal. A* **2007**, 319, 218. (c) Kouzu, M.; Kuriki, Y.; Hamdy, F.; Sakanishi, K.; Sugimoto, Y.; Saito, I. *Appl. Catal. A* **2004**, 265, 61.

<sup>11</sup> (a) Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, 20, 1259. (b) Tarbuck, T. L.; McCrea, K. R.; Logan, J. W.; Heiser, J. L.; Bussell, M. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7845.

<sup>12</sup> Bucknor, S. M.; Draganjac, M.; Rauchfuss, T. B.; Ruffin, C.J.; Fultz, W. C.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5379.

<sup>13</sup> (a) Vecchi, P. A.; Ellern, A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2005**, 24, 2168. (b) Vecchi, P. A.; Ellern, A.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 25, 2064. (c) Benson, J. W.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1993**, 12, 680.

- <sup>14</sup> Reynolds, M. A.; Guzei, I. A.; Logsdon, B. C.; Thomas, L. M.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4075.
- <sup>15</sup> Reynolds, M. A.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1071.
- <sup>16</sup> (a) Willems, S. T. H.; Budzelaar, P. H. M.; Moonen, N. N. P.; De Gelder, R.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1310. (b) Myers, A. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2905.
- <sup>17</sup> McKinley, S. G.; Vecchi, P. A.; Ellern, A.; Angelici, R. J. *Dalton Trans.* **2004**, 788.
- <sup>18</sup> Gatard, S.; Guo, C.; Forman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2007**, *26*, 6066.
- <sup>19</sup> Shibue, M.; Hirotsu, M.; Nishioka, T.; Kinoshita, I. *Organometallics* **2008**, *27*, 4475
- <sup>20</sup> (a) Wang, H.; Prins, R. *J. Catal.* **2008**, *258*, 153. (b) Rabarihoela-Rakotovao, V.; Brunet, S.; Perot, G.; Diehl, F. *Appl. Catal. A* **2006**, *306*, 34. (c) Rozanska, X.; Saintigny, X.; van Santen, R. A.; Clémendot, S.; Hutschka, F. *J. Catal.* **2002**, *208*, 89. (d) Shafi, R.; Hutchings, G. *J. Catal. Today* **2000**, *59*, 423. (e) Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsøe, H., *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 205. (f) Landau, M. V. *Catal. Today* **1999**, *36*, 393. (g) Landau, M. V.; Berger, D.; Herskowitz, M. *J. Catal.* **1996**, *159*, 236. (h) Michaud, P.; Lemberon, J. L.; and Pérot, G. *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 343. (i) Meille, V.; Schulz, E.; Lemaire, M.; and Vrinat, M. *J. Catal.* **1997**, *170*, 29

- 
- <sup>21</sup> (a) Zabalov, M. V.; Gloriov, I. P.; Oprunenko, Y. F.; Lemenovskii, D. A. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1567. (b) Chen, J.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 5721.
- <sup>22</sup> (a) Verona, I.; Gutheil, J. P.; Pike, R. D.; Carpenter, G. B. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 71. (b) Jackson, J. D.; Villa, S. J.; Bacon, D. S.; Pike, R. D.; Carpenter, G. B. *Organometallics* **1994**, *13*, 3972.
- <sup>23</sup> (a) Lee, C. C.; Chowdhury, R. L.; Piorko, A.; Sutherland, R. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 391. (b) Lee, C. C.; Steele, B. R.; Sutherland, R. G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 265.
- <sup>24</sup> (a) Choi, M. G.; Ho, T. C.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1098. (b) Vecchi, P. A.; Ellern, A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 3725. (c) Wang, C. M. J.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 1770.
- <sup>25</sup> Polam, J. R.; Porter, L. C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 1.
- <sup>26</sup> Polam, J. R.; Porter, L. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 3504.
- <sup>27</sup> King, R. B.; Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4557.
- <sup>28</sup> Jones, W. D.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 559.
- <sup>29</sup> Myers, A. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2905.

- <sup>30</sup> (a) Jones, W.D.; Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 311. (b) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9851.
- <sup>31</sup> (a) Bianchini, C; Jiménez, M.V.; Meli A.; Moneti, S.; Vizza, F; Herrera, V; Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallics* **1995**, *14*, 2342. (b) Bianchini, C; Casares, J. A.; Jiménez, M.V.; Meli A.; Moneti, S.; Vizza, F; Herrera, V; Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallics* **1995**, *14*, 4850.
- <sup>32</sup> Ateşin, T. A.; Oster, S. S; Skugrud, K.; Jones, W. D. *Inorg. Chimica Acta* **2006**, *359*, 2798.
- <sup>33</sup> Chehata, A.; Arévalo, A.; Capella, S.; García, J. J.; Del Rio, F. *Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, 6th Puebla, Mex.* **1997**, 431.
- <sup>34</sup> (a) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606. (b) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3411. (c) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855.
- <sup>35</sup> (a) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Molec. Catal. A* **2007**, *266*, 139. (b) Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Garcia, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732. (c) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997. (d) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547. (e) Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544.
- <sup>36</sup> (a) Swartz, B. D.; Reinartz, N. M.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8548. (b) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Gaspar, A.; Muñoz-Hernández, M.;

---

Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1712. (c) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *23*, 3997. (d) Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 77.

<sup>37</sup> Iglesias, A. L.; Muñoz-Hernández, M.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3498.

<sup>38</sup> Oviedo, A.; Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *J. Molec. Catal. A* **2008**, *293*, 65.

<sup>39</sup> (a) García, J. J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12200. (b) García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179.

<sup>40</sup> Picazo, G.; Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4734.

<sup>41</sup> Iretskii, A.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M. *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 129.

<sup>42</sup> Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 1680.

<sup>43</sup> Yu, K.; Li, H.; Watson, E. J.; Virkailis, K. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3550.

<sup>44</sup> Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2963.

<sup>45</sup> Tiecco, M.; Tingoli, M.; Wenkert, E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3828.

---

<sup>46</sup> (a) Shimada, T.; Cho, Y. H.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13396. (b) Cho, Y. H.; Kina, A.; Shimada, T.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3811.

<sup>47</sup> (a) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*, John Wiley and Sons Eds., Hoboken, New Jersey, **2005** (b) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10430. (c) Siegbahn, P. E. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12723. (d) Skinner, H. A.; Connor, J. A. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 79.

<sup>48</sup> Bach, I.; Goddard, R.; Kopiske, C.; Seevogel, K.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 10.

<sup>49</sup> Cámpora, J.; Matas, I.; Palma, P.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 2827.

<sup>50</sup> Mindiola, D. J.; Waterman, R.; Jenkins, D. M.; Hillhouse, G.L. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 299.

<sup>51</sup> (a) Oster, S. S.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1836. (b) Garcia, J. J.; Arevalo, A.; Montiel, V.; Del Rio, F.; Quiroz, B.; Adams, H.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3216. (c) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 311. (d) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9851.

<sup>52</sup> Zhang, X.; Dullaghan, C. A.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A.; Meng, Q. *Chem. Commun.* **1998**, 93.



---

<sup>53</sup> Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562.

<sup>54</sup> Vicić, D. A., Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4070.

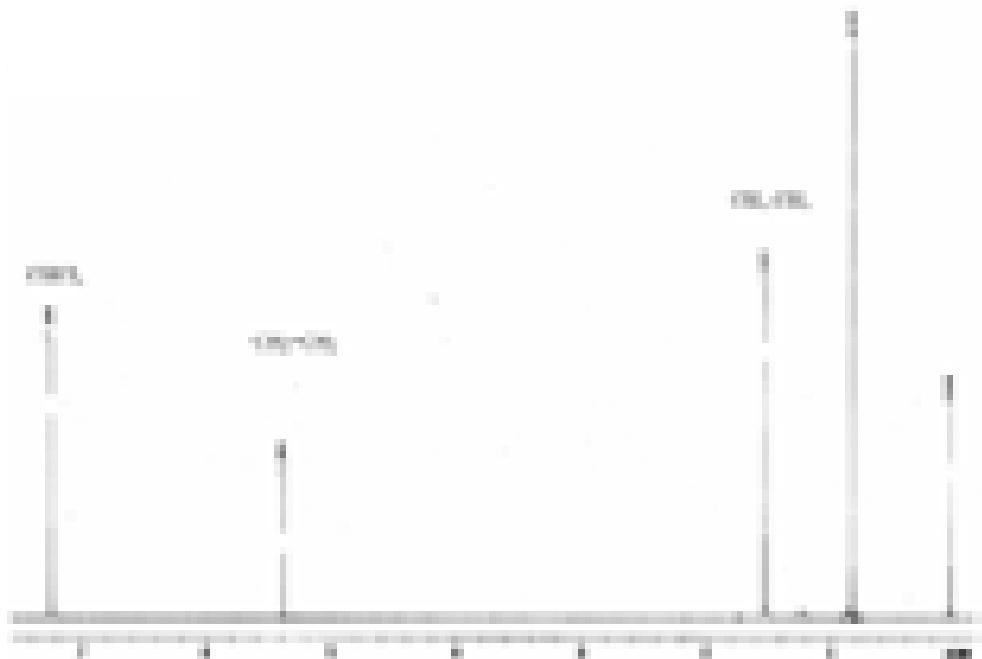
<sup>55</sup> (a) Chung, M. K.; Schlaf, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7386. (b) Chung, M. K.; Orlova, G.; Goddard, J. D.; Schlaf, M.; Harris, R.; Beveridge, T. J.; White, G.; Hallet, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10508.

<sup>56</sup> (a) Tatumi, R.; Akita, T.; Fujihara, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3349. (b) Uk Son, S.; Jang, Y.; Youl Yoon, K.; Kang, E.; Hyeon, T. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1147. (c) Tamura, M.; Fujihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742. (d) Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890.

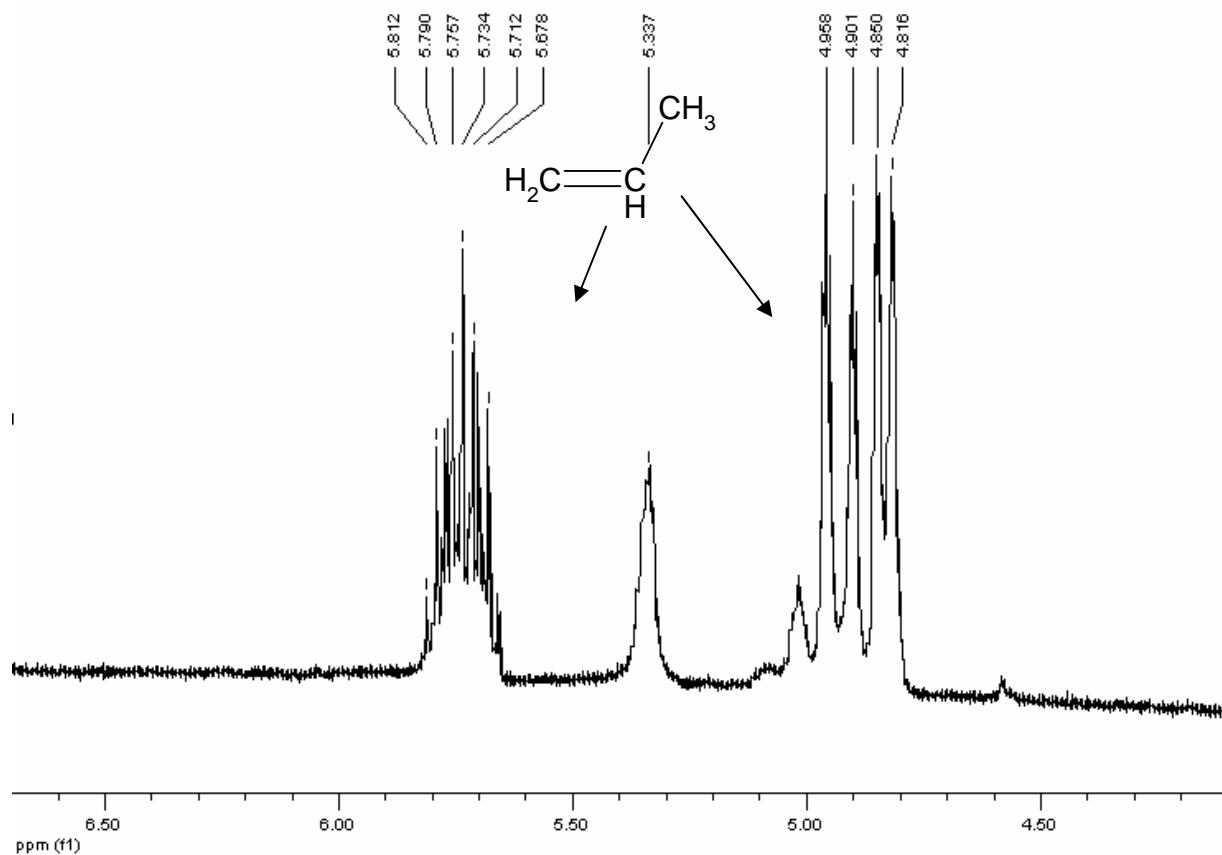
<sup>57</sup> (a) Wu, L.; Li, Z. W.; Zhang, F.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 846. (b) Jiang, J. Z.; Cai, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 938. (c) Nemamcha, A.; Rehspringer, J. L.; Khatmi, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 383. (d) Astruc, D.; Lu, F.; Ruiz Aranzaes, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852. (e) Scott, R. W. J.; Datye, A. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3708. (f) Chauhan, B. P. S.; Rathore, J. S.; Chauhan, M.; Krawicz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2876. (g) Choo, H. P.; Liew, K. Y.; Liu, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 934. (h) Niu, Y.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6840. (i) Hwang, C. B.; Fu, Y. S.; Lu, Y. L.; Jang, S. W.; Chou, P. T.; Wang, C. R. C.; Yu, S. J. *J. Catal.* **2000**, *195*, 336. (j) Chen, S.; Huang, K.; Stearns, J. A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 540. (k) Schmid, G. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2<sup>nd</sup> Edition, **2005**.

- <sup>58</sup> (a) Dicos, B.M.L.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1413. (b) Hanson, B.E. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2<sup>nd</sup> Edition, **2005**. (c) Haag, R.; Roller, S. *Topics Curr. Chem.* **2004**, *242*, 1. (d) End, N.; Schöning, K. U. *Topics Curr. Chem.* **2004**, *242*, 241. (e) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3275.
- <sup>59</sup> C. Bianchini, M. Frediana, F. Vizza, *Chem. Comm.* (2001) 479.
- <sup>60</sup> Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, *8*, 2227.
- <sup>61</sup> Schunn, R. A. *Inorganic Chem.* **1976**, *15*, 208.
- <sup>62</sup> Sanger, A. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *20*, 1971.
- <sup>63</sup> Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119.
- <sup>64</sup> Hackett, M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449.
- <sup>65</sup> Cygan, Z. T.; Bender IV, J. E.; Litz, K. E.; Kampf, J. W.; Holl, M. M. B. *Organometallics* **2002**, *21*, 5373.
- <sup>66</sup> Calvin, G.; Coates, G. E. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2008.

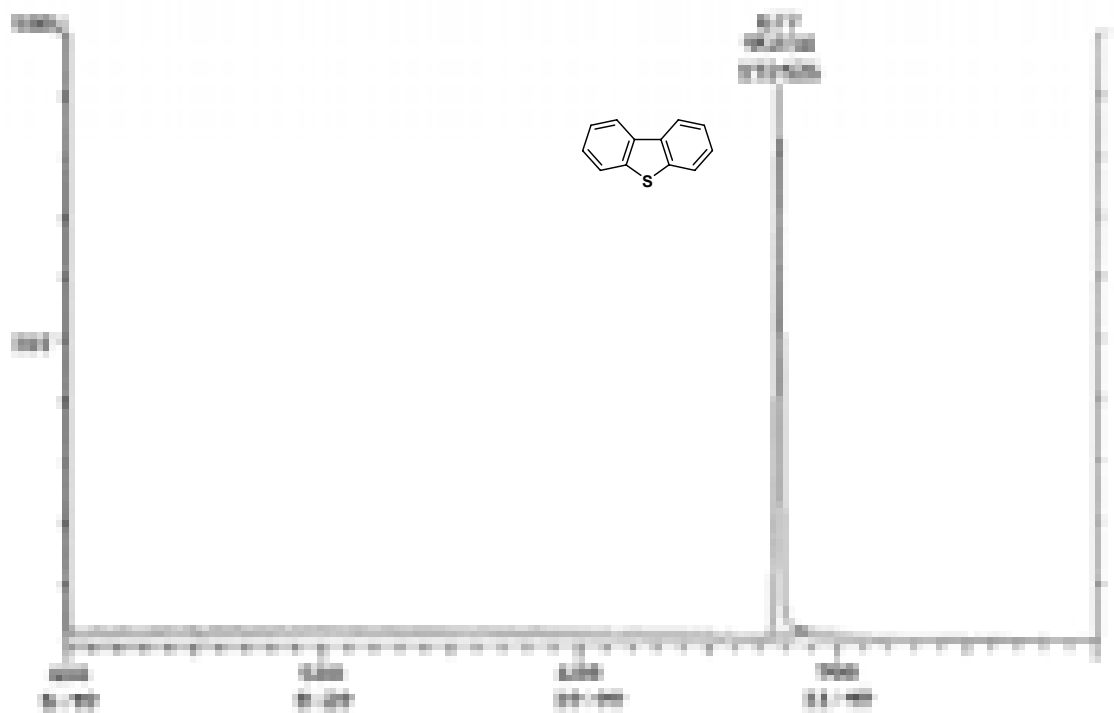
# **9. Apéndice**



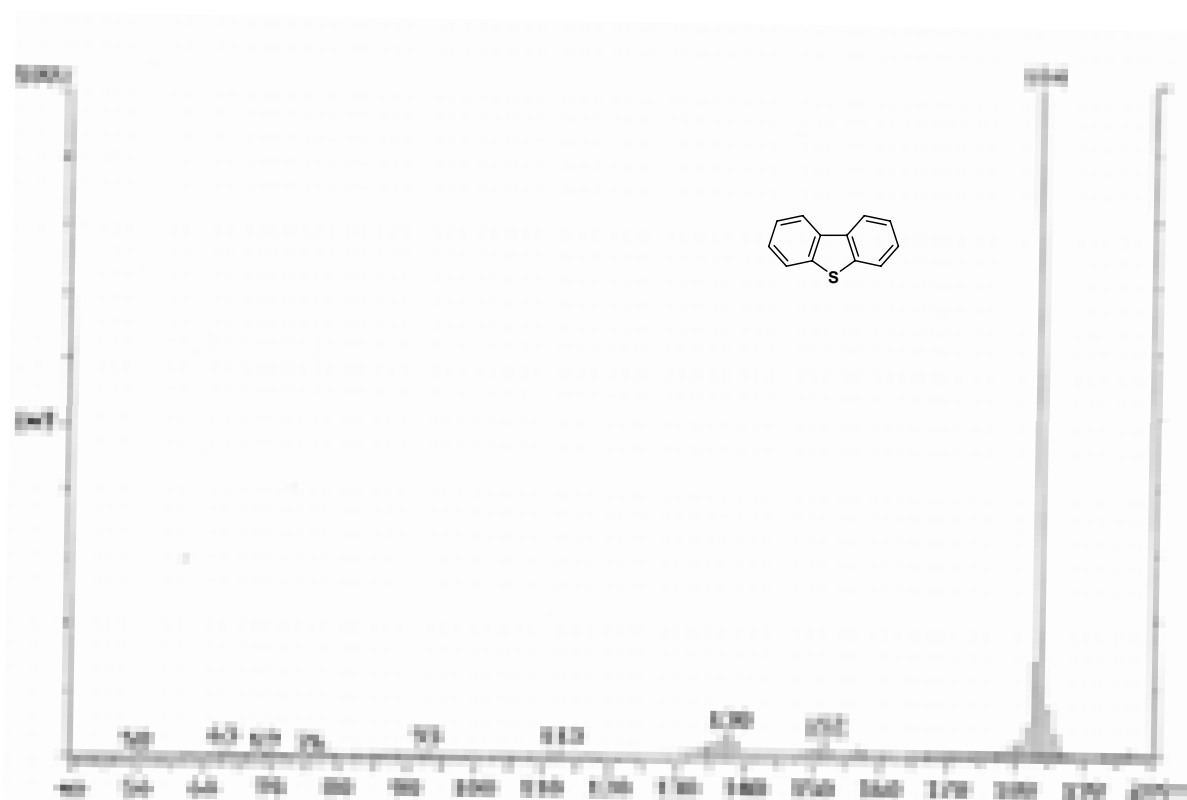
**Figura A1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los gases producidos durante la reacción de desulfuración de DBT utilizando  $\text{EtMgBr}$  como nucleófilo.



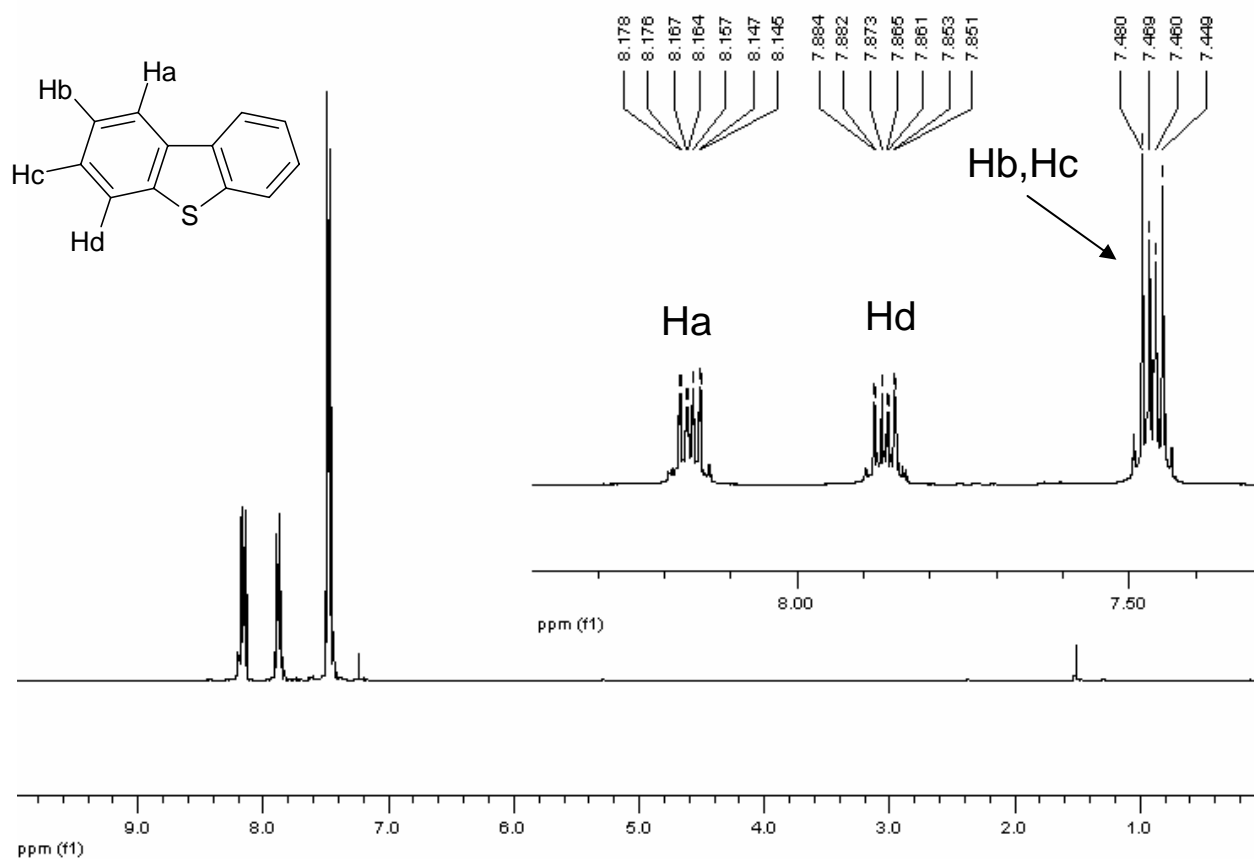
**Figura A2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los gases producidos durante la reacción de desulfuración de DBT utilizando  $\text{iPrMgCl}$  como nucleófilo.



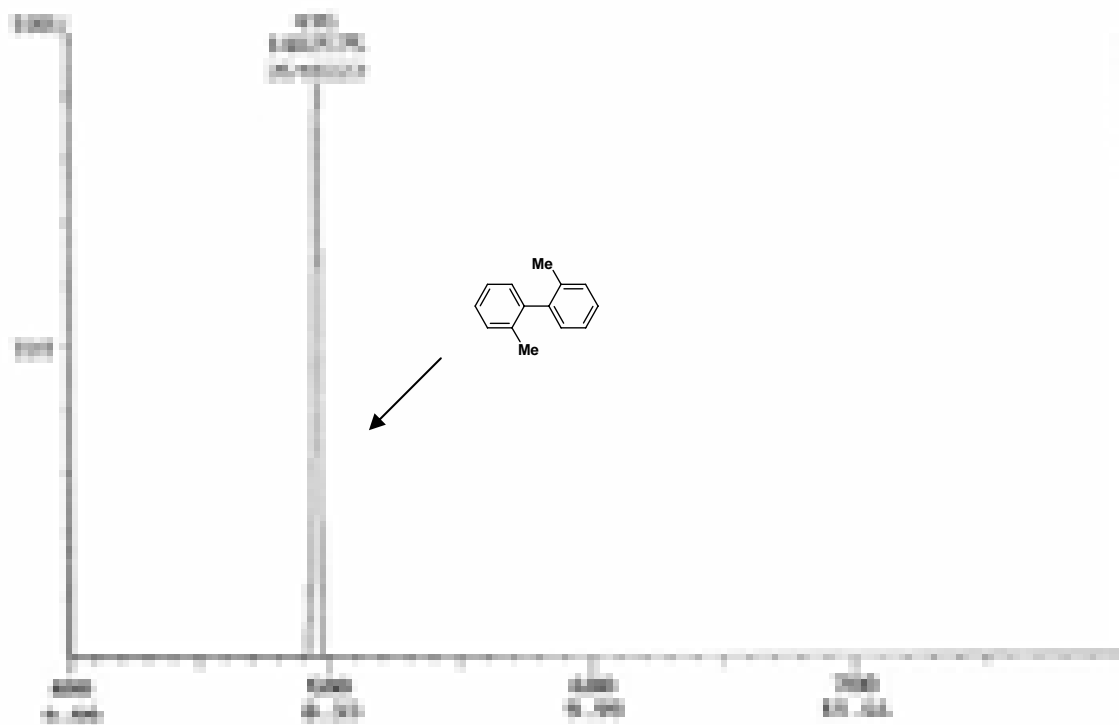
**Figura A3.** Cromatograma del estándar de DBT.



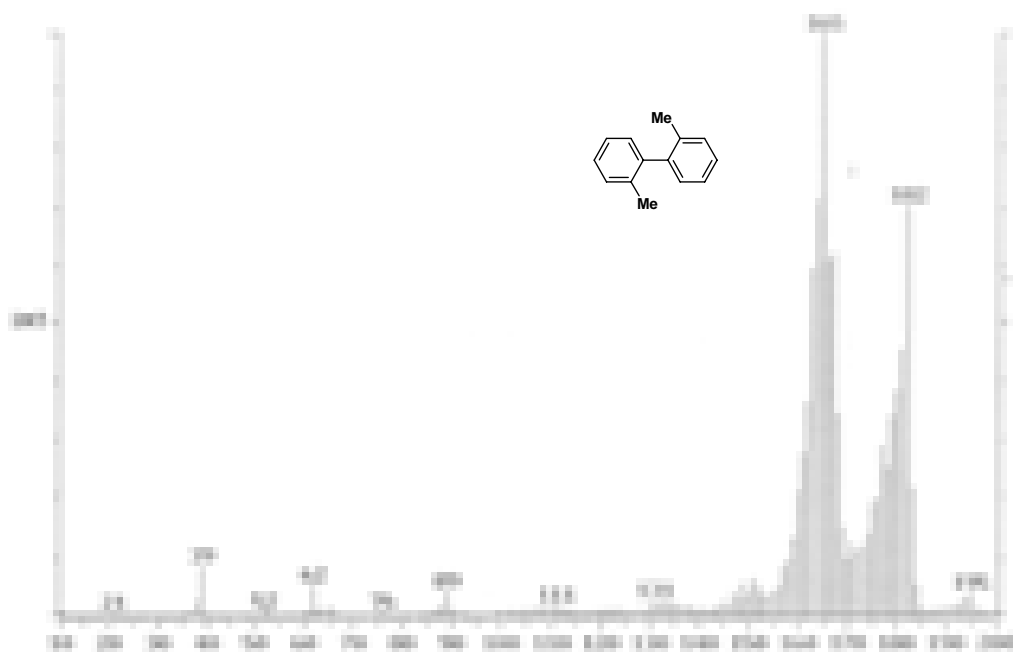
**Figura A4.** Espectro de masas del estándar de DBT.



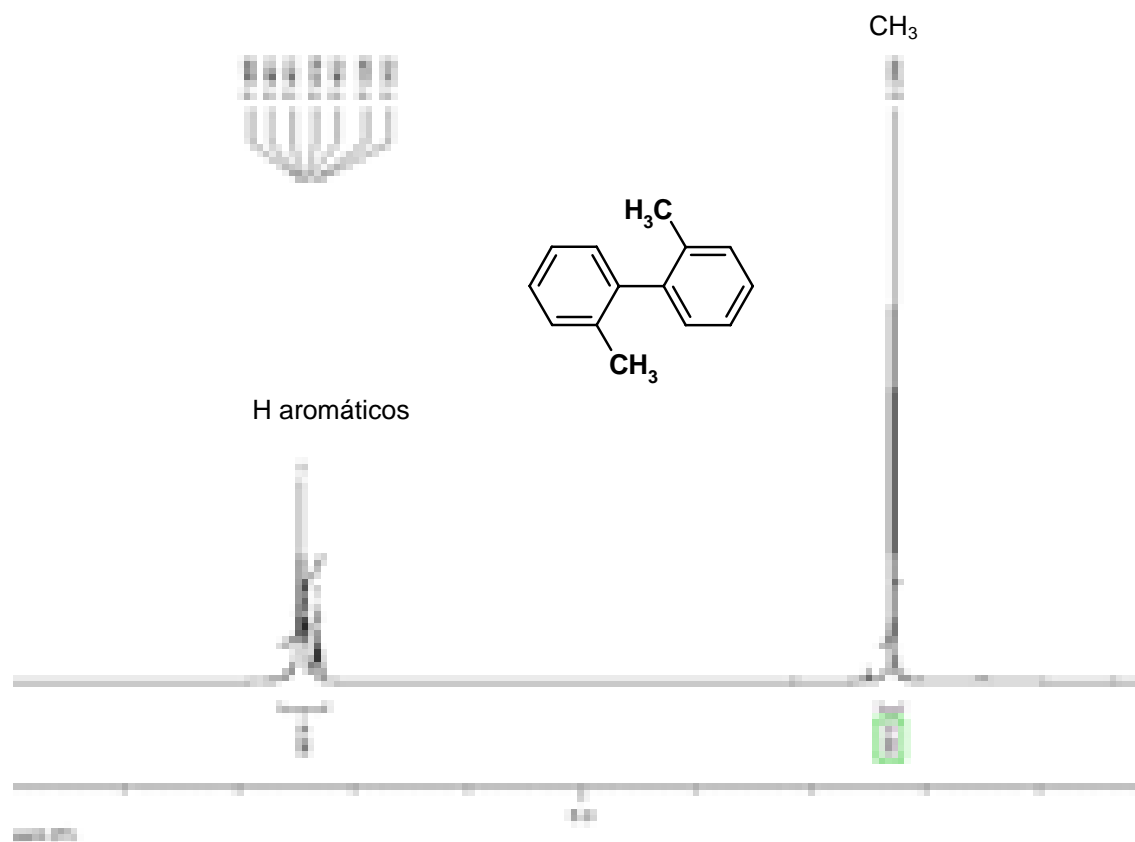
**Figura A5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del estándar de DBT.



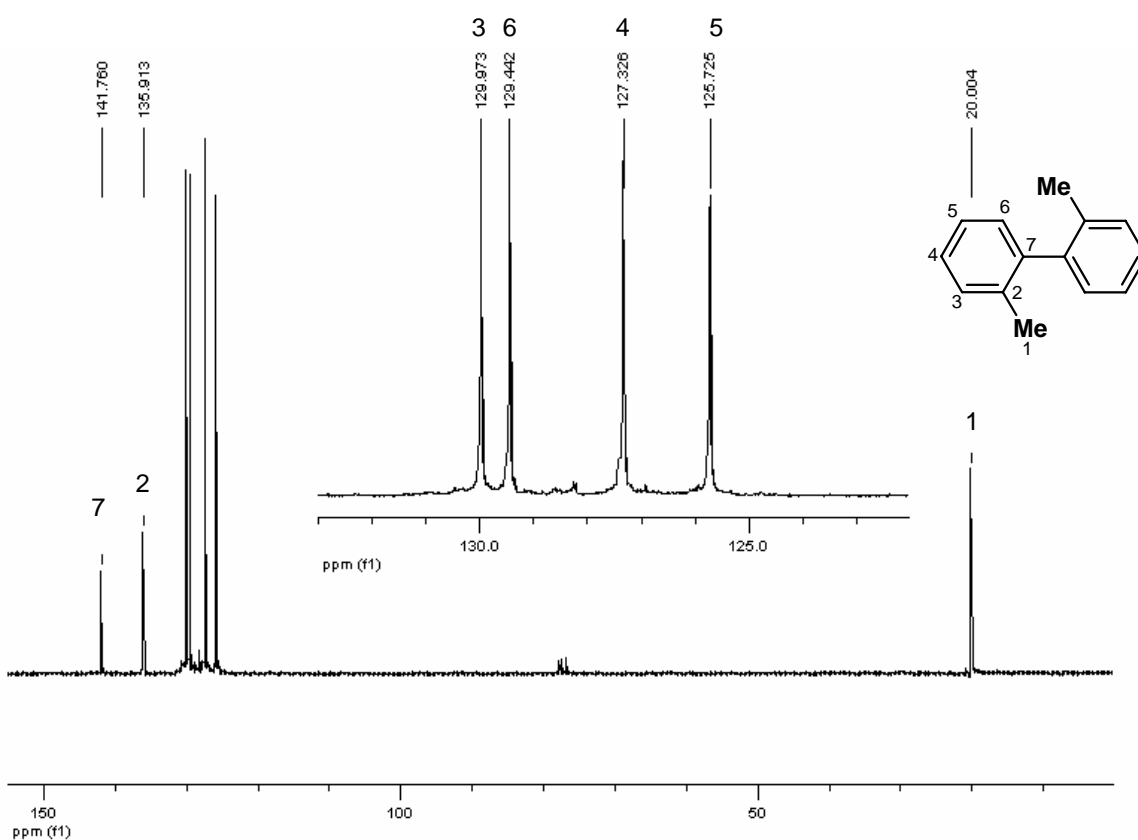
**Figura A6.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de DBT con  $\text{MeMgBr}$ .



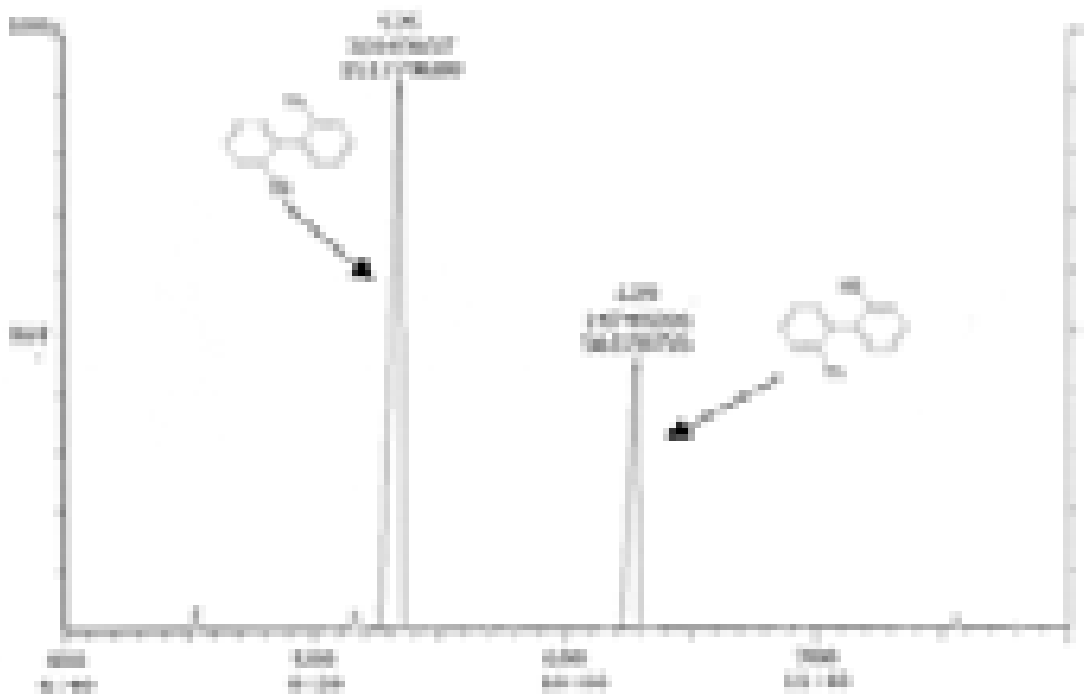
**Figura A7.** Espectro de masas del 2,2-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de desulfuración de DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.



**Figura A8.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 2,2'-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de desulfuración de DBT.

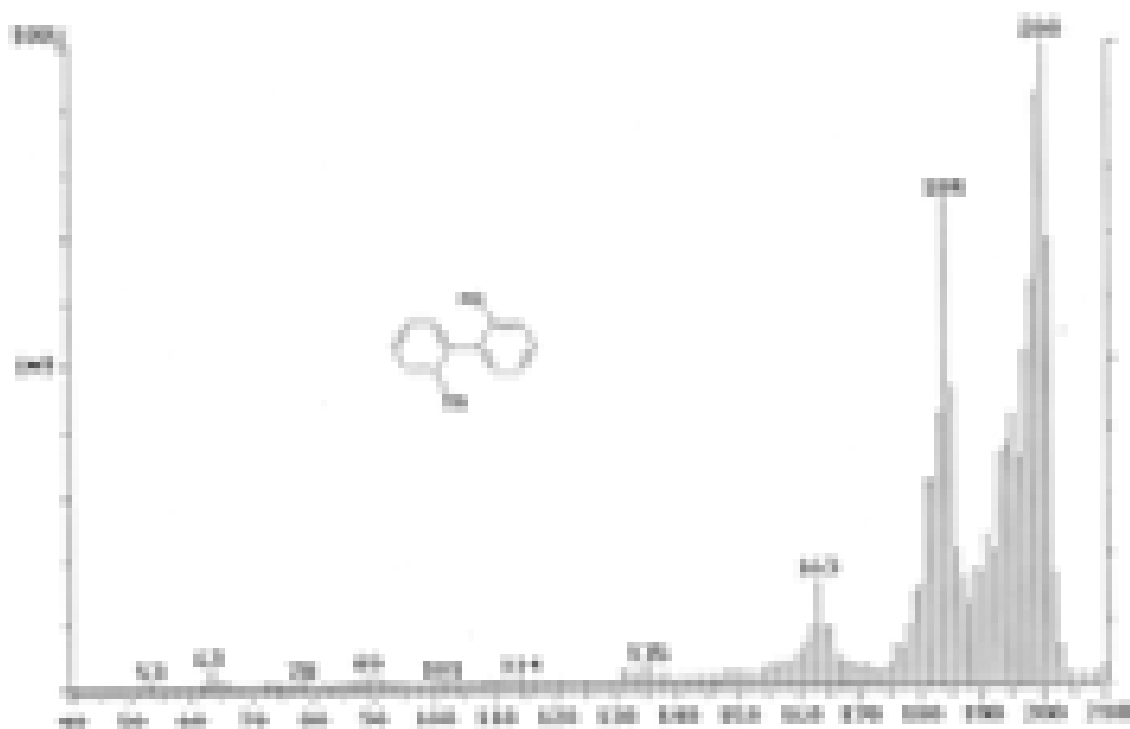


**Figura A9.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2'-dimetilbifenilo obtenido en las reacciones de desulfuración de DBT.

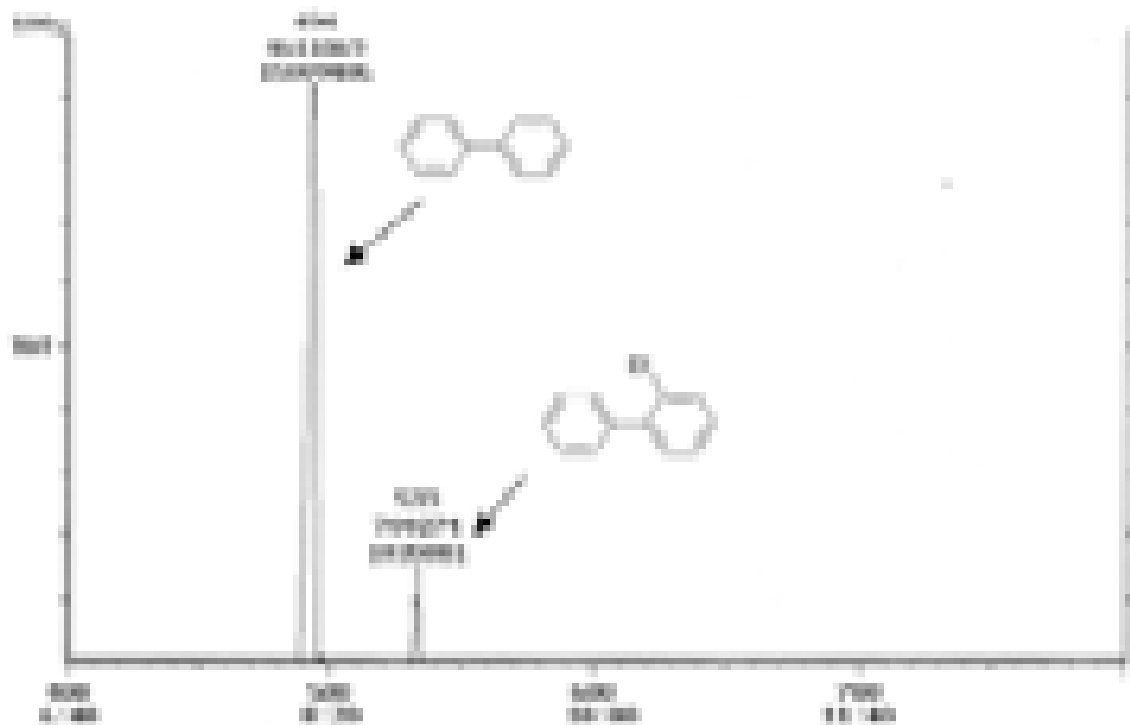


**Figura A10.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de DBT con  $\text{MeMgBr}$ , utilizando THF como disolvente.





**Figura A11.** Espectro de masas de 2'-metilbifenil-2-tiol obtenido en la desulfuración de DBT utilizando THF como disolvente.



**Figura A12.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de DBT utilizando EtMgBr como nucleófilo.

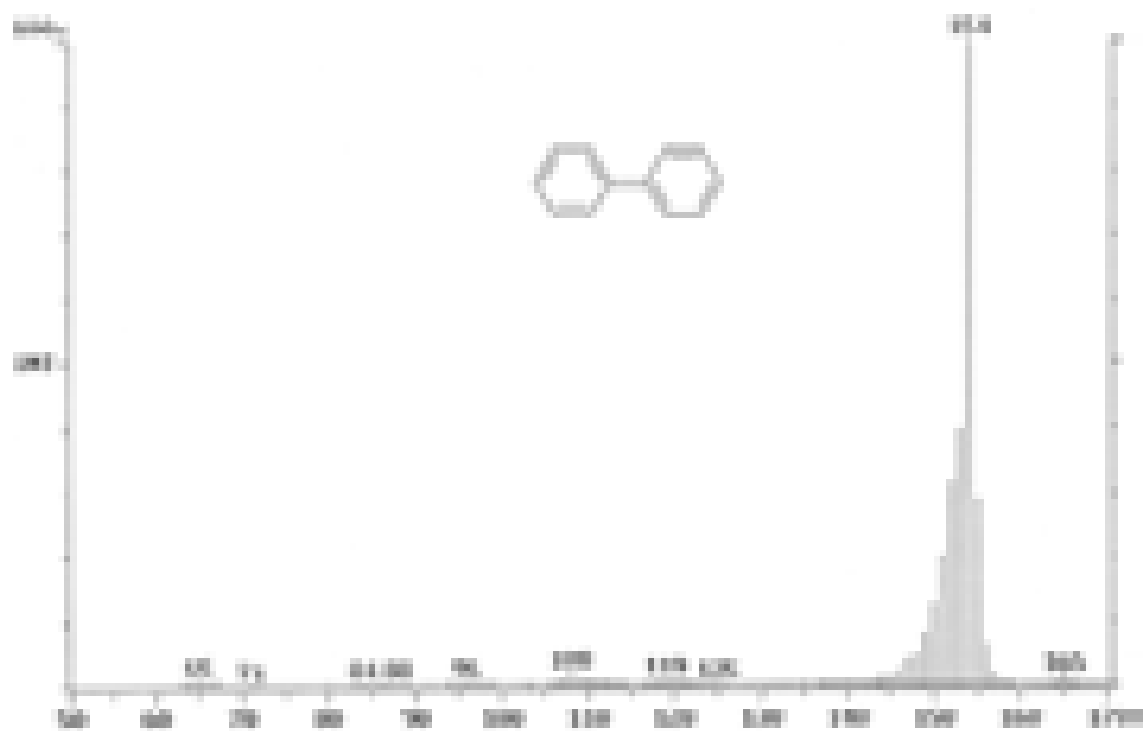


Figura A13. Espectro de masas de bifenilo.

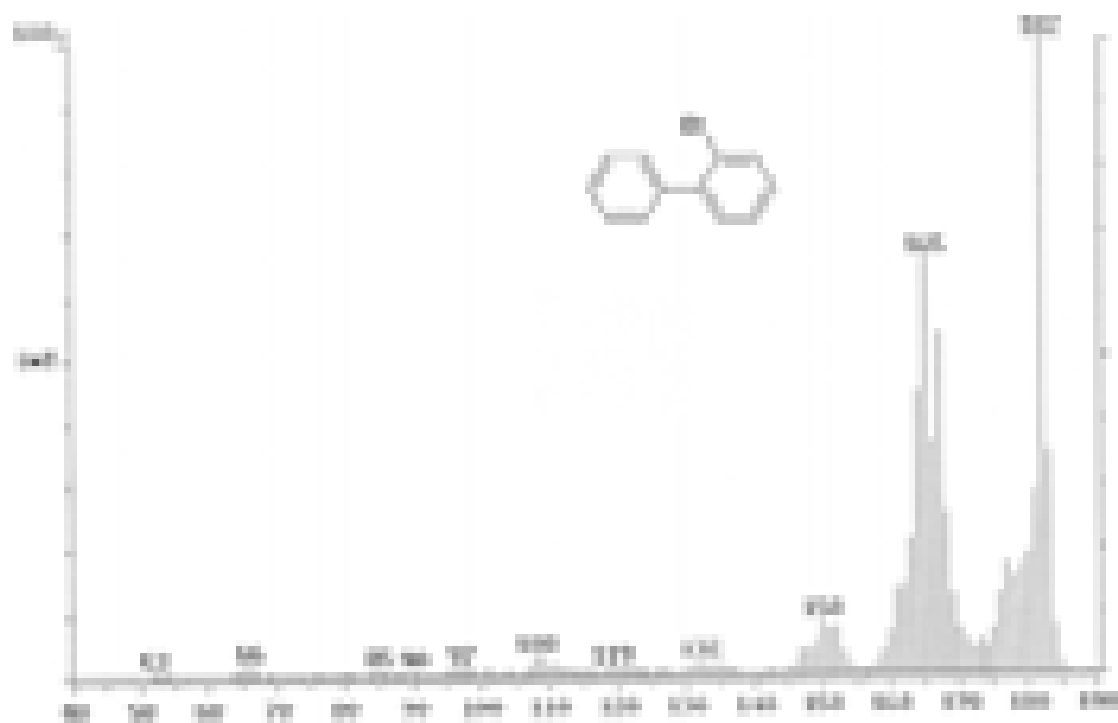
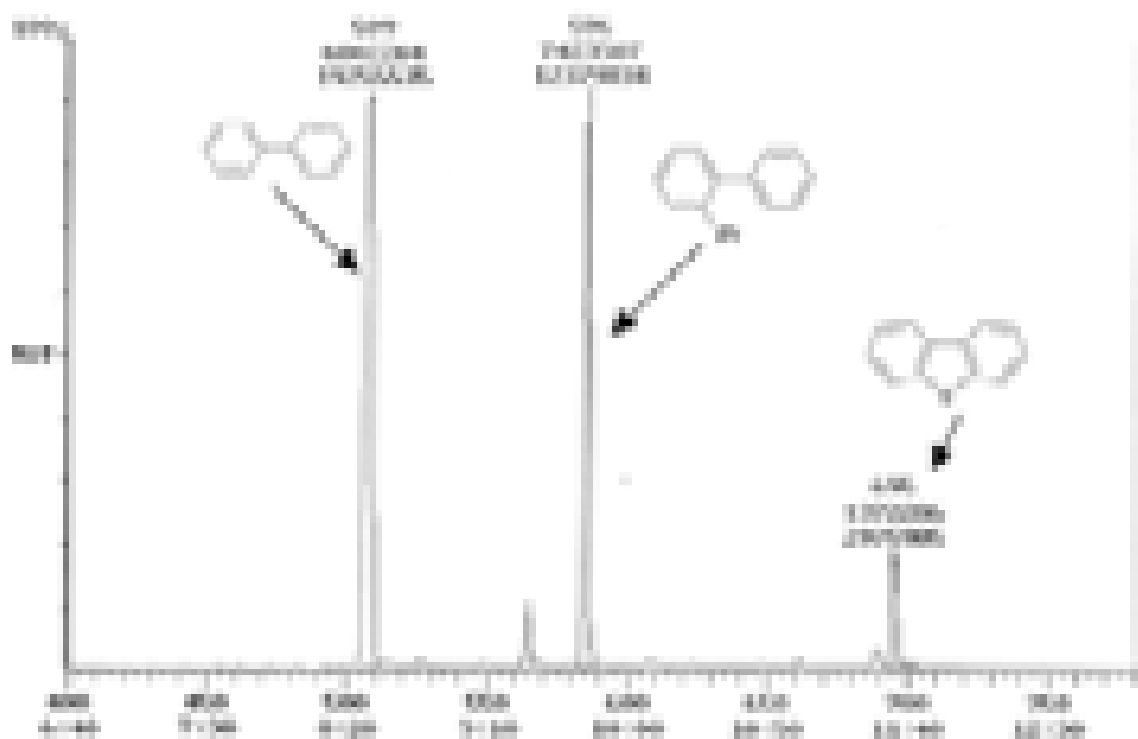
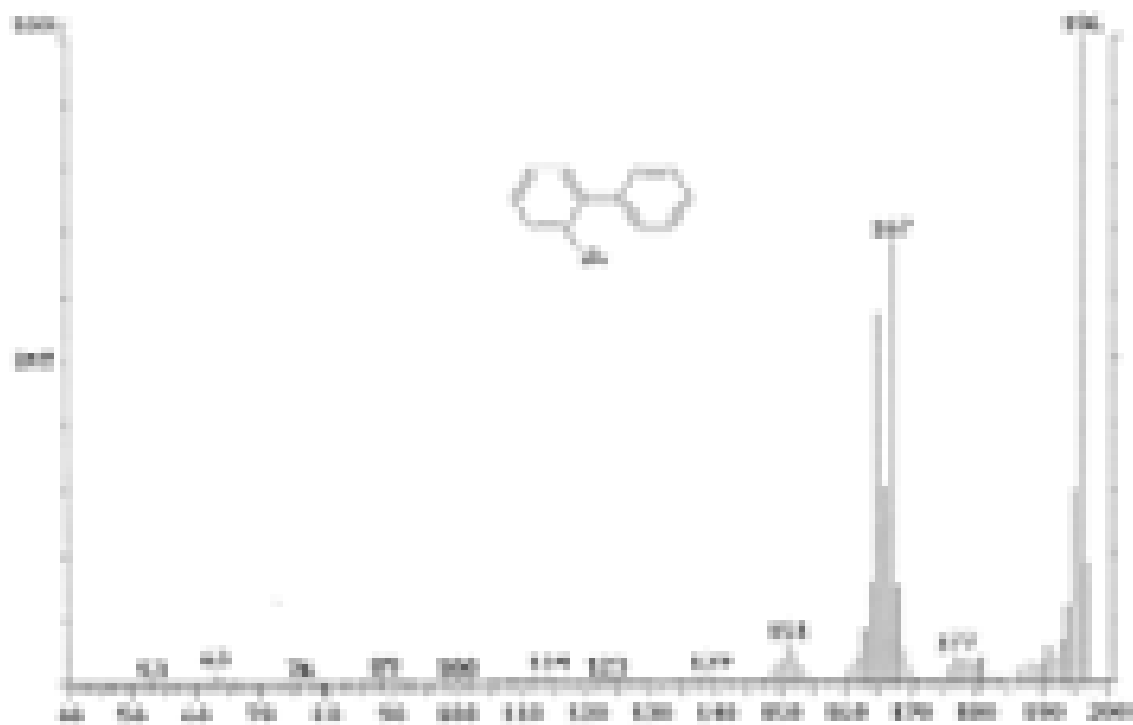


Figura A14. Espectro de masas de 2-etilbifenilo.



**Figura A15.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de DBT utilizando  ${}^i\text{PrMgCl}$  como nucleófilo



**Figura A16.** Espectro de masas de 2-isopropilbifenilo.

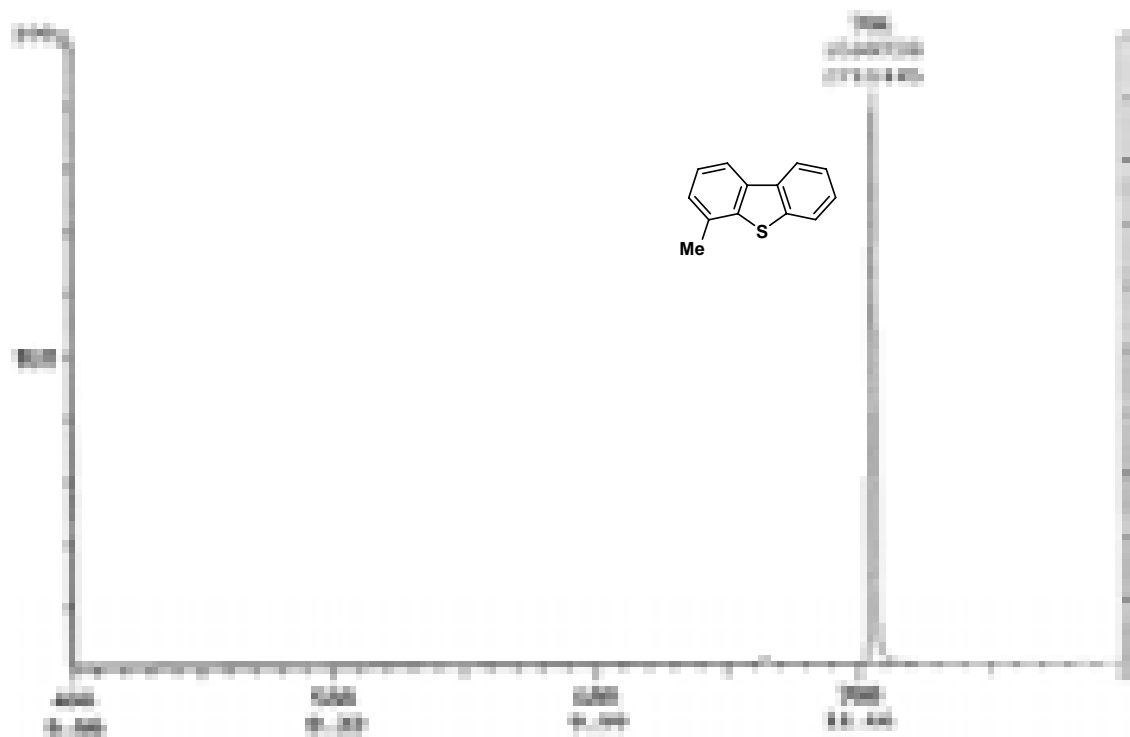


Figura A17. Cromatograma del estándar de 4-MeDBT.

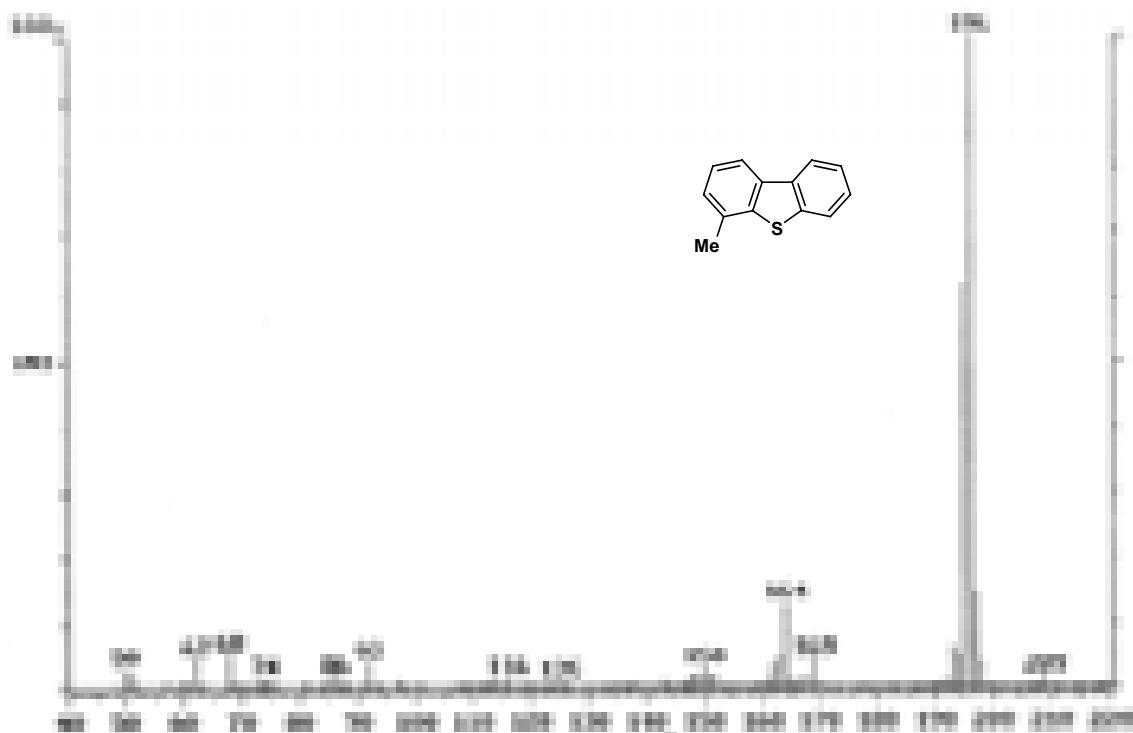
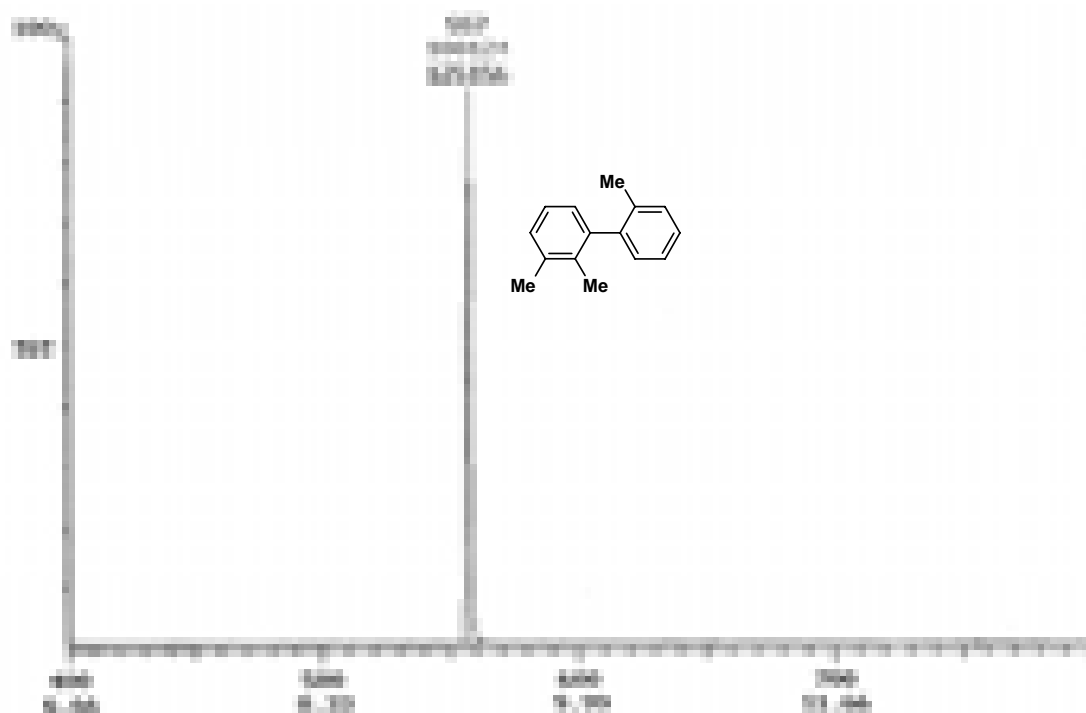
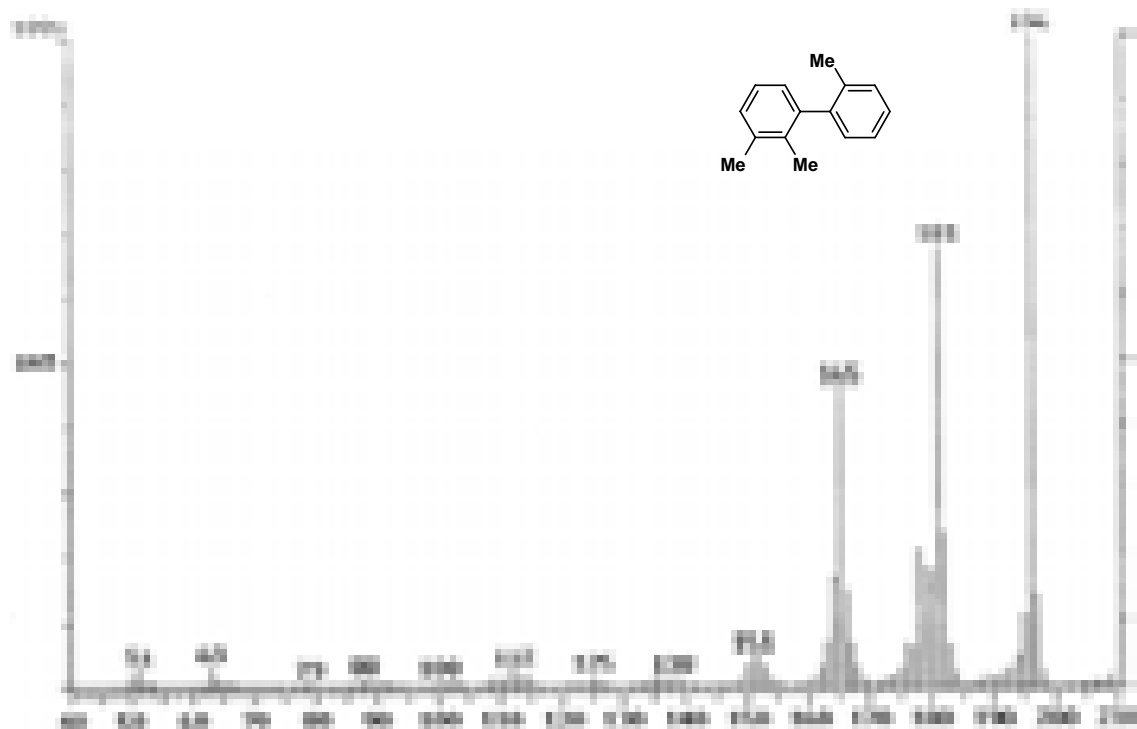


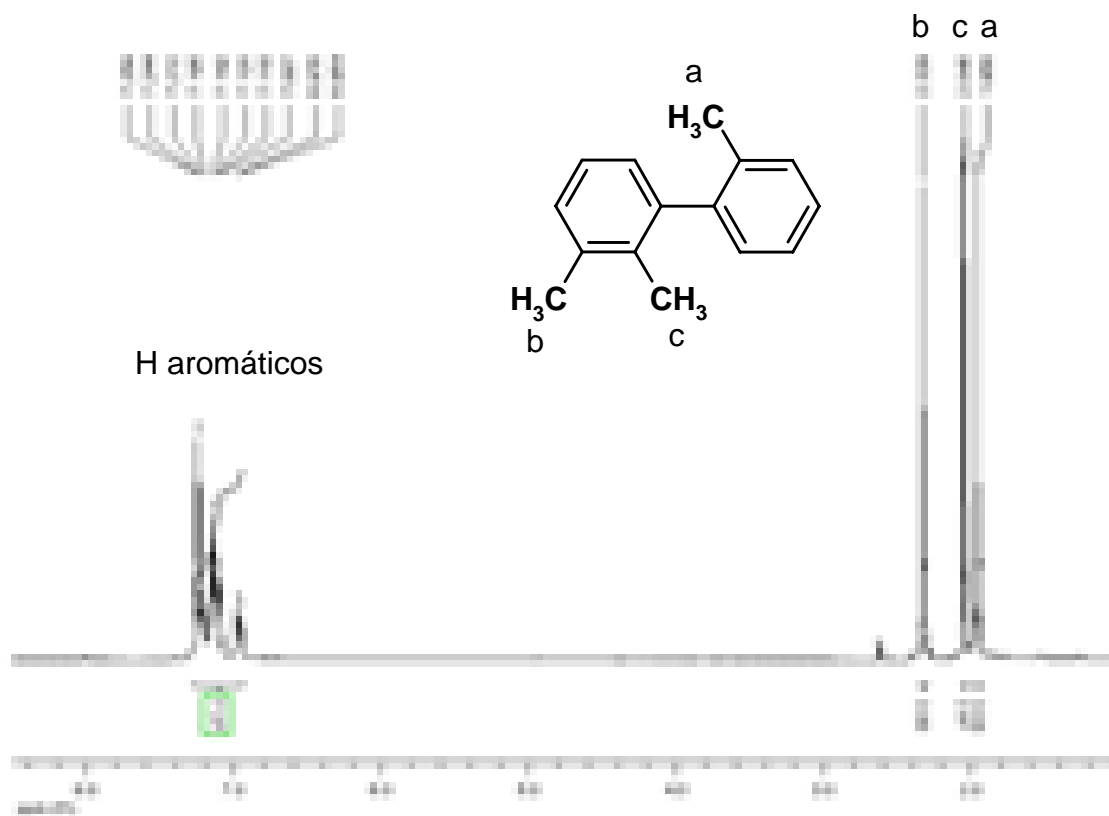
Figura A18. Espectro de masas del estándar de 4-MeDBT.



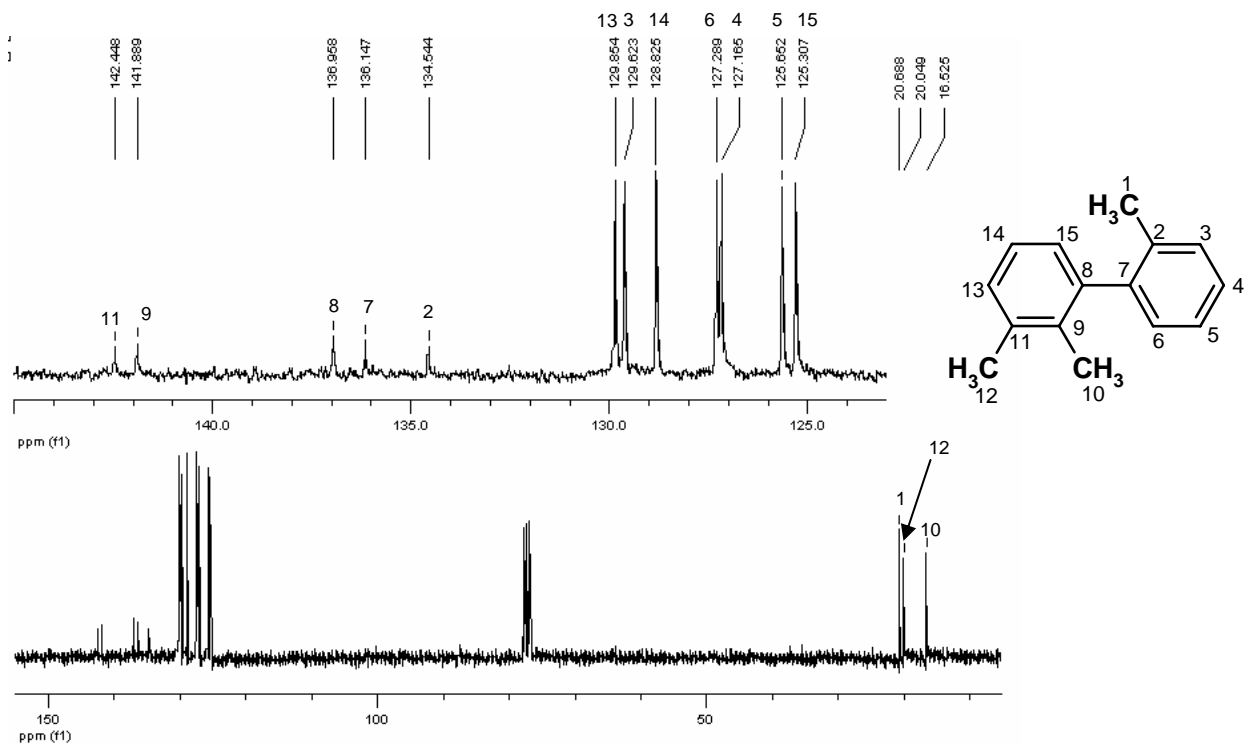
**Figura A19.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de 4-MeDBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.



**Figura A20.** Espectro de masas de 2,2',3-trimetilbifenilo.



**Figura A21.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2',3-trimetil biphenilo obtenido en las reacciones de desulfuración de 4-MeDBT



**Figura A22.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 2,2',3-trimetil biphenilo obtenido en las reacciones de desulfuración de 4-MeDBT

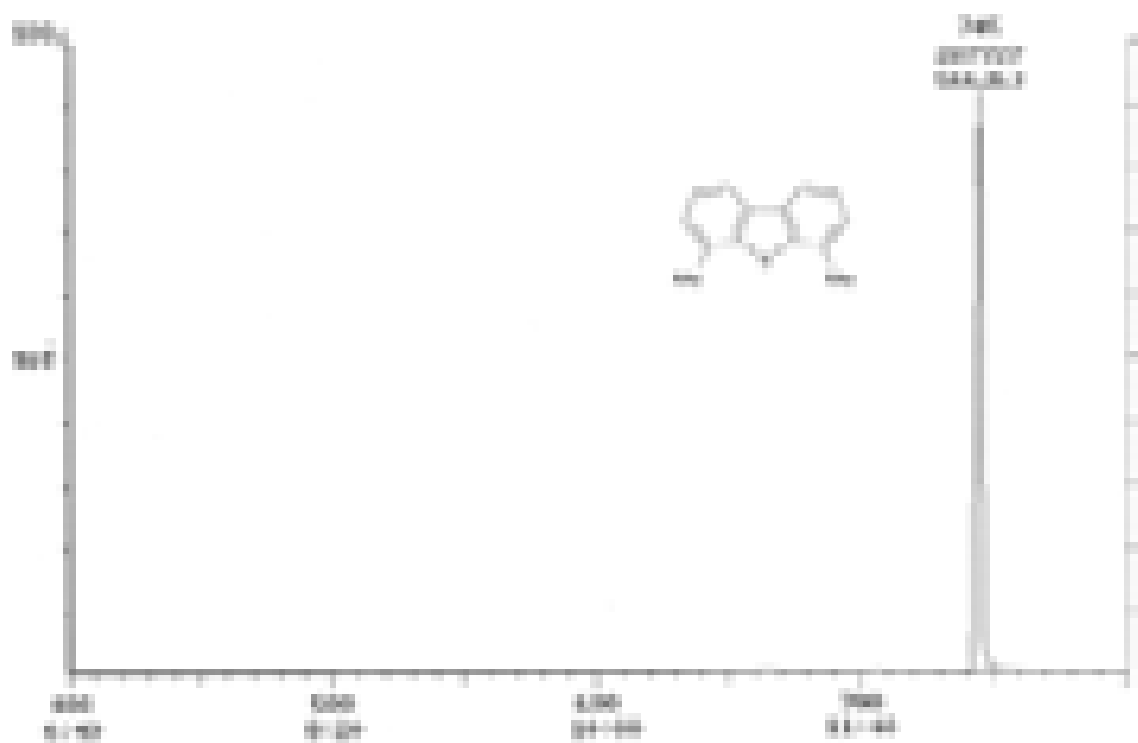


Figura A23. Cromatograma del estándar de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.

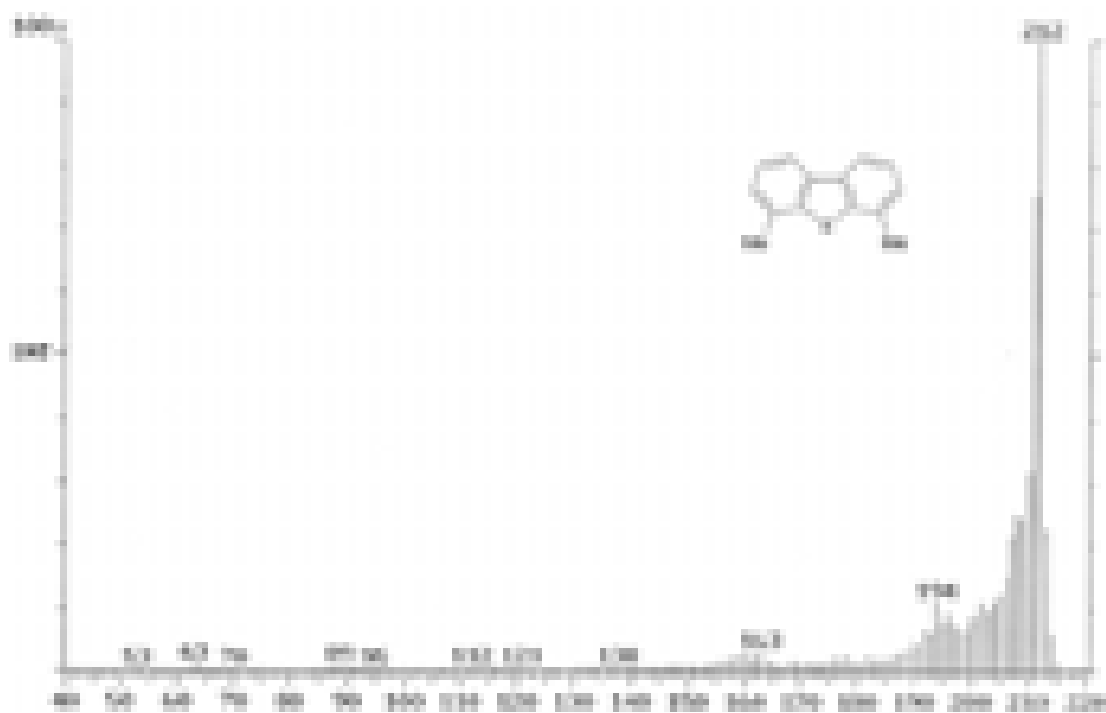
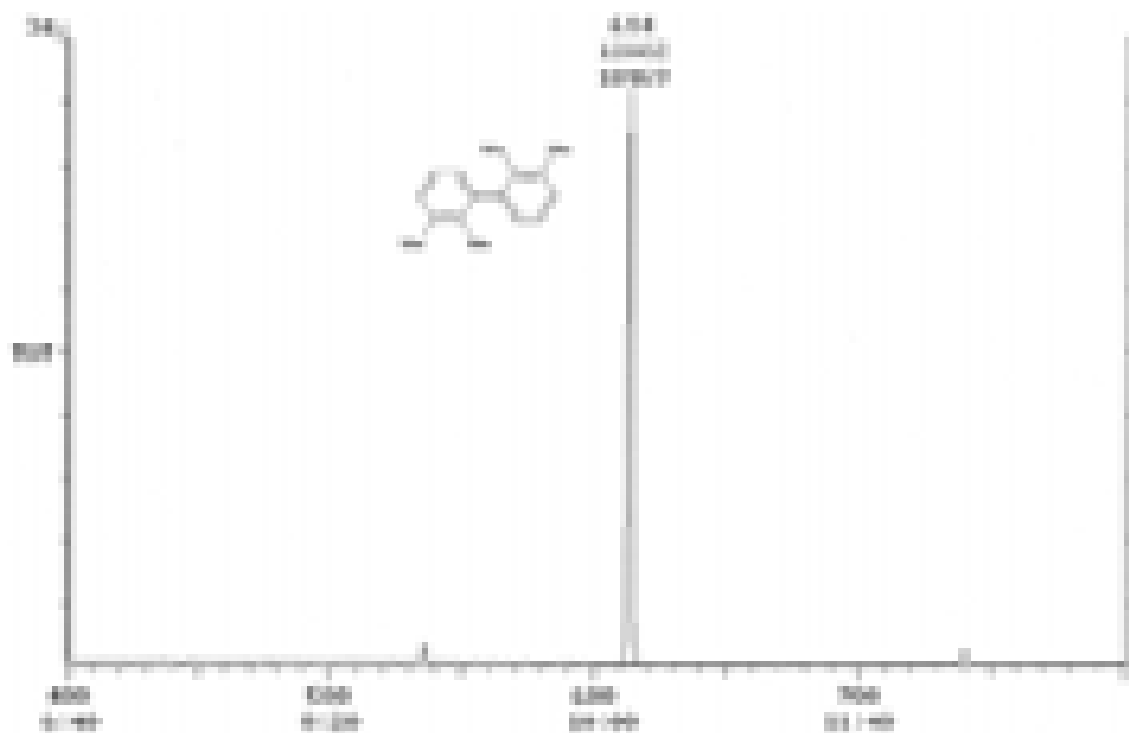
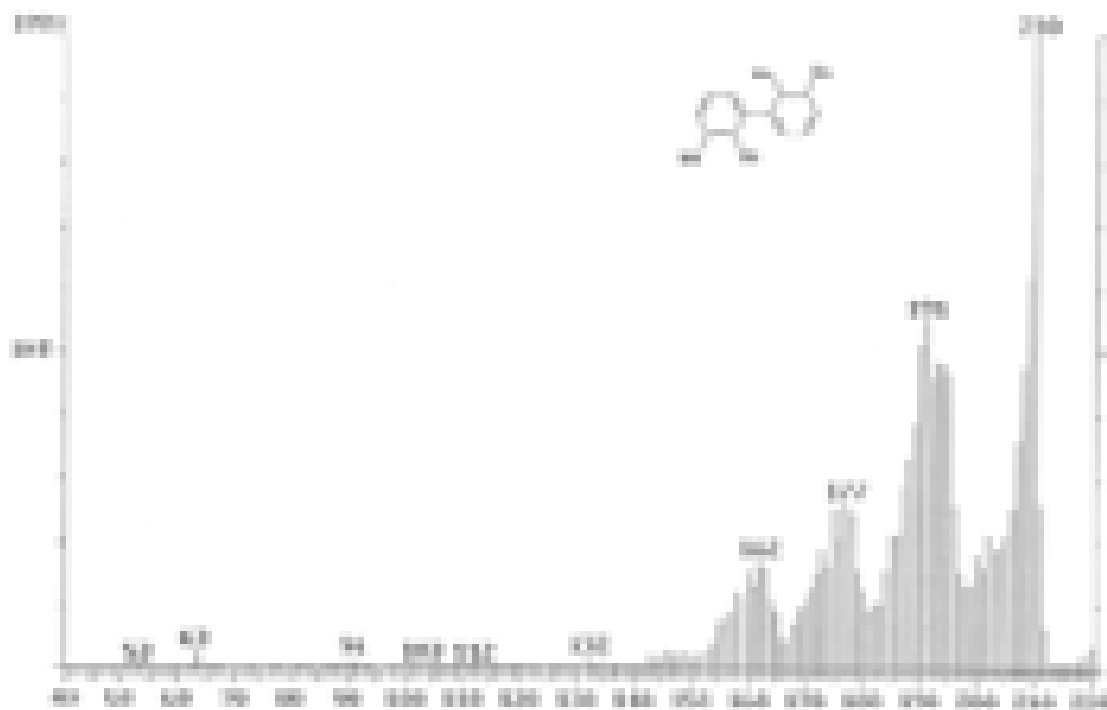


Figura A24. Espectro de masas del estándar de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.

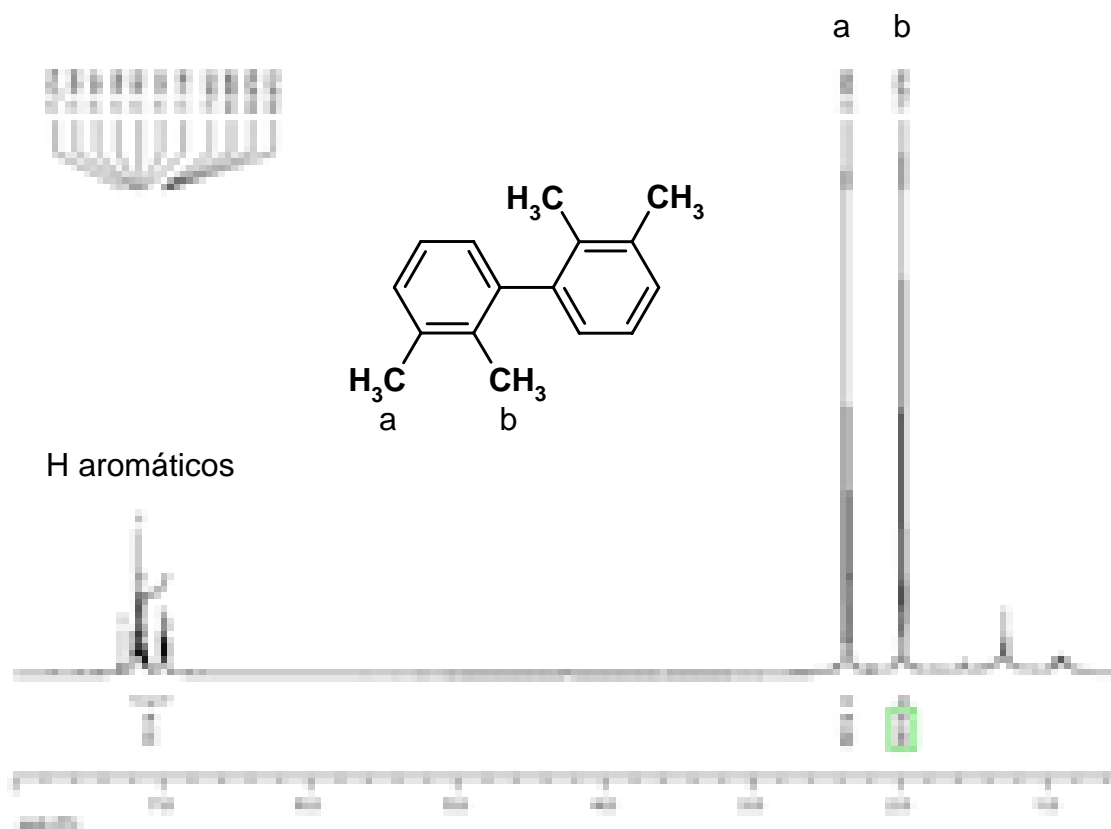


**Figura A25.** Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.

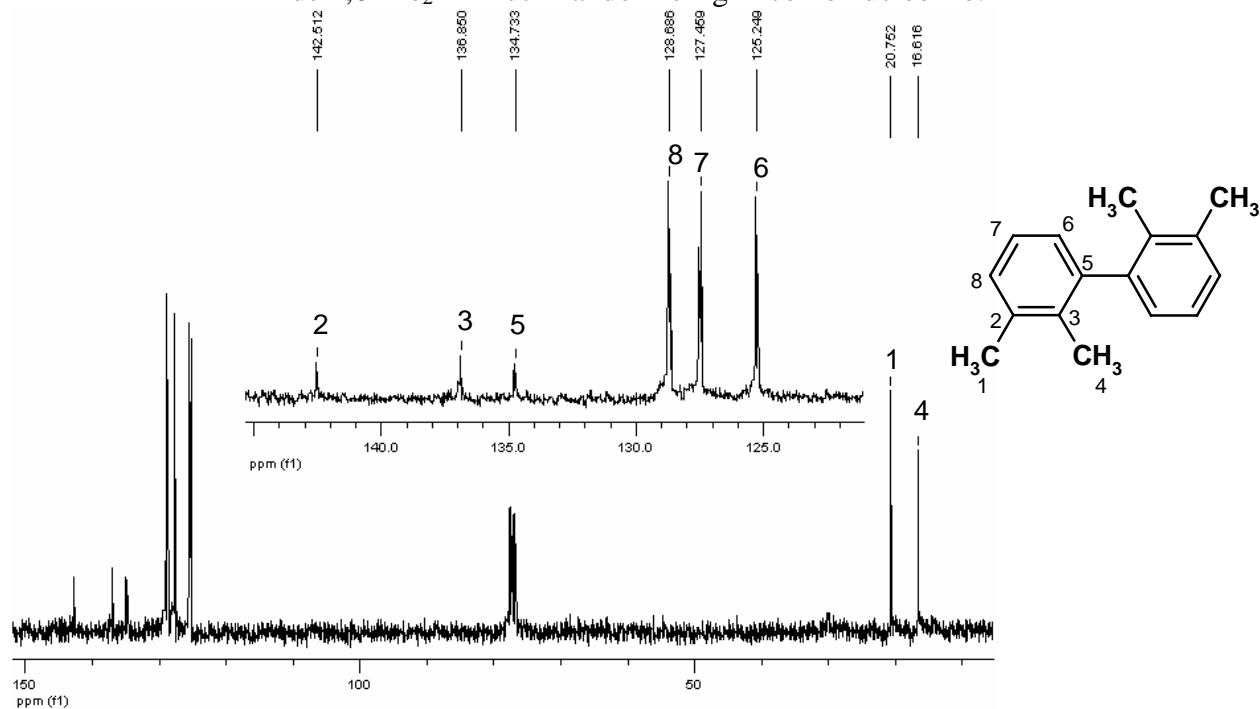


**Figura A26.** Espectro de masas de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.

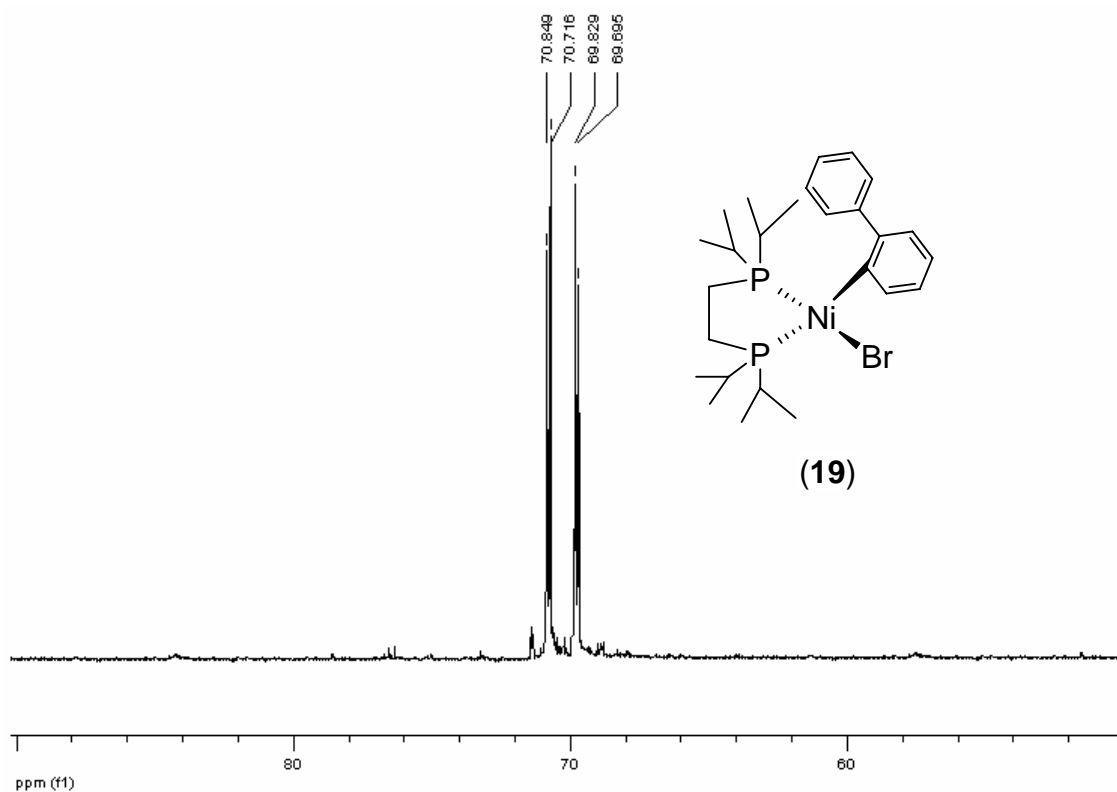




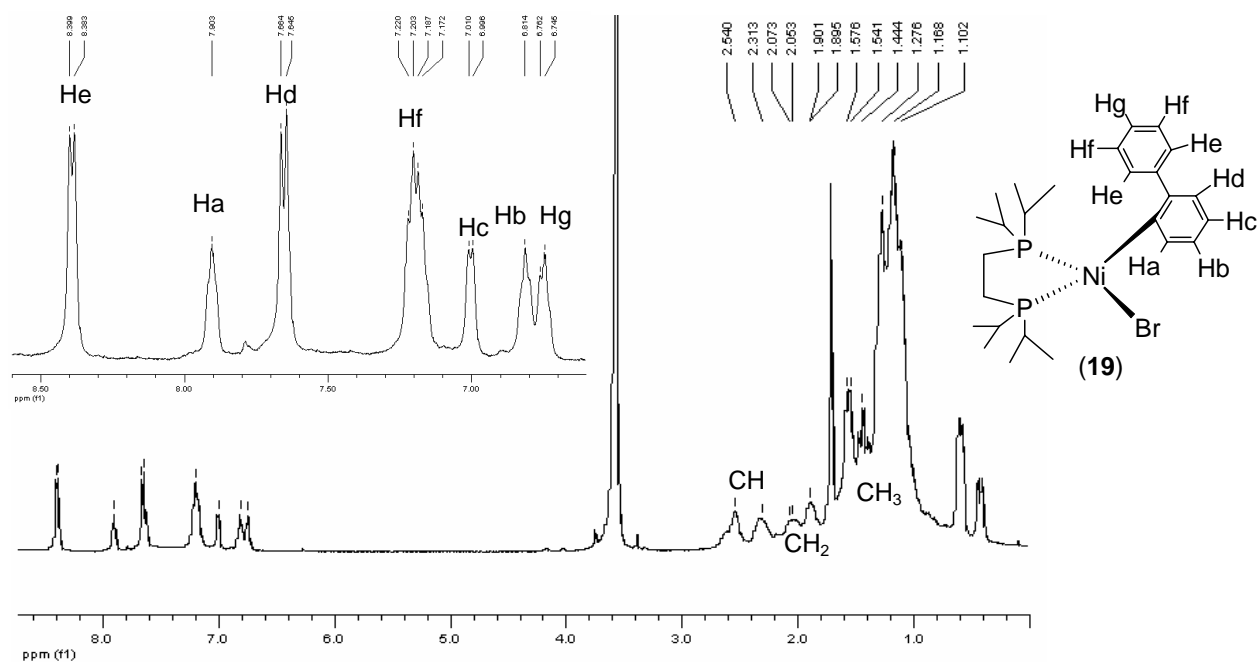
**Figura A27.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.



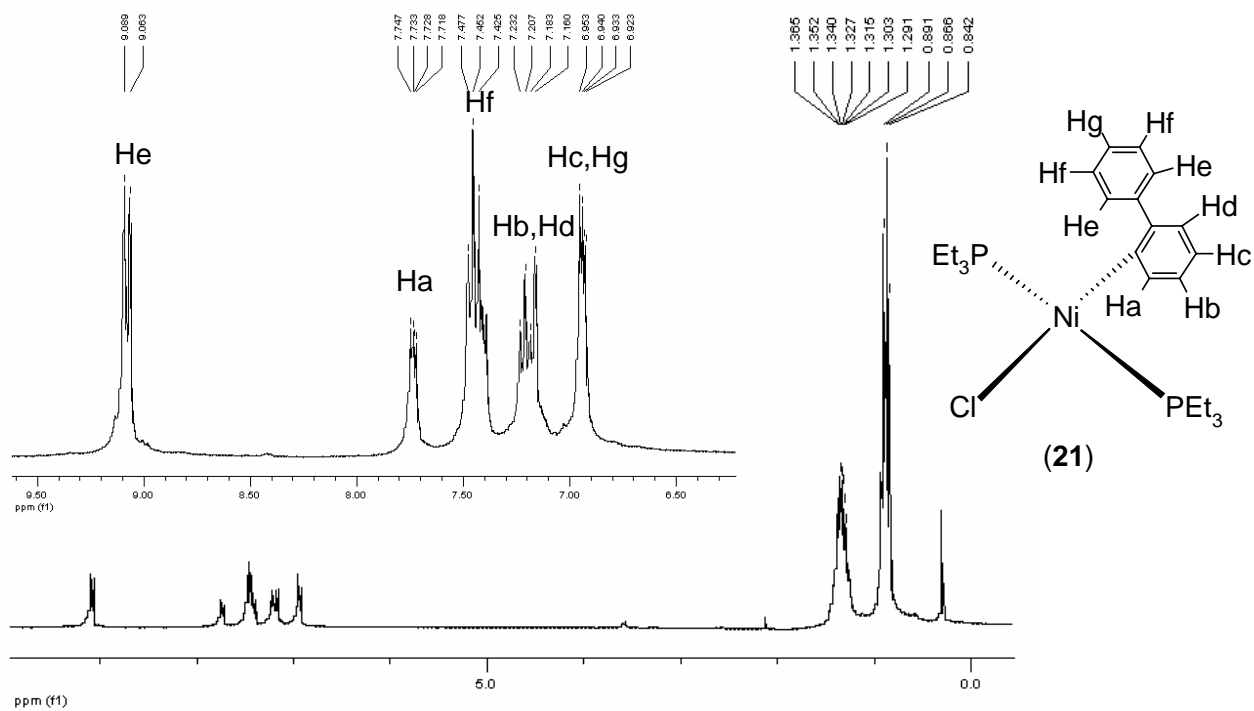
**Figura A28.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2,2',3,3'-tetrametilbifenilo obtenido en la desulfuración de 4,6-Me<sub>2</sub>DBT utilizando MeMgBr como nucleófilo.



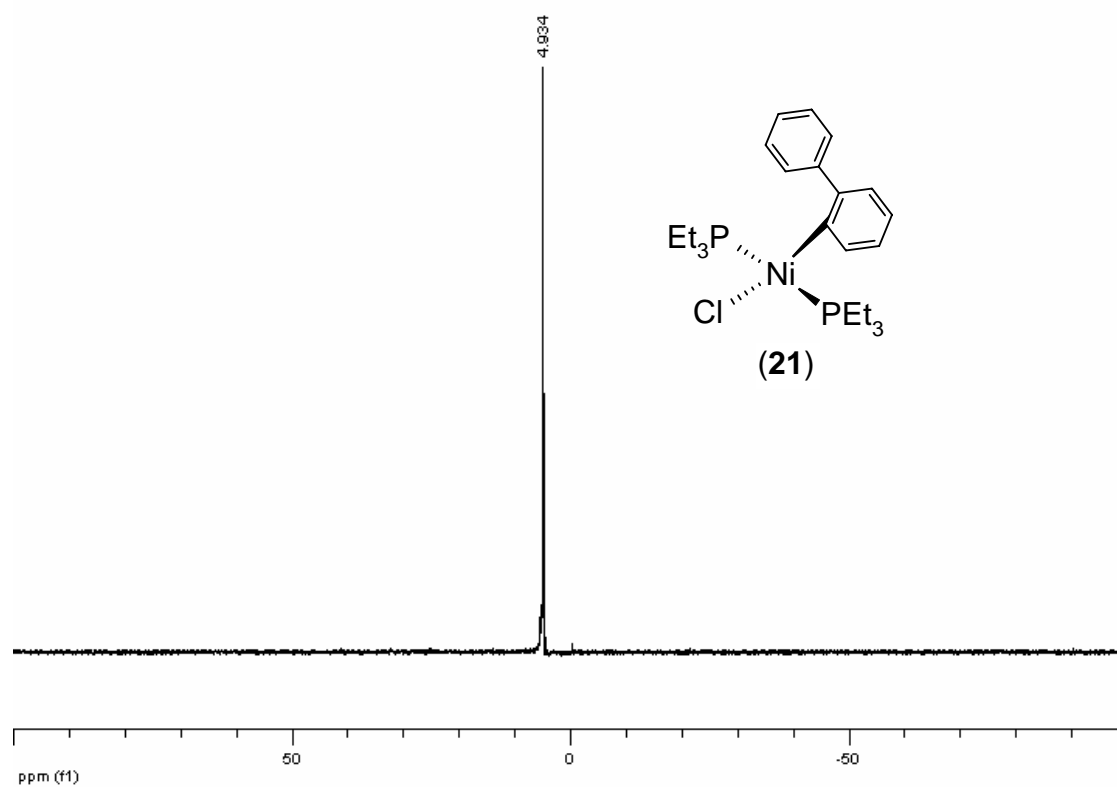
**Figura A29.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Br})]$  (19).



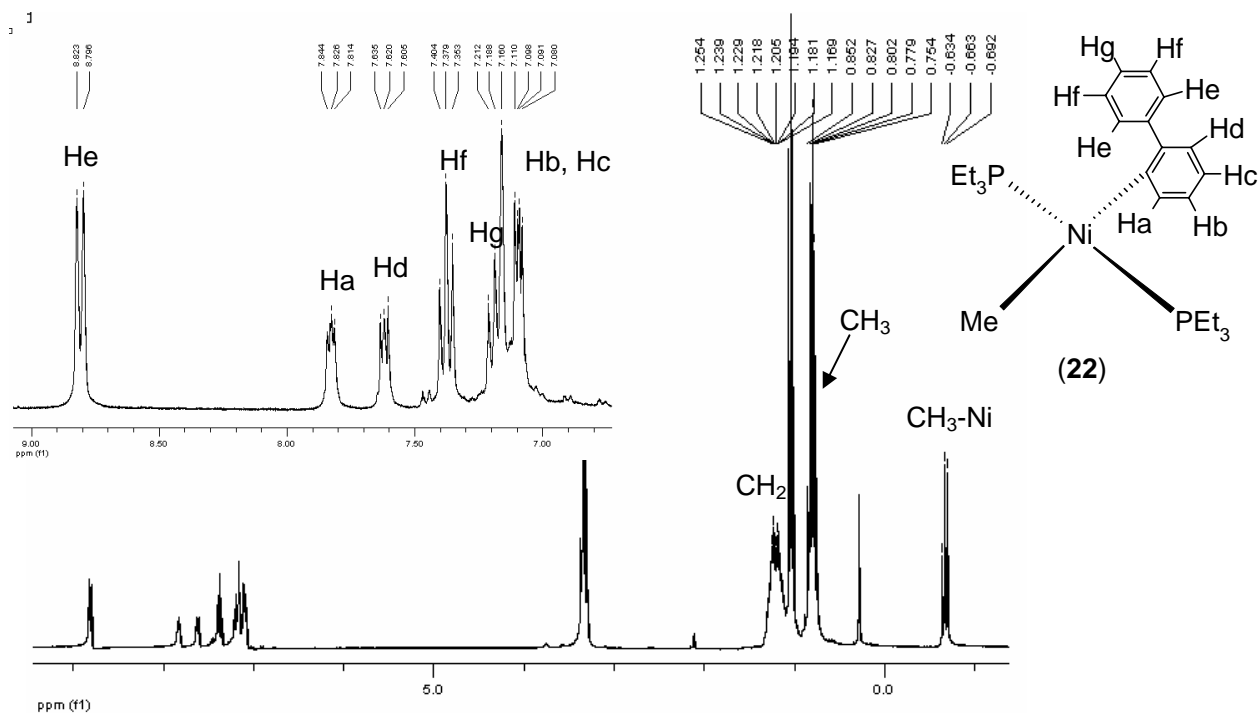
**Figura A30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Br})]$  (19).



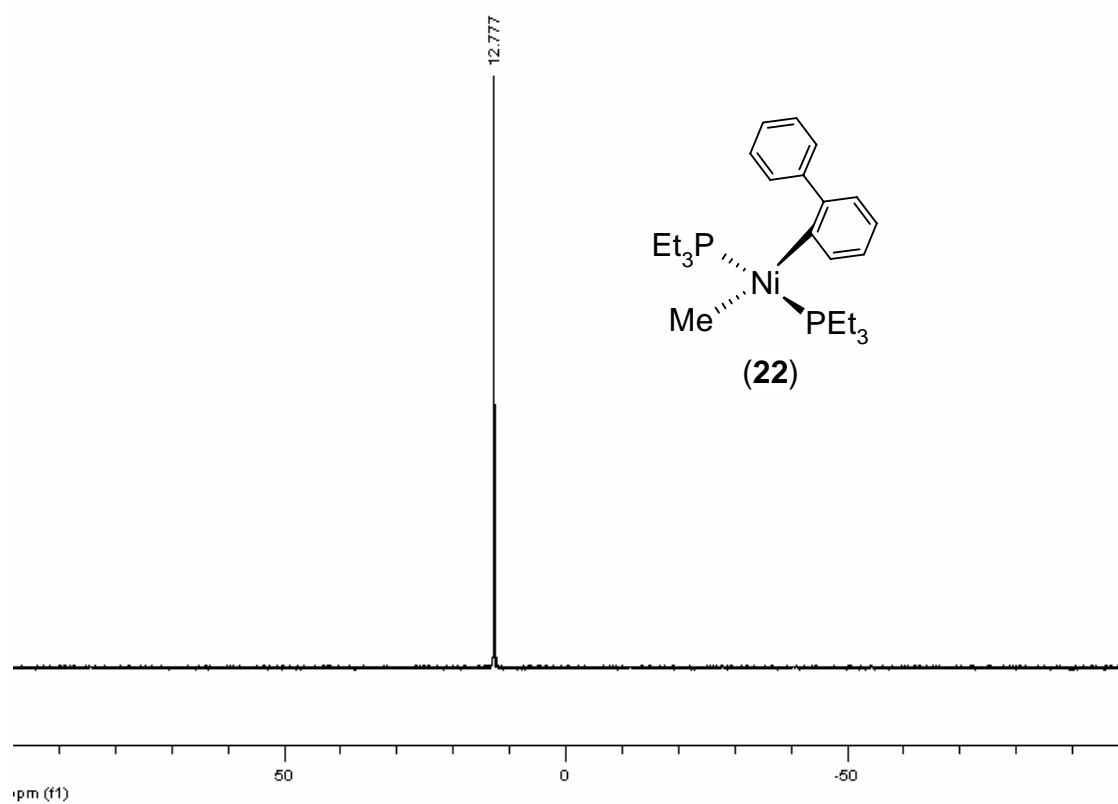
**Figura A31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del compuesto  $\text{trans}[(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Cl})]$  (**21**).



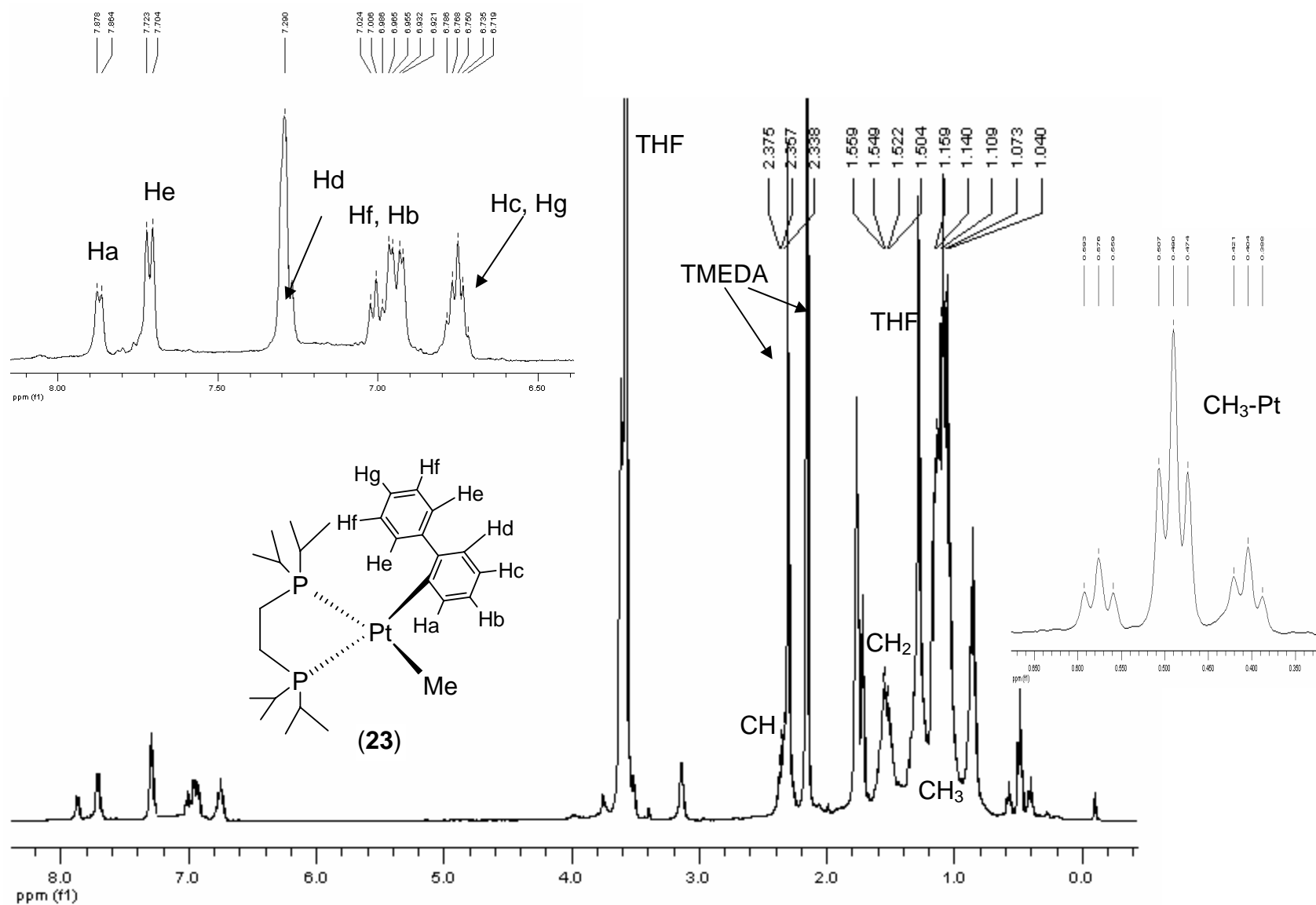
**Figura A32.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del compuesto  $\text{trans}[(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Cl})]$  (**21**).



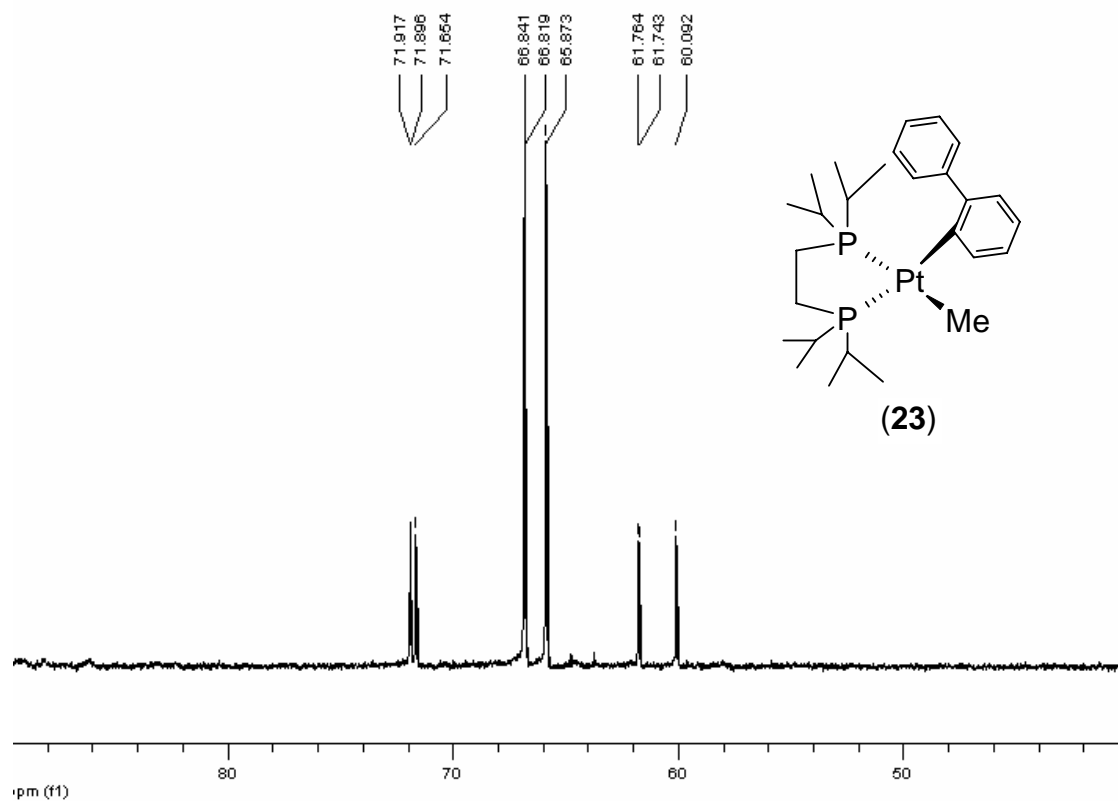
**Figura A33.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del compuesto *trans*- $[(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Me})]$  (**22**).



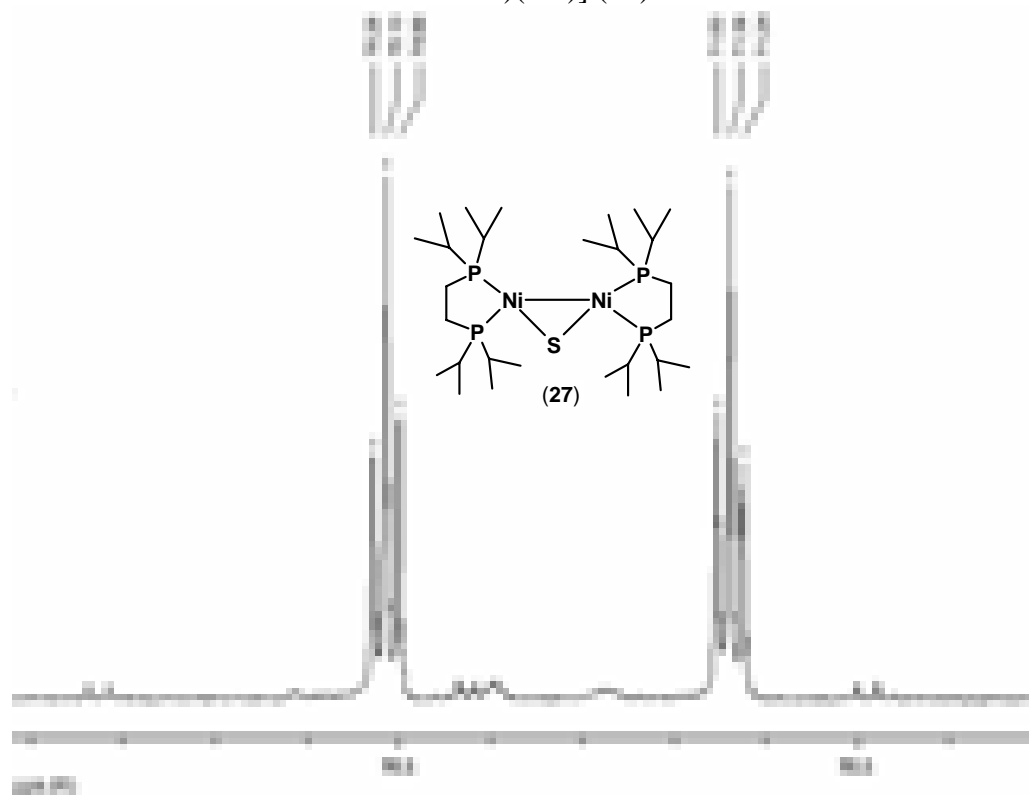
**Figura A34.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del compuesto *trans*- $[(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Me})]$  (**22**).



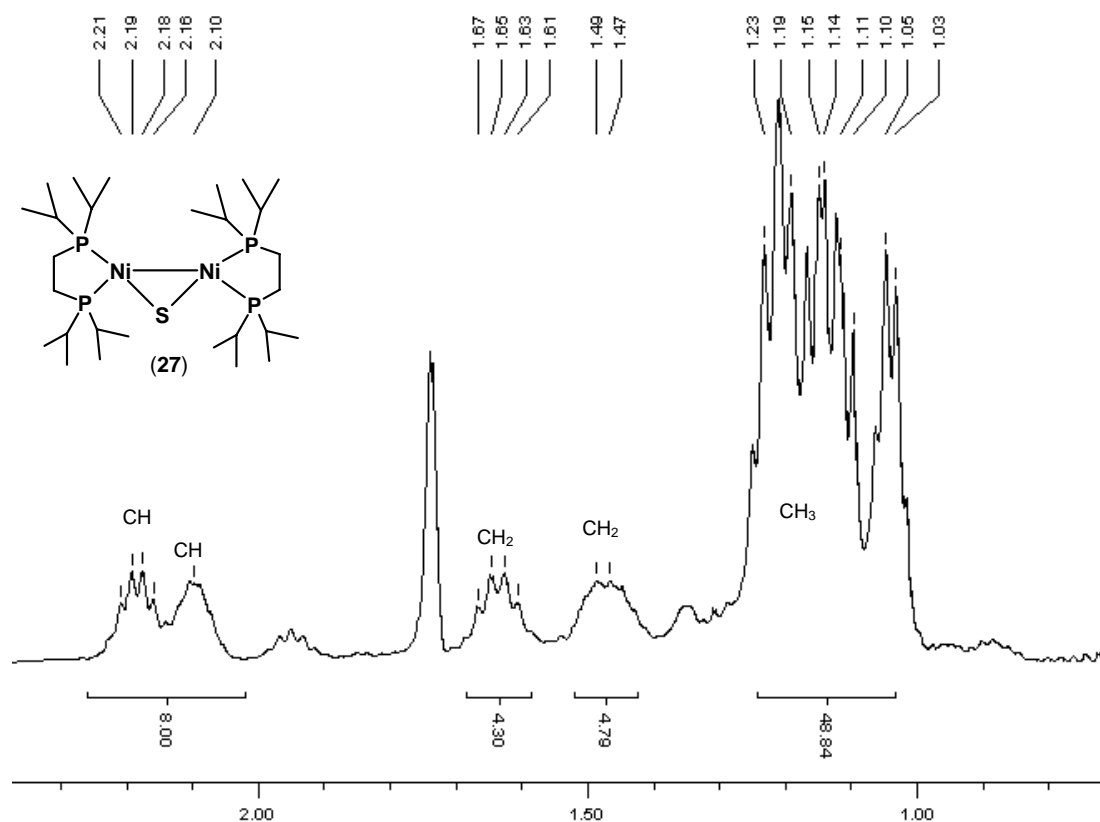
**Figura A35.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Me})]$  (**23**).



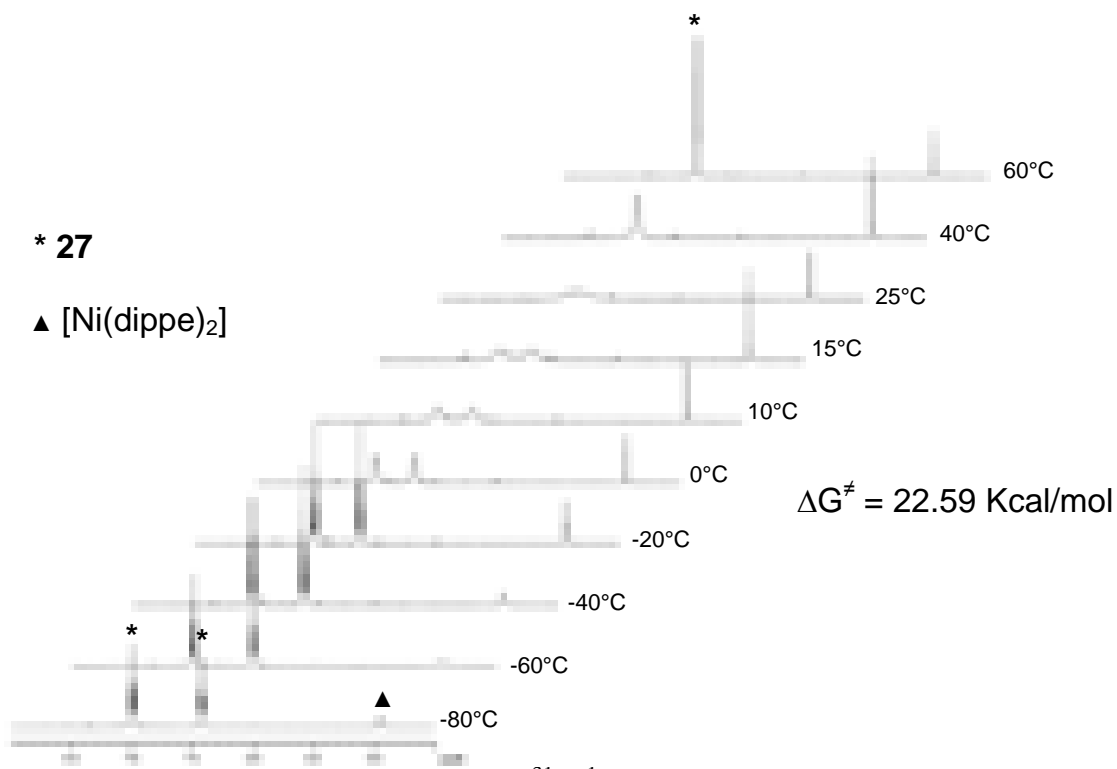
**Figura A36.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^1\text{-C-2-bifenil})(\text{Me})]$  (22).



**Figura A37.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]$  (27).



**Figura A38.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]$  (**27**).



**Figura A39.** Espectros de RMN-TV de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-S})]$  (**27**).

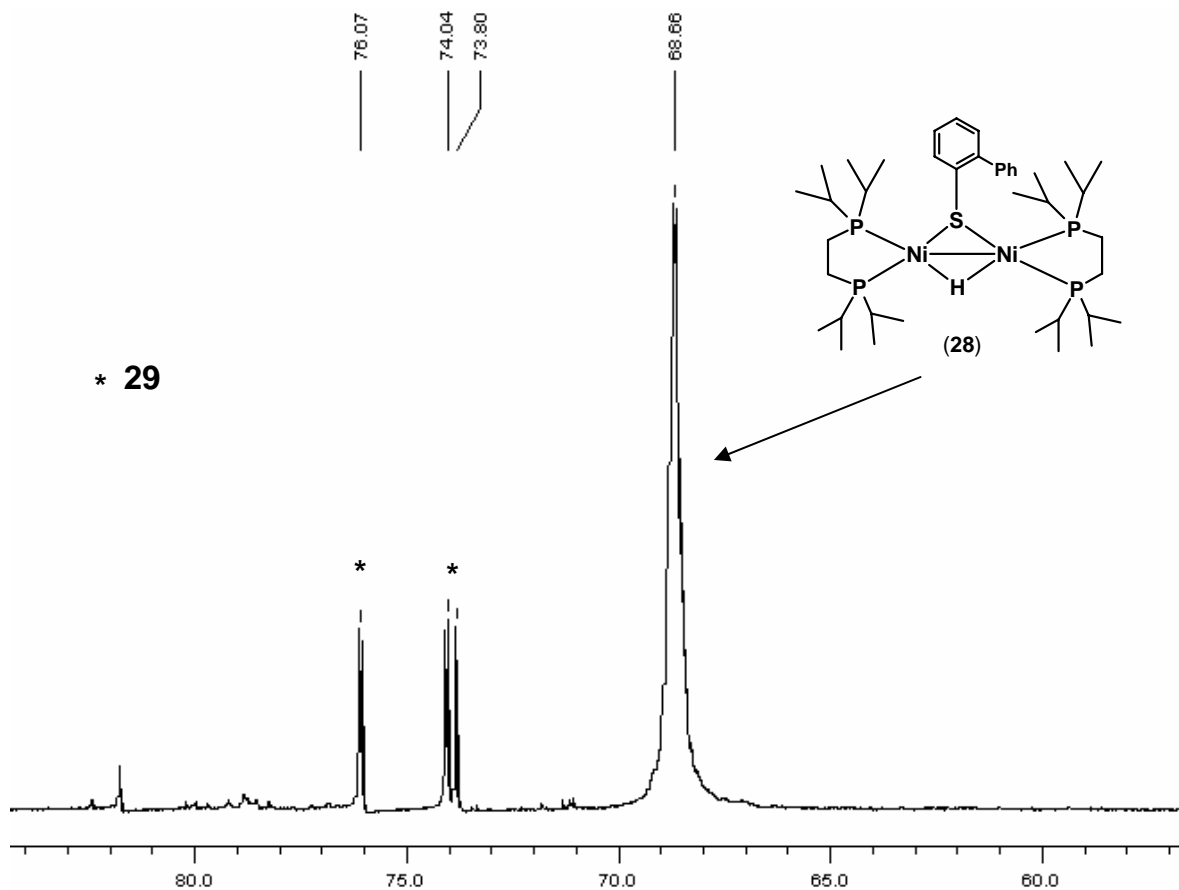


Figura A40. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}S\text{-}2\text{-biphenyl})]$  (28)

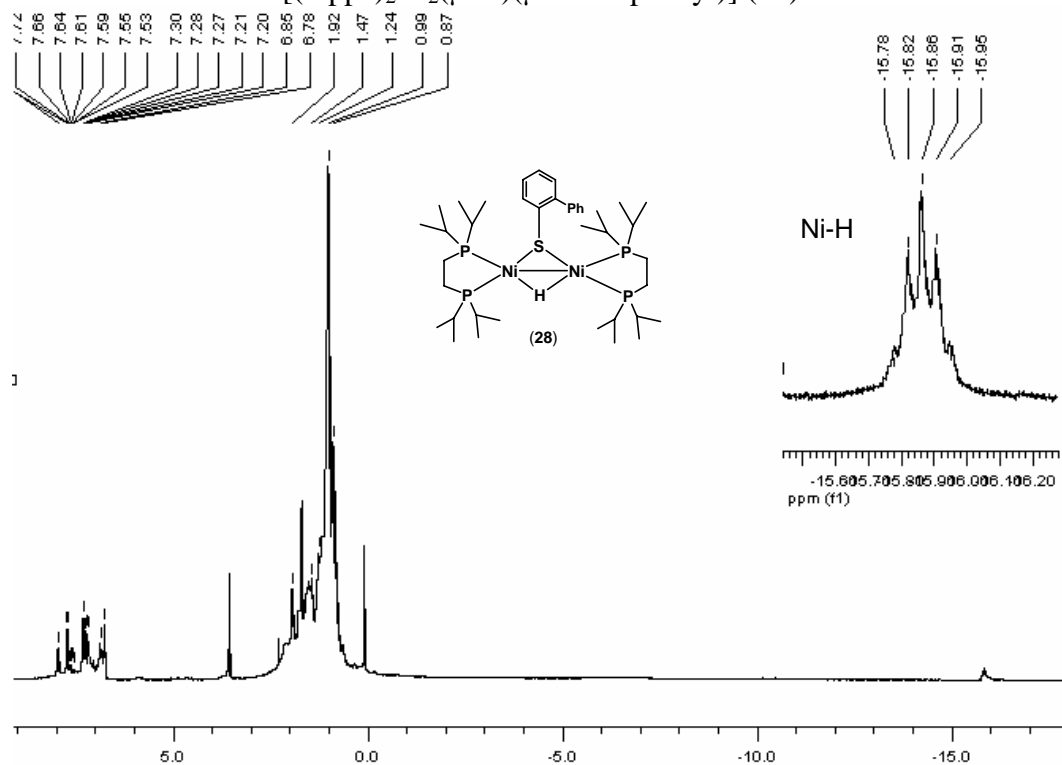
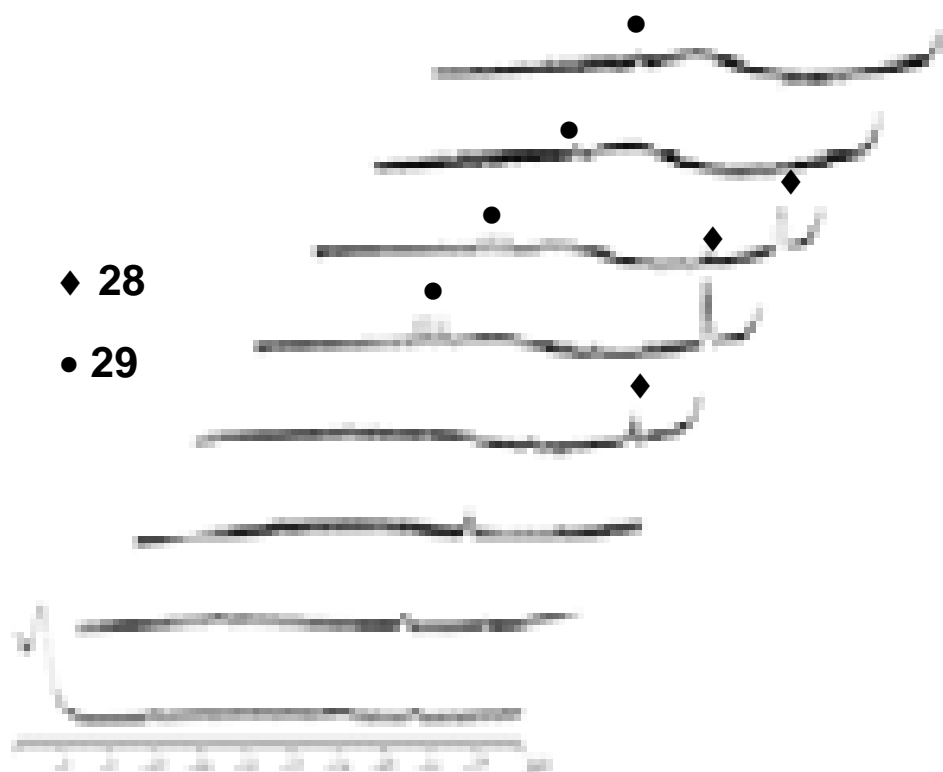
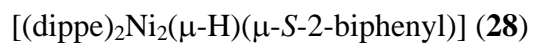
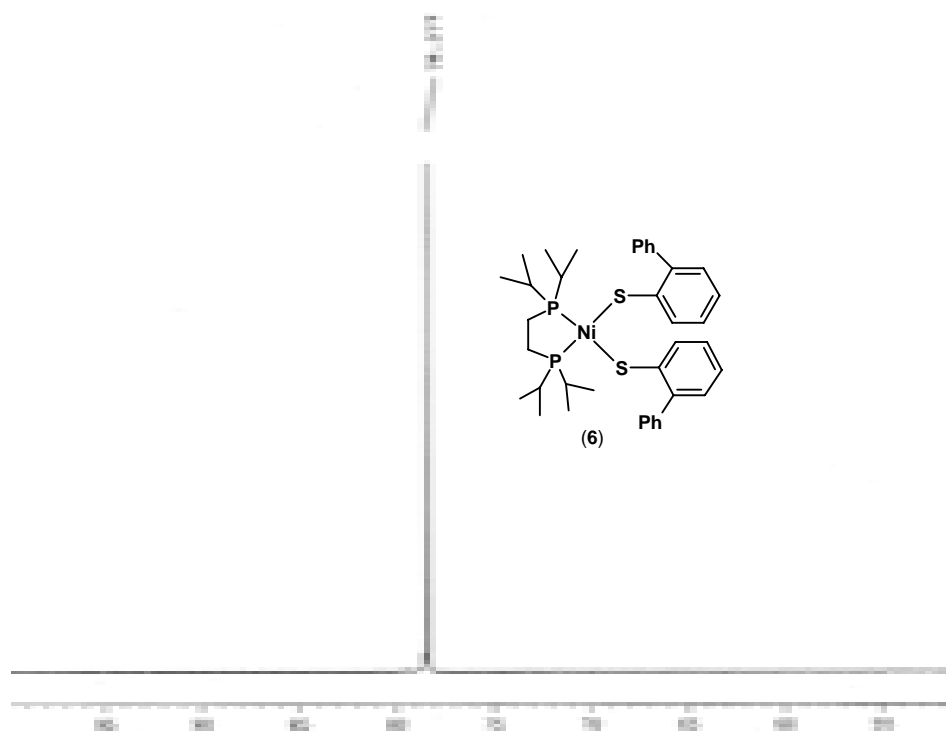


Figura A41. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto

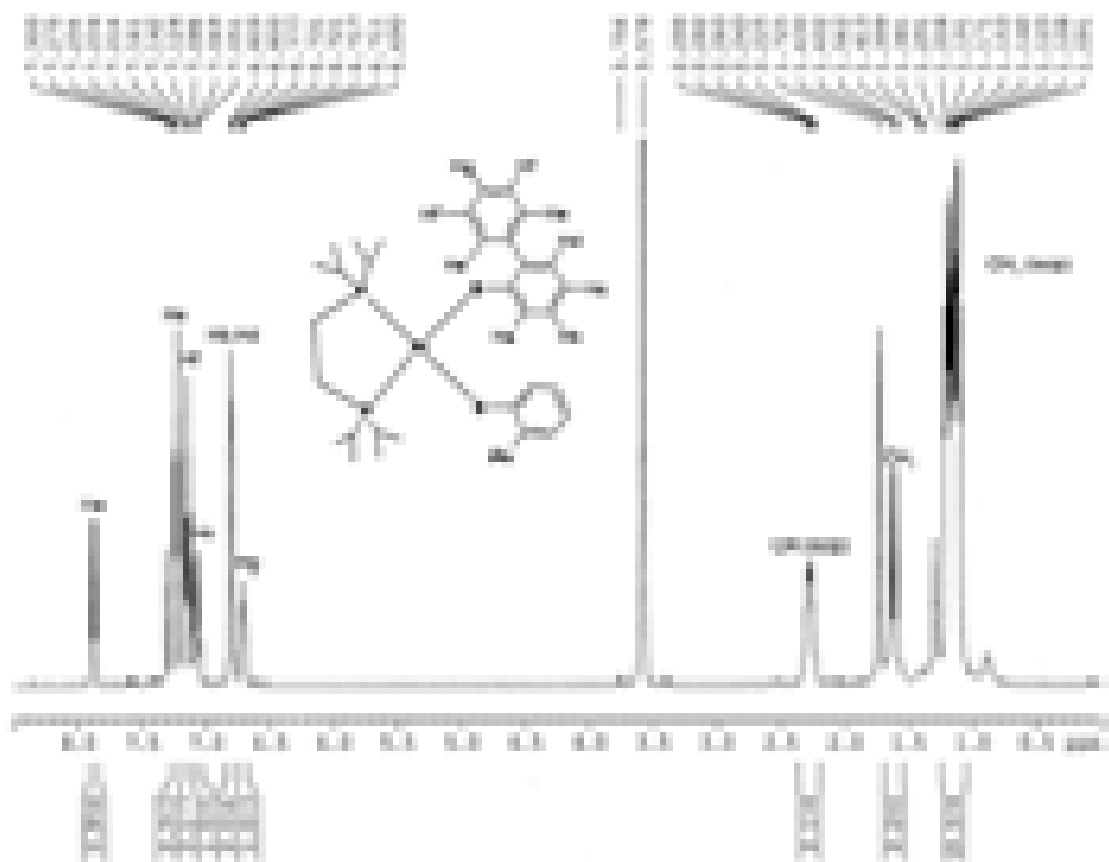




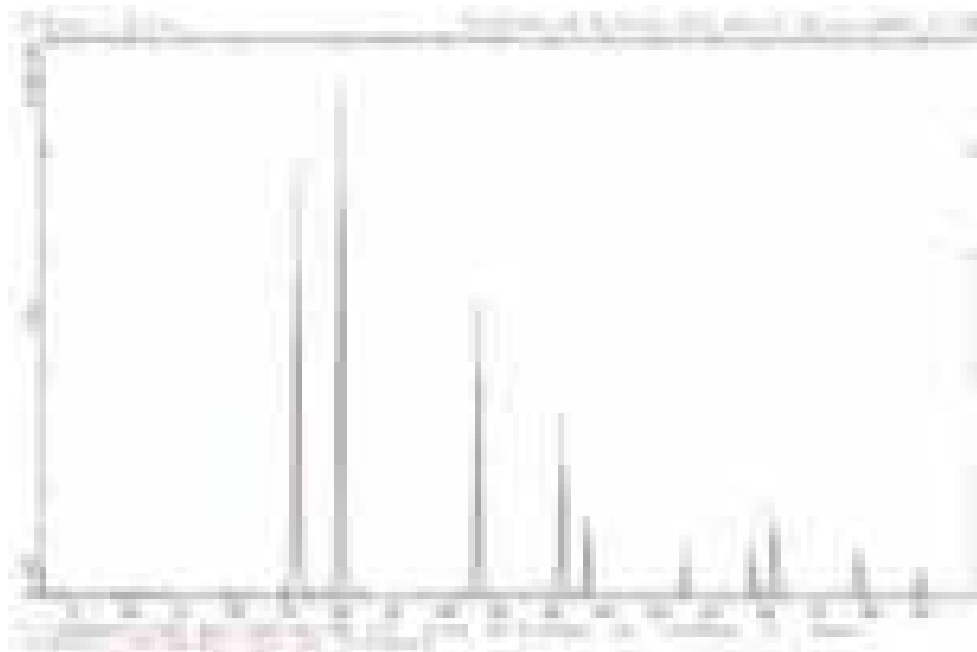
**Figura A42.** Espectros de RMN-TV de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) de la reacción de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  con 2 equivalentes de bifenil-2-tiol.



**Figura A43.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-}S\text{-bifenil-2-tiolato})_2] \text{ (31)}$



**Figura A44.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-S-bifenil-2-tiolato})_2]$  (**31**).



**Figura A45.** Espectro de rayos-X de polvos del  $\text{PbS}$  formado a partir de la reacción de  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  generado de la hidrólisis de  $\text{MgS}$ .

# **10. Publicaciones**

# Catalytic Desulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene with Nickel Compounds

Jorge Torres-Nieto, Alma Arévalo, Ponciano García-Gutiérrez,  
Alberto Acosta-Ramírez, and Juventino J. García\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510

Received July 7, 2004

**Summary:** Catalytic amounts of the compounds [(dippe)-NiH]<sub>2</sub> (**1**), [(dcpe)NiH]<sub>2</sub> (**2**), and [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**3**) (1–0.1 mol %) with alkyl Grignard reagents promoted the desulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene, to produce the corresponding biphenyls (90–100%) in toluene or mixtures of biphenyls and thiols favored in THF. Also, the thianickelacycle [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-C,S-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**4**) was used as a catalyst precursor to test its participation as an active intermediary in the catalytic cycle.

## Introduction

The removal of sulfur from fuels is necessary for the reduction of pollution in the atmosphere by sulfur oxides.<sup>1</sup> The sulfur content in gasoline and diesel fuel will be reduced from the current levels of 300–500 ppm to meet the market limits in the United States of <30 ppm in 2006<sup>2</sup> and in Europe of <10 ppm by 2008.<sup>3</sup> Currently the desulfurization of petroleum feedstocks very much depends on catalytic hydrodesulfurization (HDS).<sup>4</sup> The commercial HDS process uses the cobalt- or nickel-doped molybdenum sulfide catalyst supported on alumina; however, the highest activity has been shown by platinum group metals, at least in model reactor studies, but they are not commercially used because of their higher cost.<sup>5</sup> Thus, a variety of organometallic compounds containing transition metals have been studied in homogeneous HDS reactions with thiophenes.<sup>6</sup> The less reactive thiophenes are dibenzothiophene (DBT) and its hindered analogues: those with alkyl groups in the 4 and 6 positions (4-RDBT and 4,6-R<sub>2</sub>DBT), which constitute the bulk of the remaining sulfur compounds in petroleum fuels and must be removed in order to meet the above quoted environmental requirements.

It has been reported that transition metal-mediated C–S bond cleavage reactions take place for a variety of sulfur-containing molecules.<sup>7</sup> Of these, the reactions of Grignard reagents with thiophenes, benzothiophene, and DBT in the presence of nickel halide phosphine complexes (10 mol %) are of particular interest, as they give sulfur-free cross-coupling products, such as 2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl from DBT and methylmagnesium bromide.<sup>8</sup> A related report has recently appeared in which a variety of Ni(0) catalysts (3 mol %) mediated the formation of chiral 1,1'-binaphthyls in the asymmetric cross-coupling of dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d'*]thiophene with the Grignard reagents and which has expanded the use of 1,9-disubstituted dibenzothiophenes.<sup>9</sup>

The use of organometallic nickel complexes in conjunction with other nucleophiles, like added hydride reagents, has been shown to desulfurize a variety of DBTs, affording the corresponding biphenyls as the organic products.<sup>10</sup> However, there are very few examples of structural characterization of the organometallic nickel fragments involved; the best examples in the field have been reported by Vicic and Jones,<sup>11</sup> using nickel(0) compounds, which were able to activate both C–S bonds of DBT and 4-MeDBT at room temperature and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT at 90 °C. All the reactions studied are stoichiometric reactions that yield several other organometallic compounds as well as the release of the corresponding biphenyls if a hydride, proton, or a hydrogen atom source is present. Very few compounds are known to ring open 4,6-Me<sub>2</sub>DBT to yield desulfurization products, to the best of our knowledge none of them under catalytic conditions.<sup>12–14b</sup>

(7) Luh, T.-Y.; Ni, Z.-J. *Synthesis* **1990**, 89.

(8) Wenkert, E.; Ferreira, T. W.; Michelotti, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 637.

(9) Shimada, T.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13396. (b) Cho, Y.-H.; Kina, A.; Shimada, T.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3811.

(10) Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7763. (b) Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2963. (c) Becker, S.; Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4848.

(11) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855. (b) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606.

(12) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3411.

(13) Yu, K.; Li, H.; Watson, E. J.; Virkaitis, K. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3550.

(14) See for instance: (a) García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179. (b) Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 1680. (c) Hernández, M.; Miralrio, G.; Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J. J.; López, C.; Maitlis, P. M.; Del Río, F. *Organometallics* **2001**, *20*, 4061. (d) Chehata, A.; Oviedo, A.; Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1585. (e) Picazo, G.; Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4734.

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

(1) See for instance: Angelici, R. J. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994; p 1433.

(2) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>).

(3) European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.

(4) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1996. (b) Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*; Kondasa-Wiley-VCH: Tokyo, 1999.

(5) Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.

(6) For recent reviews see: (a) Sanchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. (b) Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1259. (c) Angelici, R. J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073.

**Table 1. Nickel-Catalyzed Desulfurization with Grignard Reagents<sup>a</sup>**

entry	complex (equiv)	thiophene (equiv)	Grignard (equiv)	solvent	organics (yield %)
1	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (100)
2	<b>1</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh–PhMe (93), DBT (7)
3	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	MePh–PhMe (60), MePh–PhSH (25), DBT (15)
4	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	mesitylene	MePh–PhMe (90), MePh–Ph (10)
5	<b>1</b> (1)	DBT (100)	<sup>4</sup> PrMgCl (300)	toluene	Ph–Ph (70), <sup>4</sup> PrPh–Ph (30)
6	<b>4</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (91), DBT (9)
7	<b>2</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (76), MePh–Ph (5), DBT (19)
8	<b>3</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (100)
9	<b>3</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh–PhMe (100)
10	<b>3</b> (1)	4-MeDBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe (100)
11	<b>1</b> (1)	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (26), Me <sub>2</sub> Ph–PhMe (2), 4,6-Me <sub>2</sub> DBT (72)
12	<b>3</b> (1)	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (46), Me <sub>2</sub> Ph–PhMe (2), 4,6-Me <sub>2</sub> DBT (51)
13	<b>3</b> (1)	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (50)	MeMgBr (150)	toluene	Me <sub>2</sub> Ph–PhMe <sub>2</sub> (98), Me <sub>2</sub> Ph–PhMe (2)
14	<b>3</b> (1)	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)	<sup>4</sup> PrMgCl (300)	toluene	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)
15	none	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	4,6-Me <sub>2</sub> DBT (100)
16	<b>5</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (100)

<sup>a</sup> The reaction was carried out at reflux of the corresponding solvent, for 5 days, typically using approximately 0.058 mmol of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC–MS after workup.

These results, along with our interest in metal-promoted HDS modeling studies,<sup>14</sup> encouraged us to explore the reactivity of [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (**1**) and [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**3**) with DBTs and Grignards to yield substituted biphenyls via a homogeneous catalytic desulfurization system that we report herein. Mechanistic insight for these desulfurizations is also provided.

The reactions were performed in a variety of conditions;<sup>15</sup> however the most relevant experiments are summarized in Table 1. In general, compounds **1–3** are able to desulfurize DBTs in good yields, complex **1** generates complex **4**, and compounds **2** and **3** might generate the analogue derivatives, with some important differences as follows.

Entries 1–9 are for DBT desulfurization when toluene or mesitylene is used in the presence of MeMgBr. The main products are the cross-coupling derivatives, i.e., methyl-substituted biphenyls in yields up to 90% for compounds **1** and **3**. The use of toluene instead of mesitylene was optimal, as the higher temperature required for refluxing mesitylene led to increased decomposition. The use of THF led repeatedly to the production of the corresponding thiol (MePh–PhSH) and to the recovery of DBT. Low yields are also obtained on using complex **2**, probably due to the bulky diphosphine. The result in entry 5, where <sup>4</sup>PrMgCl was used instead of MeMgBr, is noteworthy. Here biphenyl (Ph–Ph) was obtained in 70% yield along with the cross-coupled product (<sup>4</sup>PrPh–Ph). One possible explanation of this result is that the initial attack of the nucleophile

(<sup>4</sup>Pr) occurs at the metal center, followed by a β-elimination.<sup>16</sup> This combination serves as an in situ source of “Ni–H” prior to the attack of the organic moiety that allows the release of biphenyl via a hydride migration, which can be envisaged as a product of an HDS process instead of a cross-coupling product. A similar pattern of reactivity was exhibited by 4-MeDBT (entry 10), the desulfurization being almost as easy as the case of DBT using Grignards.

Entries 11–14 display some of the results for 4,6-Me<sub>2</sub>-DBT desulfurization. Here the reactivity of the catalytic system is a bit lower than the one observed with the analogous experiments using DBT, where a 0.1 mol % of nickel complex produced excellent yields of desulfurization. However, a total desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT can be achieved at 2 mol % of nickel complex. Here the use of <sup>4</sup>PrMgCl instead of MeMgBr did not allow any desulfurization or hydrodesulfurization at all (entry 14), which is probably due to steric restrictions.

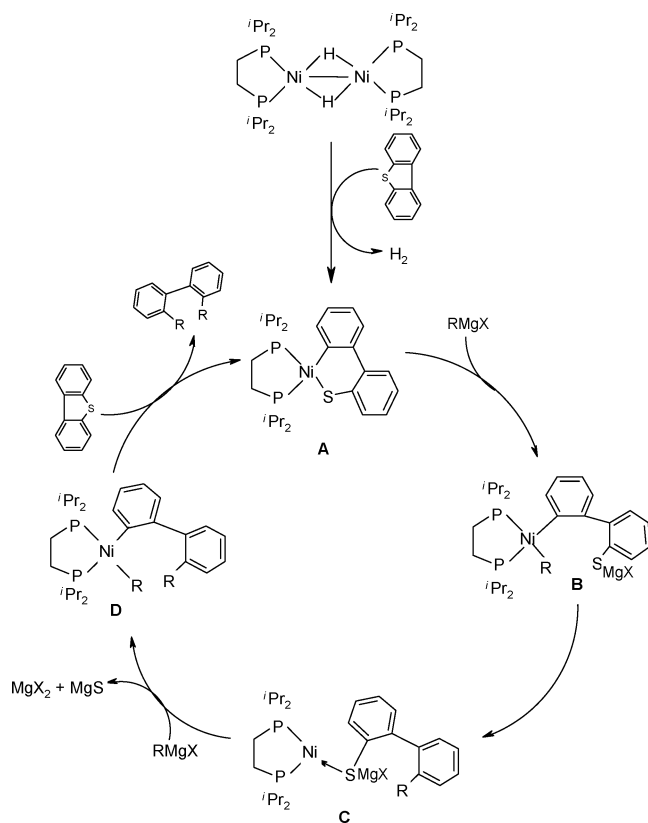
To test the feasibility of the intermediacy of the corresponding thianickelacycles and nickelacycles during desulfurization, complexes **4** (entry 6) and [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-C,C'-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**5**) were prepared independently and used as catalyst precursors, leading to cross-coupling yields higher than 90%. By following the cross-coupling reaction of **4** by <sup>31</sup>P NMR we were able to verify that the main species formed in solution during the reaction are the ones identified by Vicic and Jones,<sup>11</sup> and all of them appear and disappear in a cyclic way, vide infra. During the entire course of the reaction, compounds **4**, **5**, [(dippe)<sub>2</sub>Ni], and [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(μ-S)] are observed. Besides the latter, other sulfur-containing species can be seen during the reaction such as [(dippe)Ni(μ-S)]<sub>2</sub> after 18 h and [(dippe)Ni(μ-S)]<sub>2</sub>Ni(2,2'-biphenyl) after 96 h, all of them identified by their characteristic signals in <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR.<sup>17</sup> Complex **4** reacts at room temperature on adding MeMgBr; it is re-formed during the reaction time under reflux and also remains at the end

(15) A representative experiment was made as follows: In the drybox a 50 mL Schlenk flask was charged with [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (0.0376 g, 0.058 mmol), dissolved in 8 mL of dry toluene, adding dibenzothiothiophene (1.0756 g, 5.838 mmol) with constant stirring during 30 min. After complete mixing and once the released gases had been vented in the box, a 1.4 M solution of MeMgBr (8.4 mL, 11.676 mmol) in toluene/THF (75:25) was added; the color changes to brown. The reaction mixture was heated to reflux under argon in a gas/vacuum line, constantly stirred for 5 days. During this time, a blend of precipitates can be seen: a beige precipitate and a red-brown precipitate. After this time the heating was stopped, and the sample was hydrolyzed at room temperature with HCl (10 mL, 10% v). A strong effervescence was observed with the immediate release of H<sub>2</sub>S, which was usually bubbled into a trap with 50 mL of an aqueous concentrated solution of Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. After bubbling and venting all the gases, the reaction mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL). The organic layer was analyzed by GC–MS.

(16) Trost, B. M.; Ornstein, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3463.

(17) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signals in toluene-*d*<sub>8</sub> are for **4** δ 74.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> 10 Hz); 75.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> 10 Hz); for **5** δ 70.0 (s); for [(dippe)<sub>2</sub>Ni] δ 54.5 (s); for [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(μ-S)] δ 73.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> 23 Hz); 77.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> 23 Hz); for [(dippe)Ni(μ-S)]<sub>2</sub> δ 77.9 (s); for [(dippe)Ni(μ-S)]<sub>2</sub>Ni(2,2'-biphenyl) δ 79.8 (s).

Scheme 1



of the reaction together with **5** and  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ . None of the nickel–sulfur compounds remain in solution at the end of the reaction, consistent with the regeneration of Ni(0).

The final fate of sulfur was identified as MgS in a mixture with  $\text{MgBr}_2$  by powder X-ray diffraction. Since both compounds were insoluble in toluene or THF, they precipitated during the reaction time as a beige precipitate mixed with red-brown powder. However, due

to the overlap of some of the signals of both compounds, the solid mixture was hydrolyzed with concentrated hydrochloric acid to release  $\text{H}_2\text{S}$ , identified by its characteristic odor, and also by bubbling the released gases into a saturated aqueous solution of  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  to yield PbS as a black precipitate, identified unambiguously by its powder X-ray pattern.<sup>18</sup>

According to the catalytic cycle generally accepted for the nickel-catalyzed cross-coupling reactions,<sup>9,19</sup> a mechanistic proposal for this process is depicted in Scheme 1.

We have demonstrated that mono- or diphosphino-containing Ni(0) complexes are efficient catalyst precursors for the desulfurization of the low reactive DBT, 4-MeDBT, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT in the presence of alkyl Grignards to yield substituted biphenyls via cross-coupling reactions or HDS products such as biphenyl if a  $\beta$ -hydrogen is present in the alkyl group. In that regard we have shown that thiametallacycles are key intermediaries in both desulfurization processes. The final fate of sulfur is MgS, which upon acid hydrolysis releases  $\text{H}_2\text{S}$ . Studies are currently underway to extend the scope of this reaction to other transition metals and nucleophiles.

**Acknowledgment.** We thank DGAPA-UNAM for grant IN-205603 and CONACYT. We thank Cecilia Salcedo (USAI-UNAM) for powder X-ray determinations. J.T.-N. and A.A.-R. thank CONACYT and DGEP-UNAM for graduate studies grants.

**Supporting Information Available:** Experimental details, tables of complete cross-coupling experiments, and powder X-ray diffraction determinations (PDF). This material is available free of charge via Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM0494925

(18) Powder Diffraction File. *International Center for Diffraction Data*, 1941–1994.

(19) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Manato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.

# Catalytic Desulfurization of Dibenzothiophene and Its Hindered Analogues with Nickel and Platinum Compounds

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

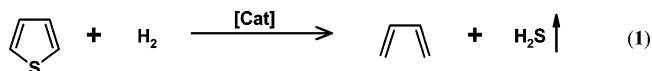
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510

Received January 29, 2007

Catalytic amounts (1–0.1 mol %) of nickel and platinum compounds in 0, I, and II oxidation states containing mono- and diphosphines ligands, in conjunction with alkyl Grignard reagents, promoted the desulfurization of dibenzothiophene (DBT), 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBT), and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), to produce the corresponding substituted and unsubstituted biphenyls. It was also observed that the use of polar solvents such as THF yielded thiols, while the use of nonpolar solvents allowed the complete desulfurization of these substrates.

## Introduction

The removal of organosulfur compounds from fuels is a mandatory issue in the goal of succeeding in diminishing the extent of atmospheric pollution caused from the emission of sulfur oxides, resulting from combustion processes.<sup>1</sup> As such, increasingly more stringent regulations regarding the limits of permissible sulfur content in fuels have been constantly raised in a number of countries.<sup>2</sup> Industrially, the process that is used for the removal of sulfur is known as *catalytic hydrodesulfurization* (HDS).<sup>3</sup> The commercial HDS process typically uses cobalt- or nickel-doped molybdenum sulfide catalysts over alumina. The latter is noteworthy, given that in fact the platinum group metals are the ones that exhibit the highest HDS activity, as has been shown by model reactor studies, the latter metals not being used commercially, probably because of their higher cost.<sup>4</sup> In addition to these facts, a variety of organometallic compounds—mostly in solution—containing different transition metals have also been tested in a number of HDS reactions with thiophenes: the latter compounds, particularly the more hindered dibenzothiophene derivatives 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), are particularly responsible for the poor sulfur removal achieved by commercial HDS processes.<sup>5</sup> An equation that exhibits the HDS process assisted by the presence of metal-supported or organometallic catalysts is presented in eq 1.



Implicit in eq 1, the metal catalyst undergoes a number of reaction intermediates to yield the corresponding HDS products

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

(1) See for instance: Angelici, R. J. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994; p 1433.

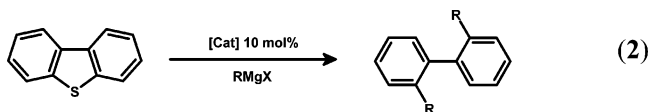
(2) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.

(3) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1996. (b) Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*; Kondasa-Wiley-VCH: Tokyo, 1999.

(4) Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.

(5) For recent reviews see: (a) Sanchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. (b) Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1259. (c) Angelici, R. J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073.

and a stoichiometric amount of H<sub>2</sub>S; the oxidative addition reaction of the C–S bond of the thiophene to the metal catalyst has been found to take place particularly in low oxidation state catalysts such as platinum(0) and nickel(0).<sup>5</sup> In addition, it has been reported that the use of nucleophiles such as Grignard reagents yields sulfur-free cross-coupling products such as 2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl from DBT in the presence of nickel(II) halide phosphine precursor complexes (10 mol %).<sup>6</sup> In this instance, a closely related report has recently appeared that describes the use of several Ni(0) catalysts (3 mol %) that yield chiral 1,1'-binaphthyls in the asymmetric cross-coupling reaction of dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophene and 1,9-disubstituted dibenzothiophenes, in the presence of Grignard reagents (eq 2).<sup>7</sup>



It is worth noting that the use of organometallic nickel and platinum complexes in desulfurization reactions of DBTs has also been reported to occur in the presence of other nucleophiles besides Grignard reagents under stoichiometric conditions;<sup>8</sup> only a small number of compounds have been known to ring open 4,6-Me<sub>2</sub>DBT to yield the corresponding desulfurization products.<sup>9</sup> In the case of our group, a preliminary report that describes the reactivity of a number of nickel complexes that yield the catalytic desulfurization reaction of DBT, 4-MeDBT, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT under homogeneous conditions in the presence of alkyl Grignards has been recently published.<sup>10</sup> In all three cases, the

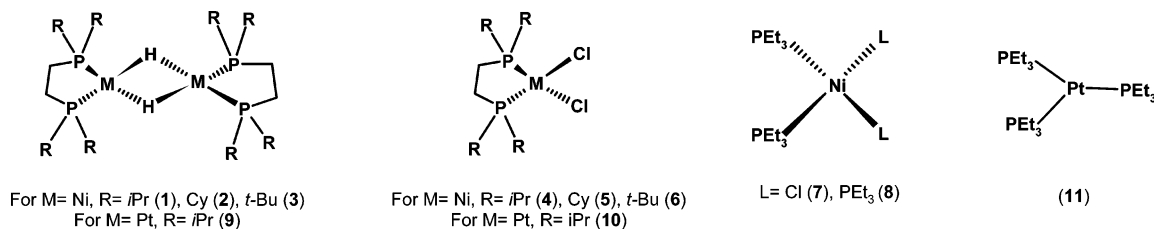
(6) Wenkert, E.; Ferreira, T. W.; Michelotti, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 637.

(7) Shimada, T.; Cho, Y.-H.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13396. Cho, Y.-H.; Kina, A.; Shimada, T.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3811.

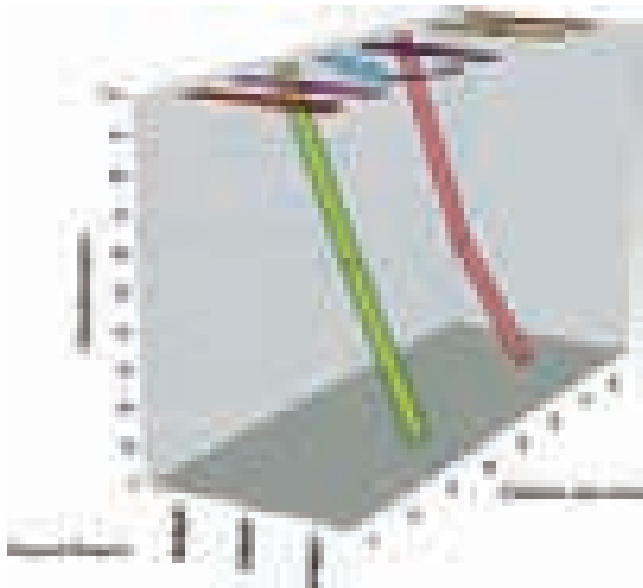
(8) Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7763. Eisch, J. J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. *J. Org. Chem.* **1983**, *8*, 2963. Becker, S.; Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4848. García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179. Iretskii, A.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M. *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 129.

(9) Vicić, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3411. Yu, K.; Li, H.; Watson, E. J.; Virkaitis, K. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3550. García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Arévalo, A.; Bernés, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 1680.

(10) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García-Gutiérrez, P.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4534.



**Figure 1.** Catalytic precursors of Ni and Pt used to desulfurize DBT and its hindered analogues.



**Figure 2.** Catalytic desulfurization of DBT with nickel compounds. All reactions were carried out under toluene reflux using 1 mol % of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.

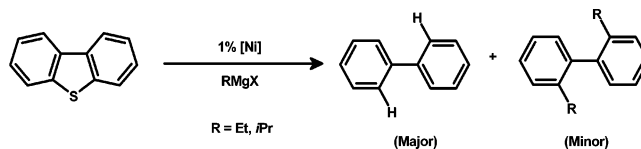
reaction yielded the corresponding substituted biphenyls: the latter report is the first clear example of a catalytic desulfurization process for 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, which is largely unreactive. A mechanistic proposal that provides insight into these reactions, in which the formation of nickel thiametallacycles was proposed to take place after an initial oxidative addition reaction of the respective thiophene, was also addressed in the same work.<sup>10</sup> Herein, we report our findings after that initial report, including an extensive study of the catalytic desulfurization process for the same three dibenzothiophenic substrates in the presence of both nickel and platinum complexes, in different oxidation states and bearing different phosphine ligands (see Figure 1).

## Results and Discussion

### Catalytic Desulfurization of DBT with Nickel Compounds.

The desulfurization reaction of DBT in the presence of two additional equivalents of MeMgBr and complexes 1–8 as catalyst precursors (1 mol %) under toluene reflux yielded in all cases only the cross-coupling product 2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl in 100%. In the case of EtMgBr and *i*-PrMgCl, both substituted and unsubstituted biphenyls were observed. A complete chart that summarizes the results obtained with all three Grignards with respect to the nickel complex used in each case for the desulfurization of DBT is presented in Figure 2.

As shown in Figure 2, the reactivity of all nickel compounds was optimal in the presence of MeMgBr, probably because of the small steric hindrance presented by this Grignard reagent. In the case of EtMgBr and *i*-PrMgCl, which present increasing steric bulk, the results obtained showed that a drastic decrease



**Figure 3.** Products obtained when the Grignard reagents contain  $\beta$ -hydrogens.

of the catalytic desulfurization activity was observed when either of these was used in the presence of the otherwise more impeded catalyst precursors 3 and 6, both of which contain bis(ditertbutylphosphine)ethane as ancillary ligand.

As mentioned above, whenever EtMgBr and *i*-PrMgCl were used, both substituted and unsubstituted biphenyl products were observed. One possible explanation for this may be that an initial attack of the nucleophile takes place over the metal center bearing the organic moiety, followed by a  $\beta$ -elimination step (*vide infra*).<sup>11</sup> Such combination might act as an *in situ* source of nickel hydride intermediates that allow the release of unsubstituted biphenyls via a hydride migration, which can be envisaged as an HDS product, instead of a cross-coupling product. To note, when this reaction was followed by NMR using a sealed tube, the free alkene formed as a result of the  $\beta$ -elimination step was detected. In this instance, when EtMgBr was used, ethylene was detected, while in the case of *i*-PrMgCl, 1-propene was found. The proportion of substituted and unsubstituted biphenyls indicates that the  $\beta$ -elimination step is favored over cross-coupling, provided that the amount of unsubstituted biphenyl was greater in most of the experiments carried out with those reagents (see Figure 3).

In addition to the systems mentioned above using 1 mol % of catalyst precursor, some other experiments were assessed using complexes 1, 7, and 8 at the lower concentration of 0.1 mol %. These results are shown in the Table 1. Entries 1–3 show that the desulfurization reaction is highly efficient: a total conversion of DBT has been observed to occur in all cases.

As indicated in Table 1, whenever the experiments were carried out using THF as solvent (entries 4 and 5), the general outcome was the production of 2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl and a quantity of the corresponding thiol (MePh-PhSH), which results from the occurrence of only one cross-coupling step. We propose that the production of the thiol is a consequence of the coordination of THF molecules, which disrupt the completion of the overall desulfurization process, provided that the use of a noncoordinating solvent such as toluene already confirmed the formation of disubstituted biphenyls as the only products (see entries 1–3).

The use of solvents with a higher boiling point than toluene, such as *o*-xylene and mesitylene (entries 6 and 7 of Table 1), resulted in a slight decrease of the catalytic activity, which was probably due to catalyst decomposition. The same kind of temperature effect over thiaplatinacycles used in the HDS

(11) Trost, B. M.; Ornstein, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3463.



**Table 1. Nickel-Catalyzed Desulfurization of DBT with Grignard Reagents<sup>a</sup>**

entry	complex (equiv)	thiophene (equiv)	grignard (equiv)	solvent	organics (%)
1	<b>1</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh–PhMe (100)
2	<b>7</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh–PhMe (100)
3	<b>8</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh–PhMe (100)
4	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	MePh–PhMe (60), MePh–PhSH (25), DBT (15)
5	<b>8</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	MePh–PhMe (73), MePh–PhSH (27)
6	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	<i>o</i> -xylene	MePh–PhMe (95), DBT (5)
7	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	mesitylene	MePh–PhMe (90), DBT (10)
8	<b>12</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (91), DBT (9)
9	<b>13</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh–PhMe (100)

<sup>a</sup> All reactions were carried out under reflux of their corresponding solvent for 5 days, typically using 0.012 mmol of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.

process of substituted thiophenes was also observed by our group and has already been reported.<sup>12</sup>

**Mechanistic Insights for the Catalytic Desulfurization of DBTs Using Nickel Compounds.** As indicated in our former communication,<sup>10</sup> the feasibility of the intermediacy of the corresponding thianickelacycles and nickelacycles during desulfurization was also addressed. To do so, complexes [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,S-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**12**) (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR in toluene-*d*<sub>8</sub>  $\delta$  74.39, d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 10 Hz; 75.55, d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 10 Hz) and [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C'-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**13**) (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR in toluene-*d*<sub>8</sub>  $\delta$  70, s) were prepared and tested as catalyst precursors in a 1 mol % catalytic proportion; the outcome of these experiments is the formation of the corresponding cross-coupling products in yields higher than 90% (see entries 8 and 9 of Table 1). Thiametallacycle **12** reacts at room temperature upon addition of MeMgBr and is re-formed under reflux within the reaction time: a persistent concentration of this compound, together with **13** and [(dippe)<sub>2</sub>Ni] (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR in toluene-*d*<sub>8</sub>  $\delta$  54.5, s), has been detected to take place after 90% conversion of the starting DBT, implying partial decomposition of the catalyst, as has been mentioned above. An improved mechanistic proposal based on the generally accepted catalytic cycle for the nickel-catalyzed cross-coupling reactions,<sup>7,13</sup> along with our previous findings on this subject<sup>10</sup> and the additional ones concluded from this work, is depicted in Scheme 1. As shown in the scheme, it is likely that the first active intermediate within the catalytic cycle is the thiametallacycle **12**. These kinds of compounds have already been proposed as important intermediates in HDS reactions, and as mentioned in the case of **12**, experiments using this complex as starting material yielded the desulfurization process: the latter complex was found to exhibit a high activity (*vide supra*). Intermediate **A** is produced by the nucleophilic attack of the Grignard reagent to the metal center in **12**. This species may evolve by two different routes: the first one is the reductive elimination of the alkyl and biphenyl groups (the latter one still bearing the sulfur moiety), to form the thiolate **B**; the second route is the  $\beta$ -elimination reaction, which is restricted exclusively to those Grignards that hold protons in the  $\beta$ -position and is, thus, the route for unsubstituted biphenyls that was mentioned earlier (*vide supra*). Intermediate **B** is proposed to be responsible for the formation of the thiol compounds that were also mentioned before (entries 4 and 5, Table 1): the coordination of THF molecules to this intermediate is likely to lead to the release of the corresponding magnesium thiolates, thereof producing thiols once the reaction mixture had been subjected to workup. Under noncoordinating solvents such as toluene (entries 1–3, Table 1), **B** is likely to evolve into intermediate

**C**, once a second C–S bond activation step—this time over the thiolate moiety—had occurred. The second nucleophilic attack over the metal center, promoted by another equivalent of Grignard, would drive the release of the magnesium salts (MgS and MgBr<sub>2</sub>)<sup>14</sup> and the formation of the alkyl-substituted nickel-(II) complex, that is, **C**. This intermediate can evolve by two routes, as was also the case of **A**, either by undergoing the cross-coupling reaction promoting the disubstituted biphenyl or by performing a second  $\beta$ -elimination step, in which case the final unsubstituted biphenyl would be formed instead. Finally, after either of these steps had taken place, the resulting 14-electron “[dippe)Ni]” intermediate would regenerate the thiametallacycle **12** in the presence of additional thiophene and, thus, complete the desulfurization cycle.

**Catalytic Desulfurization of 4-MeDBT with Nickel Compounds.** As in the case of DBT, the reactivity of 4-MeDBT, which is one of the most refractory organosulfur compounds in fuels, was also addressed. To do so, complexes **1** and **8**, which had shown the highest activity in the desulfurization of DBT, were tried; the results obtained showed that these complexes were also very active with this substrate (Table 2).

As can be seen in Table 2, the complete desulfurization of 4-MeDBT using 1 mol % of **1** and 0.1 mol % of **8** was observed. The fact that this reaction was achieved under such conditions constitutes a very important result; it effectively confirms the usefulness of these nickel compounds for the generation of efficient systems for the desulfurization of organosulfur compounds as stable as 4-MeDBT: the complete conversion of it into the cross-coupling product 2,2',3-trimethyl-1,1'-biphenyl has been found to take place in both cases.

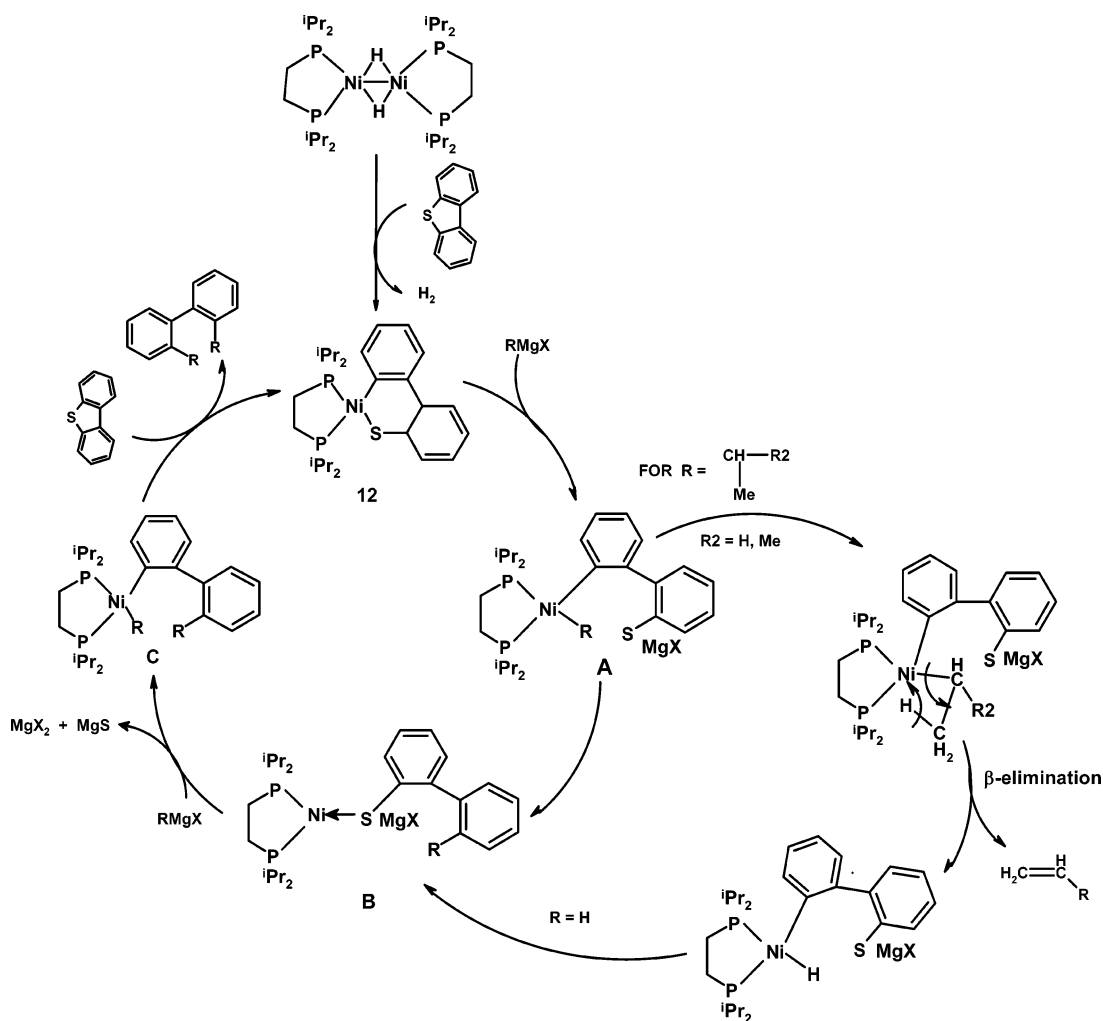
**Catalytic Desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT with Nickel Compounds.** Compounds **1**–**8** (2 mol %) were tested in the catalytic desulfurization of the more hindered 4,6-Me<sub>2</sub>DBT using alkyl Grignards. As in the case of 4-MeDBT, the reaction with 4,6-Me<sub>2</sub>DBT is a very important one, provided that this substrate is considered to be by far the most refractory organosulfur compound of its family. To the best of our knowledge, the results obtained herein represent the first clear examples of homogeneously catalyzed desulfurization reactions of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT using organometallic compounds. A chart that summarizes the results obtained thus far is presented in Figure 4. As illustrated in this figure, the reactivity of the nickel complexes used presented an optimal behavior in the desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT whenever MeMgBr was used as the Grignard reagent, the selectivity of the process being exclusive to the cross-coupling product 2,2',3,3'-tetramethyl-1,1'-biphenyl. As in the case of DBT, the reactions performed over 4,6-Me<sub>2</sub>DBT showed a strong dependence on the overall steric hindrance displayed by the reagents: the monophosphine-containing compounds **7** and **8** were found to exhibit the highest activity

(12) Hernández, M.; Miralrio, G.; Arévalo, A.; Bernés, S.; García, J. J.; López, C.; Maitlis, P. M.; Del Río, F. *Organometallics* **2001**, *20*, 4061.

(13) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Manato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.

(14) MgS was identified by X-ray powder diffraction.<sup>10</sup>

Scheme 1. Mechanistic Proposal for the Desulfurization of DBT

Table 2. Nickel-Catalyzed Desulfurization of 4-MeDBT with Grignard Reagents<sup>a</sup>

entry	complex (equiv)	thiophene (equiv)	grignard (equiv)	solvent	organics (%)
1	<b>1</b> (1)	4-MeDBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh-PhMe <sub>2</sub> (100)
2	<b>8</b> (1)	4-MeDBT (1000)	MeMgBr (2000)	toluene	MePh-PhMe <sub>2</sub> (100)

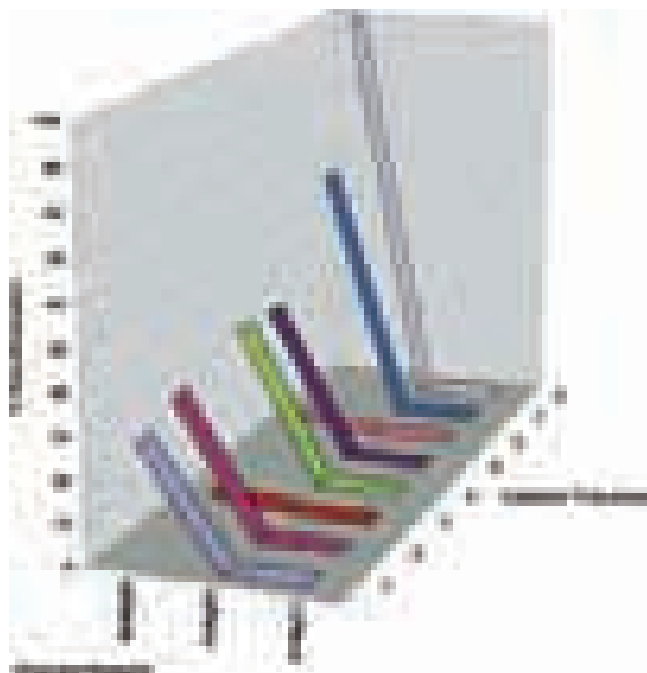
<sup>a</sup> All reactions were carried out under reflux of their corresponding solvent for 5 days, typically using 0.012 mmol of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.

of all. In the case of the diphosphine-substituted nickel compounds, a decreasing trend in reactivity could be established depending on the bulkiness of the ancillary ligands, and as such, complexes **1**, **2**, **4**, and **5**, which bear the less bulky diphosphines, displayed moderate reactivity in the desulfurization reaction, while complexes **3** and **6**, with more bulky diphosphines, exhibited no reactivity at all. Noteworthy, the nature of the Grignard reagent was also found to be important in the final outcome of the catalysis: the use of the more bulky Grignards, EtMgBr or *i*-PrMgCl vs MeMgBr, was found to inhibit the desulfurization reaction in all cases.

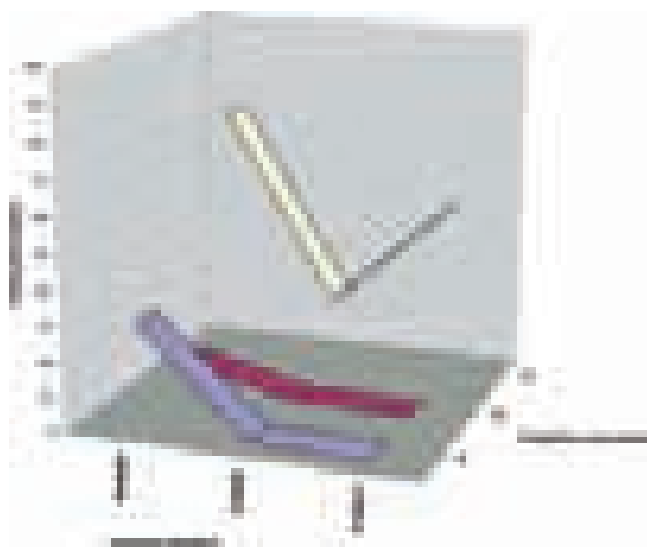
Another important observation found for this process is that regarding the nature of the solvent used. Unlike DBT, the desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT does not require the reaction to take place in a particular solvent: the reaction in either toluene or THF yielded the same result, every time. A possible explanation for this is that the THF molecules cannot coordinate to the formed metallacycles (and to the rest of the intermediaries) in any of these cases, as a result of the increased steric hindrance opposed by the proximity that the two methyl groups in 4,6-Me<sub>2</sub>DBT likely hold toward the nickel center in all intermediates

within the catalytic cycle. As in the case of DBT, the use of higher boiling point solvents such as *o*-xylene or mesitylene also diminished the catalytic activity, presumably due to catalyst decomposition (*vide supra*).

**Catalytic Desulfurization of DBT with Platinum Compounds.** It is well known that several platinum compounds can cleave the C-S bond of DBT, 4Me-DBT, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT and that in the presence of a source of hydrogen they can carry out the HDS reaction.<sup>8,9</sup> However, in all those examples the reactions are stoichiometric. Thus, given the success in achieving catalytic HDS reactions with those substrates using the nickel complexes described above, we became interested in assessing the feasibility of a catalytic process using platinum compounds. To do so, a series of platinum complexes (**9**, **10**, and **11**; see Figure 1) analogous to those of nickel were prepared with the objective of making a comparison of both systems. The main desulfurization results are summarized in Figure 5. As shown in the figure, a drastic diminishment of the catalytic activity of the three platinum compounds was observed in all the desulfurization experiments attempted, on comparison with their corresponding nickel analogues, the highest activity within this

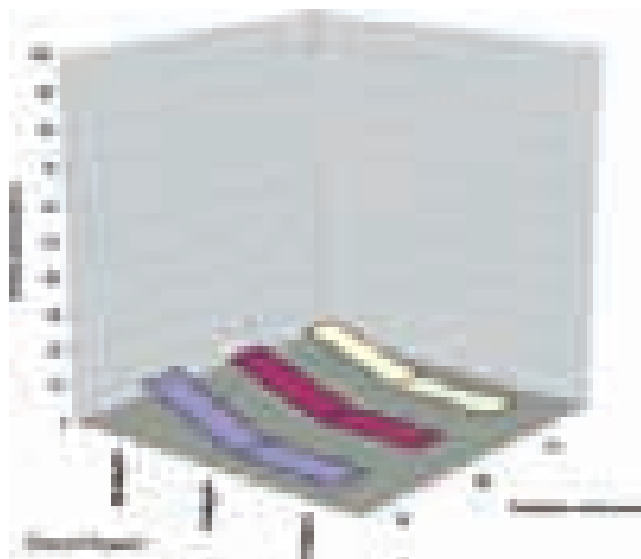


**Figure 4.** Catalytic desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT with nickel compounds. All reactions were carried out under toluene reflux for 5 days using 2 mol % of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.



**Figure 5.** Catalytic desulfurization of DBT with platinum compounds. All reactions were carried out under toluene reflux for 5 days, using 1 mol % of the corresponding platinum catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.

series of complexes being depicted by the monophosphine platinum complex [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**11**; 1 mol %), which in the presence of MeMgBr achieved up to 75% conversion of DBT into its cross-coupling product: the closely related nickel complex [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**8**) was found to yield 100% conversion of this substrate at a much lower concentration of 0.1 mol % (entry 3, Table 1). In the case of the diphosphine complexes [(dippe)PtH]<sub>2</sub> (**9**) and [(dippe)PtCl]<sub>2</sub> (**10**), the desulfurization of DBT gave much poorer results (<20%), even with MeMgBr. The results suggest an even greater contrast in activity than those exhibited by the platinum complex **11** or the nickel hydride dimer [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (**1**), the latter displaying an excellent performance in the desulfurization reaction even at 0.1 mol %



**Figure 6.** Catalytic desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT with platinum compounds. All reactions were carried out under toluene reflux for 5 days, using 2 mol % of the corresponding platinum catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after workup.

(entry 1, Table 1). It is worth noting that the use of the more bulky Grignards (EtMgBr and *i*-PrMgCl) has resulted in an even greater drop in activity. The use of complex **11** in the case of *i*-PrMgCl produce a higher HDS yield, probably due to an increased number of  $\beta$ -hydrogens, while no activity was obtained when either complex **9** or **10** was used (see Table S3 in the Supporting Information). As a result of these trends in reactivity, the lesser activity of the platinum complexes might be due to the larger M–C bond strength that is typically shown by these, unlike those of nickel.<sup>15</sup> If this is so, then it is likely that the platinum intermediates within the overall desulfurization process would become more stable than the corresponding nickel analogues and, as such, behave as less reacting species, ultimately reducing the overall efficiency of catalysis. The attempt to increase conversion by using higher boiling point solvents such as *o*-xylene or mesitylene did not yield any improvement; the systems explored under such conditions showed no reactivity at all.

**Catalytic Desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT with Platinum Compounds.** As was mentioned before, Me<sub>2</sub>DBT displays the more refractory behavior of this family. Complexes **9**, **10**, and **11** were tried in its desulfurization, and as expected, on the basis of their smaller overall activity in the desulfurization of DBT, a much smaller activity was confirmed for this substrate. The results are summarized in Figure 6.

## Conclusions

The current work demonstrates the use of mono- and diphosphino-containing nickel complexes in the homogeneous catalytic desulfurization of DBT, and its more hindered analogues 4-MeDBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, in the presence of alkyl Grignard reagents. The percent of desulfurization is very high, and the conditions required to do so are very mild. The reactions yielded the corresponding substituted biphenyls via cross-coupling reactions if attempted in hydrocarbon solvents, and in the case of polar solvents, such as THF, led to the formation of thiols. The use of Grignard reagents bearing  $\beta$ -hydrogens

(15) Ateşin, T. A.; Oster, S. S.; Skugrud, K.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2798.

(EtMgBr and *i*-PrMgCl) leads to the formation of unsubstituted biphenyls, and the increase in the steric hindrance of the ancillary ligands results in diminishing the percent of desulfurization of the starting thiophene. The use of platinum compounds has resulted in a smaller catalytic activity, and thus, it is likely that the greater M–C bond strength displayed by this metal affects the turnover rate of overall catalysis, therefore leading to smaller percents of desulfurization. Studies are underway to expand the scope of this reaction to closely related S- and N-containing substrates.

### Experimental Section

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques under argon (Praxair 99.998). THF (J. T. Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Toluene, *o*-xylene, and mesitylene (J. T. Baker) were dried and distilled from sodium. MeMgBr (1.4 M in toluene/THF, 75:25, solution), EtMgBr (1 M in THF solution), and *i*-PrMgCl (2 M, in THF solution) were purchased from Aldrich and used as received. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in an MBraun glovebox (<1 ppm H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>). DBT, 4-MeDBT, and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT were purchased from Aldrich, dried *in vacuo*, and used without further purification. <sup>1</sup>H, and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in toluene-*d*<sub>8</sub>. <sup>1</sup>H chemical shifts (δ) are reported relative to the residual proton resonances in the deuterated solvent. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All NMR spectra were carried out using thin-wall (0.38 cm) WILMAD NMR tubes with J. Young valves. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3, on a 30 m DB-5MS capillary column.

**Catalytic Precursors.** All complexes were prepared as reported in the literature: [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (**1**), [(dcpe)NiH]<sub>2</sub> (**2**), [(dtbpe)NiH]<sub>2</sub> (**3**), [(dippe)PtH]<sub>2</sub> (**9**), [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-C,S-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**12**), and [(dippe)-Ni(η<sup>2</sup>-C,C'-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)] (**13**);<sup>16</sup> [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] (**4**), [(dcpe)NiCl<sub>2</sub>] (**5**),

[(dtbpe)NiCl<sub>2</sub>] (**6**), and [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**7**);<sup>17</sup> [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**8**);<sup>18</sup> [(dippe)PtCl<sub>2</sub>] (**10**);<sup>19</sup> and [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**11**).<sup>20</sup>

**Catalytic Desulfurization Experiments.** In the drybox a 50 mL Schlenk flask was charged with the corresponding catalytic precursor (0.012 mmol) and dissolved in 8 mL of dry toluene, adding the thiophene (1.2 mmol) with constant stirring during 30 min. After complete mixing and once the released gases had been vented in the box, a solution of the Grignard reagent (2.4 mmol) was added; the color changed to brown. The reaction mixture was heated to reflux under argon in a gas/vacuum line, constantly stirred during the time of reaction. During this time, a mixture of precipitates can be seen: a beige precipitate and a red-brown precipitate. After this time, the heating was stopped and the sample was hydrolyzed at room temperature with HCl (10 mL, 10% v). A strong effervescence was observed with the immediate release of H<sub>2</sub>S, which was usually bubbled into a trap with 50 mL of an aqueous concentrated solution of Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. After bubbling and venting all the gases, all organics produced from the reaction mixture were extracted using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 5 mL), and the organic layer was analyzed by GC-MS.

**Acknowledgment.** We thank CONACyT (42467-Q) and DGAPA-UNAM (IN202907-3) for the financial support of this work. J.T.-N. also thanks CONACyT and DGEP-UNAM for a graduate studies grant.

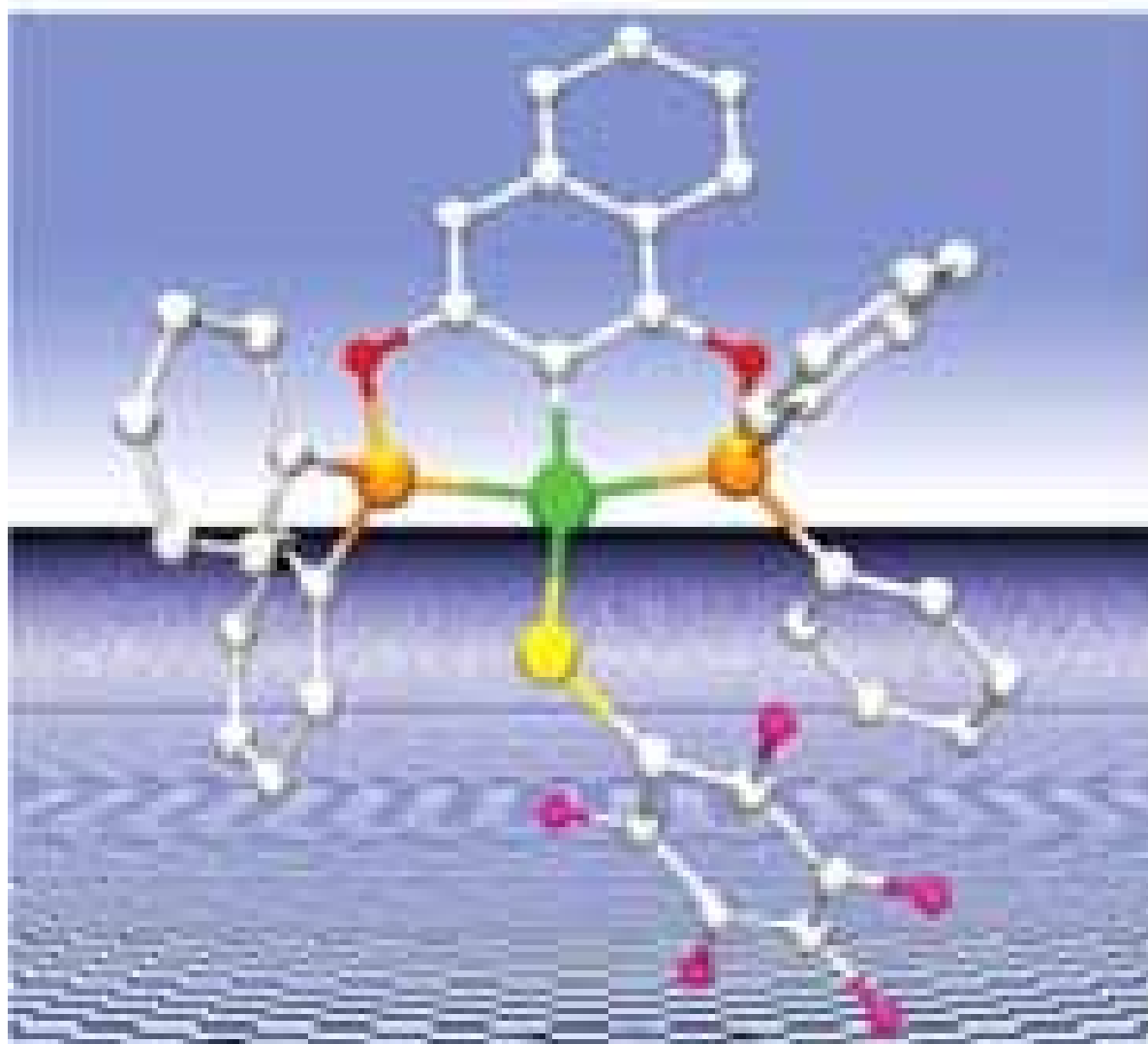
**Supporting Information Available:** Detailed tables of the desulfurization experiments, representative GC-MS traces, and NMR spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM070087Y

- 
- (16) Vivic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *119*, 10855.  
(17) Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, *8*, 2227.  
(18) Schunn, R. A. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 208.  
(19) Sanger, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *20*, 1971.  
(20) Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119.

# The Chemistry of Pincer Compounds

David Morales-Morales and Craig M. Jensen  
Editors



# *Desulfurization catalyzed by nickel PCP-pincer compounds*

J. Torres-Nieto and J.J. Garcia

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510 México*

## 4.1 INTRODUCTION

The composition of crude oil (petroleum) is very complex. It consists of a mixture of mainly hydrocarbons, but other components containing heteroatoms such as sulfur, nitrogen, oxygen and metals are also present, the particular constitution depending mostly on the site where the petroleum feedstock has been extracted and the class of petroleum being treated.

The most abundant heteroatom present in petroleum feedstocks is sulfur, having concentrations that vary from 0.1% wt (light oil) to 5% wt (heavyweight oil), the variety of organosulfur compounds present in petroleum being very wide. These types of compounds are summarized in Fig. 4.1 [1].

Nowadays, the light-oil reserves, which contain low levels of heteroatoms, are quickly decreasing, making it necessary to depend more on the use of heavyweight oil. Sulfur compounds should be removed from petroleum feedstocks because they are released into the atmosphere as sulfur oxides during fuel combustion, causing atmospheric pollution (e.g., acid rain). Moreover, organosulfur compounds poison the precious metal catalysts used in refining reactions, such as catalytic reforming and catalytic cracking [2].

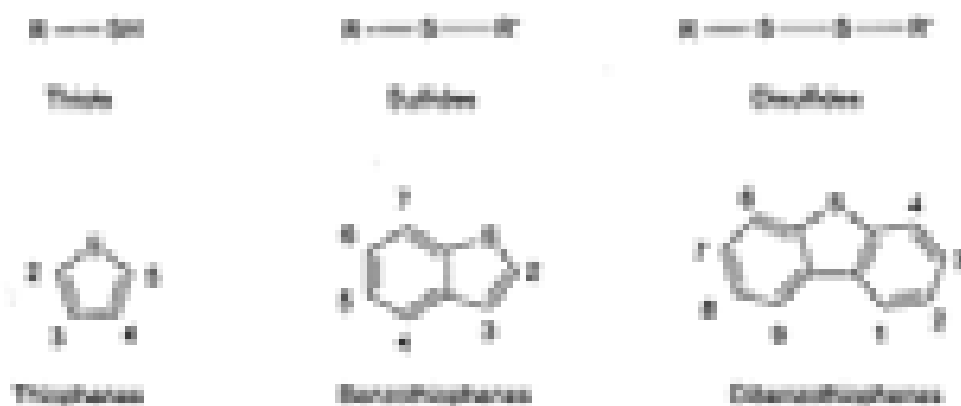


Fig. 4.1. Organosulfur constituents of petroleum and its distillates.

Having in account these problems, the United States government through the Environmental Protection Agency (EPA) and the European Union have gradually established lower sulfur limits in transportation fuels. The sulfur content in gasoline and diesel fuel will be reduced from the current levels of 300–500 ppm to meet the market limits in the United States of <math>15\text{ ppm}</math> in 2006 and in Europe of <math>10\text{ ppm}</math> by 2008 [3].

## 4.1 HDS CATALYSTS

Hydrodesulfurization (HDS) is the process by which sulfur is removed from organosulfur compounds through a reaction with hydrogen, releasing  $\text{H}_2\text{S}$ . This process is performed at high  $\text{H}_2$  pressures (>300 atm) and temperatures (300–450 °C) (see Fig. 4.2).

There are many formulations for HDS catalysts, and the selection depends on the kind of oil being treated. Still, one of the most used consist of a mixture of Mo- and Co sulfides supported on alumina. Other examples include mixtures of Ni and Mo or Ni and W [4].

Several models exist, that give an explanation to the way thiophenic moieties are coordinated on the solid catalysts. The most generally accepted model is the so-called Co-Mo-S Model proposed by Topsøe. In this model the catalyst is proposed to be formed by a single layer of  $\text{MoS}_2$ , having Co or Ni at edge planes. Other phases may be present in this model, but the catalytic activity has been mainly associated to the Co-Mo-S phase having vacancies in the cobalt atom as an explanation for the HDS process [2b].

### 4.1.1 Coordination Modes of Thiophenic Moieties

All the thiophenic molecules, present two sites with high electronic density, these being the lone pair over the sulfur atom and the C=C bond, either of which are likely to interact with the metal centers in the catalysts, and then a number of coordination modes with the latter may be established. In fact, a large number of examples of metal thiophene complexes have already been identified and characterized (see Fig. 4.3) [5]. It is known that some of these coordinative modes are involved in hydrogenation and hydrodesulfurization processes; moreover these types of coordination can be applied to benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT).

The most common coordination modes in thiophenic molecules are the  $\eta^2$   $\pi$  and the  $\eta^2$ . An important observation in the  $\eta^2$   $\pi$  coordination is that the sulfur atom presents an  $sp^2$  hybridization, all examples of this mode showing the thiophene lying in a different plane from that of the metal, a feature that is distinctive to all the thiophenic moieties [3, 6]. It has been acknowledged that the binding ability increases with the number of methyl groups over thiophene ring, even though all these compounds are weakly coordinated to the metal center. Relevant to the argument at hand, it has been observed that the thiophene (T) is actually displaced by the other methyl-substituted thiophenes.

The  $\eta^2$  coordination is often exhibited by metals with  $d^2$  electron configurations [3, 6b, 6c], although BT and DBT in general prefer  $\eta^2$  coordination to  $\eta^2$  [7].



Fig. 4.1. The hydrodesulfurization reaction.

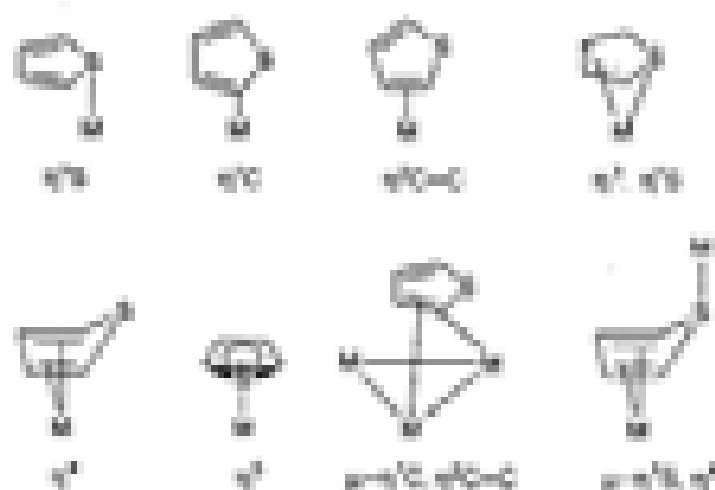


Fig. 4.3. Common coordination modes in thiophenes.

### 4.1.1 Metal Insertion into C-S Bonds

Usually, when coordinatively unsaturated, electron-rich metal complexes are used in reactions involving thiophenic moieties, the oxidative addition of the C-S bond to the metal center to give a metallacycle, is observed (see Fig. 4.4). The importance of the study of this type of compounds arises in that they have been proposed as key intermediates in the HDS process.

The first metallacycle was reported by Jones and co-workers in 1960 [8]. Since then, a great number of examples using metallic complexes in low oxidation states has been reported.

Jones and Dong have made an extensive study on the C-S insertion using rhodium complexes [9]. T, BT and DBT and some methylated analogs were used in their study, and a C-S insertion into metal centers with or without previous coordination of the thiophenic fragment was established. Jones and Vico have also reported the reversible formation of thiametallacycles using thiophenes and Ni-dithiophene complexes, typically dinuclear complexes. Also, they have found that the stability of the respective metallacycle complexes is given as: T > BT > DBT [10].

In addition to the systems above mentioned, numerous examples of metallacycles involving other metals such as Cu [11], Ir [12], Fe [13], Ru [14], Zr [15], Mo [16] and Pt [17], have also been reported.

Commonly all the thiametallacycles formed are six membered, the resulting rings are planar. However, the methyl substitution over the thiophenic ring seems to have a significant effect in the geometry of the complex, as the resulting thiametallacycles



Fig. 4.4. Schematic representation of the C-S bond cleavage reaction leading to the formation of metallacycles.



derived from planarity as the number of methyl substituents over the thiophene, namely increases. Additionally, molecular orbital studies on these type of complexes have found that the planarity is mainly due to steric effects rather than to electronic factors [17].

### 4.2.3 Catalytic Homogeneous Desulfurization

Considering the urgency of use of heavyweight oils, the study of the DBT active site along with and the more hindered analogs of it (those with alkyl groups in the 4 and 6 positions, 4-Me<sub>2</sub>DBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT, respectively) has become a major goal, as these compounds constitute the bulk of the remaining sulfur compounds in petroleum feedstocks [18].

Recent studies have developed the first examples of catalytic homogeneous desulfurization of DBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT using nickel compounds. Hayashi and co-workers reported a variety of Ni(II) catalysts mediating the formation of chiral 1,1'-bisphosphyls in the asymmetric cross-coupling of disulfides[2,1-b-1',2'-diphosphane with Grignard reagents, which has expanded the use of 1,9-disubstituted DBTs [20].

Recently our group has developed the first catalytic example for the desulfurization of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT using nickel-phosphine compounds and Grignard reagents to yield the cross-coupled sulfur-free products [21]. The intermediary of thiantholathiazines, such as the ones reported by Yusa and Iwata [20], participating in the catalytic cycle has been proposed (see Fig. 4.5).

Additionally in this work, different types of phosphines (mono and diphosphines, containing different hindered substituents) were used. It was observed that when the bite angle in the phosphine is increased the catalytic behavior is diminished, a feature that has been detected particularly with the hindered DBT analogs. Also it has been observed that when a Grignard reagent susceptible to carry out  $\beta$ -elimination is used, the latter process occurs.

## 4.3 DESULFURATION CATALYZED BY NICKEL PCP-PINACER COMPOUNDS

Nickel PCP-pinacene compounds (see Fig. 4.6) have been largely used in a wide number of transformations, for instance to develop Heck reactions [22]. Recently our group has started to use this type of compounds to desulfurize thiophenic fragments (DBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT) due to their expected good resistance to high temperatures, obtaining encouraging results.

The reactivity of the above depicted nickel pinacene compounds has been compared with the nickel phosphine-containing compounds, the desulfurization of DBT using NiMe<sub>2</sub>Br found to be quite similar with both types of compounds (see Fig. 4.7). Still, when either EtMgBr or iPrMgCl is used, the reactivity of the pinacene compounds is drastically diminished due to the higher steric effect. In the case of the diphosphine compounds, the latter effect indeed occurs, but to a minor extent, and in the case of monophosphines such effect is not significant (see Fig. 4.7).

The desulfurization of Me<sub>2</sub>DBT has been found to be extremely susceptible to steric effects, in that both the nickel-diphosphine and nickel-pinacene compounds showed lower or no reactivity at all, in contrast to the case of DBT. Still, when monophosphines were

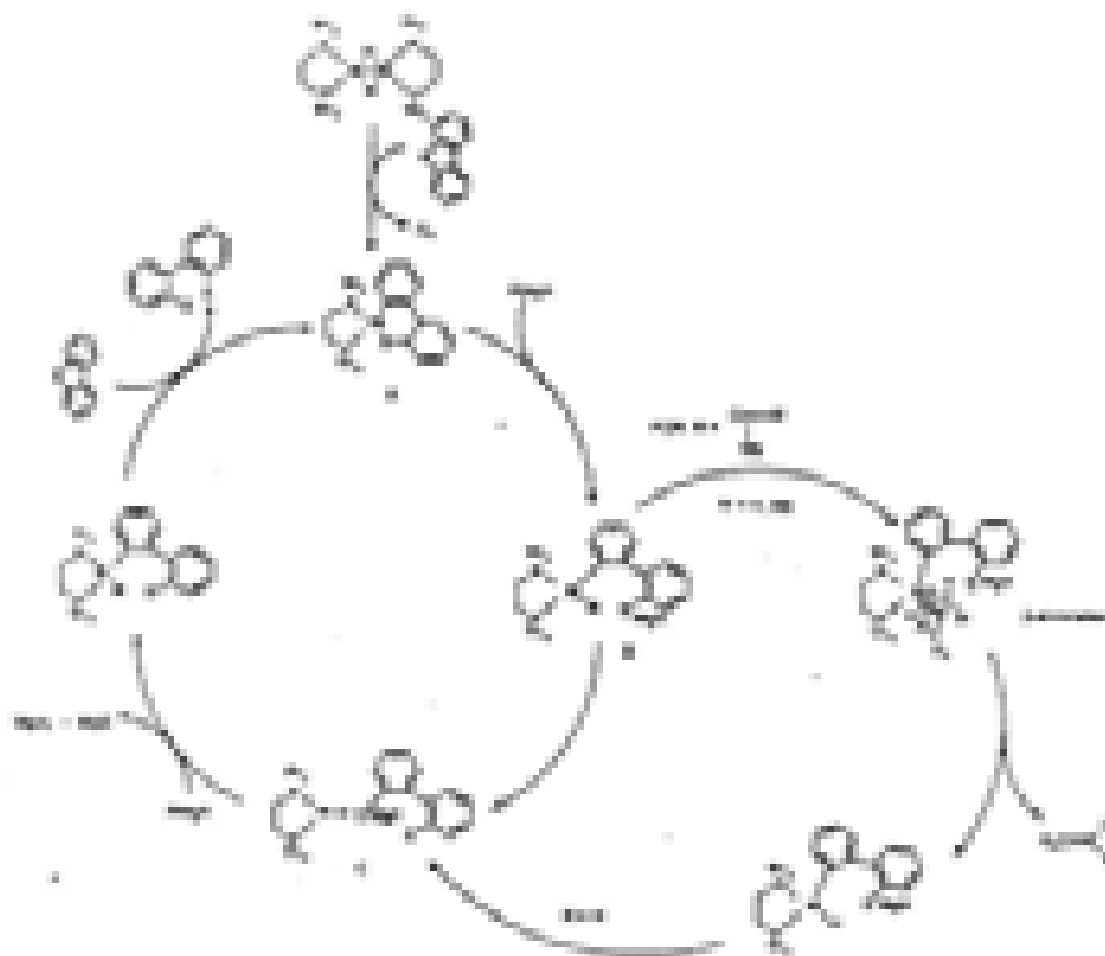


Fig. 4.5. Mechanistic proposal for the catalytic decarboxylation of DDT with nickel-phosphine compounds.



Fig. 4.6. PCP-pincer compounds used to decarboxylate diaphenyl fragments.

used, such as  $[\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2]$ , the extent of decarboxylation was found to increase. In this process in particular, when  $\text{EtMgBr}$  and  $i\text{-PrMgCl}$  were used no decarboxylation was observed whatsoever (see Fig. 4.8).

In the light of the latter results, it was concluded that the susceptibility of nickel-pincer compounds to radical effects during the decarboxylation process is greater than that presented by nickel-phosphine compounds.

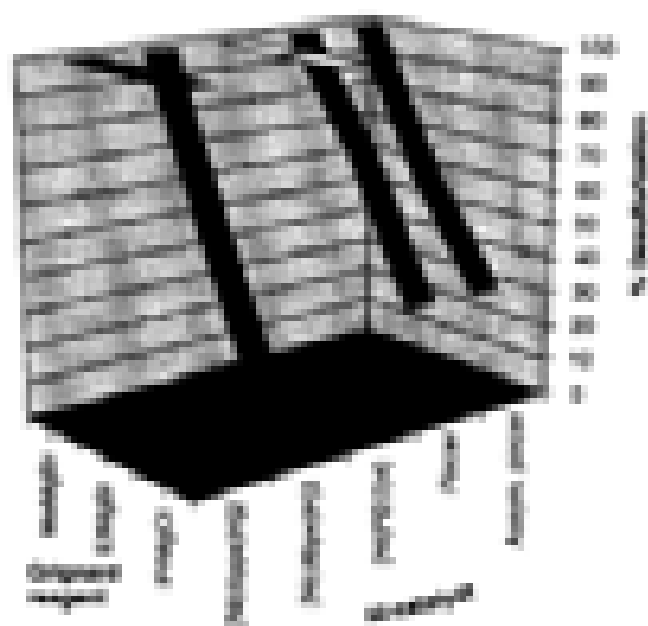


Fig. 4.7. Distribution of DDT reduced by Ni compounds at 100°C.

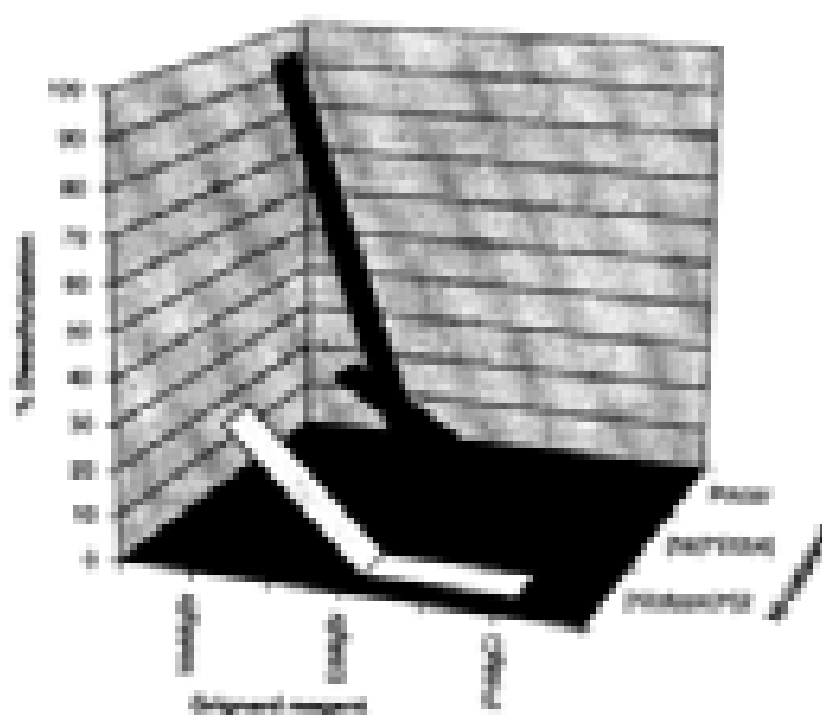


Fig. 4.8. Distribution of Ni<sub>2</sub>-DDT reduced by Ni compounds at 100°C.

Several experiments varying temperature conditions were carried out and in those was found that when temperature was increased, the reactivity of either type of nickel compounds (pincer and phosphine derivatized) diminished (see Fig. 4.9). Moreover, the nickel-pincer complexes are more greatly affected by the temperature than the

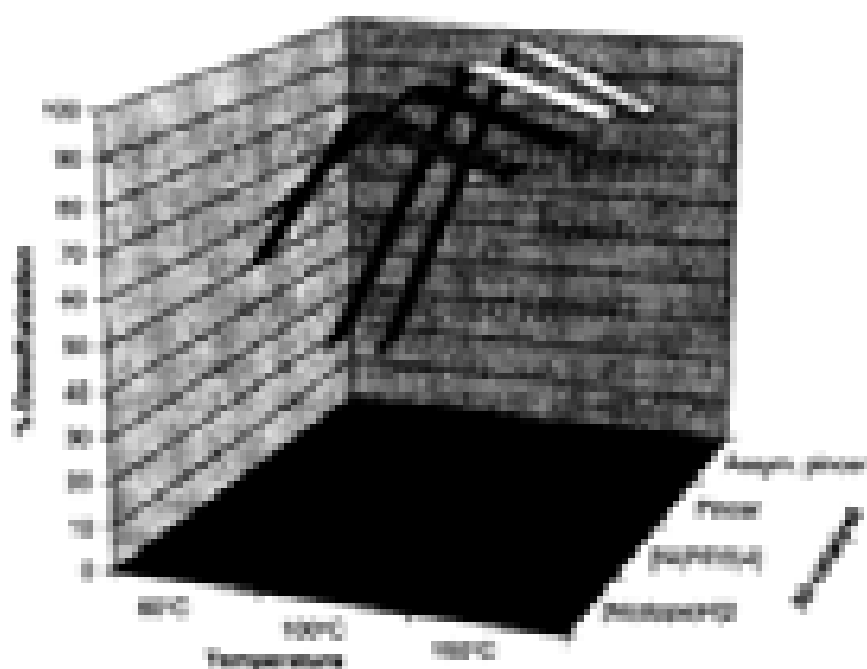


Fig. 4.3. Temperature effect in the decarbonylation of OBT.

nickel-phosphine ones. It was thus concluded that the low thermal stability of both nickel-pincer and nickel-phosphine complexes is due to the formation of the key metallacyclic-like intermediates, which may not be stable at the higher temperatures. It is important to mention that although pincer complexes are not better catalysts than the phosphine analogs, the versatility of this type of complexes is quite impressive, considering the increasing range of reactions in which the pincer complexes are used other than HDG itself, an area in which these type of complexes could result in assistance in promoting the development of other novel HDG catalytic systems.

## REFERENCES

- [1] R.A. Stecher-Olgueta, *Organometallic Modeling of the Hydrodealkylation and Hydrodearomatization Reactions*, Elsevier Academic Publishers, The Netherlands, 2002.
- [2] (a) R.J. Angelici, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (R.B. King, ed.), Wiley & Sons, New York, 1994, p. 1433. (b) H. Topan, R.S. Clowes, F.E. Masoch, *Hydrogenating Technology*, *Chemical Science and Technology*, vol. 11 (J.R. Anderson, M. Boudart, eds), Springer-Verlag, New York, 1994.
- [3] (a) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/oaq/gasoline.html>). (b) European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.
- [4] (a) R.S. Clowes, B. Longtin, H. Topan, *Polyhedron*, 3 (1984) 199. (b) E. Pina, V.M.A. de Saes, G.A. Tomazos, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31 (1989) 1.
- [5] R.J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1992) 61.
- [6] (a) P.A. Vaska, A. Ellera, R.J. Angelici, *Organometallics*, 14 (1995) 2148. (b) R.J. Angelici, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104 (1995) 265. (c) T.B. Ransford, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1991) 179. (d) M. Choi, R.J. Angelici, *Organometallics*, 10 (1991) 2476. (e) M. Dragoscu, C.J. Ruffing, T.B. Ransford, *Organometallics*, 4 (1985) 1705.

- [7] J.W. Hartigan, R.J. Angelici, *Organometallics*, **8** (1989) 14.
- [8] R.B. King, F.S.A. Imani, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 4577.
- [9] W.D. Jones, L. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 399.
- [10] D.A. Vico, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 10835. D.A. Vico, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 7686.
- [11] W.D. Jones, R.M. Chin, *Organometallics*, **11** (1992) 2694. W.D. Jones, R.M. Chin, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1995) 101.
- [12] R.E. Selman, J.S. Morcia, *Organometallics*, **12** (1993) 1543. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Yusa, P. Frediani, Y. Herrera, R.A. Sánchez-Delella, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7905. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Yusa, P. Frediani, Y. Herrera, R.A. Sánchez-Delella, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 3750. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Yusa, S. Morici, Y. Herrera, R.A. Sánchez-Delella, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 4376.
- [13] T. Mizuta, M. Hirano, A. Suzuki, S. Kamiya, *Inorg. Chim. Acta*, **291** (1999) 341.
- [14] J.G. Ptasas, M. Hirano, S. Kamiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1999) 1793.
- [15] G. Eker, R. Ferrer, C. Kriger, Lutz, A. Weiss, E. Werner, *Organometallics*, **11** (1992) 1468.
- [16] W.D. Jones, R.M. Chin, T.W. Cross, D.M. Busch, *Organometallics*, **13** (1994) 6448.
- [17] J.J. Garcia, P.M. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 12200. J.J. Garcia, B.B. Mann, W. Adams, N.A. Bailey, P.M. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 2179. A. Izuel, W. Adams, J.J. Garcia, G. Pozzo, P.M. Martín, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 41.
- [18] A. Adriaño, J. Bernis, J.J. Garcia, P.M. Martín, *Organometallics*, **18** (1999) 1640.
- [19] C. Bianchi, A.W. Myers, M. Palmer, S. Harris, W.D. Jones, *Organometallics*, **16** (1997) 3419.
- [20] R.C. Gaus, R. Tognoli, *Polyhedron*, **16** (1997) 18.
- [21] T. Shimada, Y. Cho, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 13396. Y. Cho, A. Kim, T. Shimada, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **69** (2004) 3611.
- [22] J. Torres-Nieto, A. Adriaño, P. García-Gastón, A. Acosta-Ramírez, J.J. Garcia, *Organometallics*, **23** (2004) 4524.
- [23] B. Muñoz-Morales, C. Grew, K. Kuroki, R. Rizzo, R.E. Cross, C.M. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, **334-335** (2000) 658. D. Muñoz-Morales, R. Rizzo, C. Yang, C.M. Jones, *Chem. Commun.* (2000) 1619. M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1759. W.J. Szymanski, K. Yu, J.S. Lewis, Y. S. K. Zheng, R.J. Davis, C.G. Swarth, C.W. Jones, M. Wark, *Organometallics*, **24** (2005) 4591-4593.

## Catalytic Desulfurization of Dibenzothiophene with Palladium Nanoparticles

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

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510

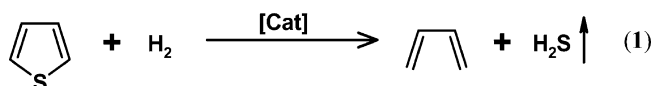
Received August 13, 2008

The thermal reduction of  $[(\text{PEt}_3)_2\text{PdMe}_2]$  (1 mol%), which was produced in situ from  $[(\text{PEt}_3)_2\text{PdCl}_2]$  (1) and 2 equiv of MeMgBr in toluene solvent, yielded palladium nanoparticles that in conjunction with MeMgBr effected the desulfurization of dibenzothiophene (DBT). The reaction resulted in the generation of the sulfur-free compound 2,2'-dimethylbiphenyl, in high yields (60%). The use of several stabilizing agents such as sodium 2-ethylhexanoate and hexadecylamine was also addressed herein, their use resulting in a significant improvement of the desulfurization reaction that reached up to 90% conversion of DBT into the mentioned biphenyl. The palladium nanoparticles formed during the reaction were characterized by transmission electron microscopy and exhibited a smaller size and a lesser extent of agglomeration whenever stabilizers were used.

## Introduction

Environmental regulations regarding the sulfur content in fuels have become more stringent in many countries during the past few years and because of this a considerable effort has been expended to improve the efficiency of catalysts used for the hydrodesulfurization (HDS) process in the oil industry.<sup>1</sup> The presence of sulfur compounds in fuels is undesirable because their combustion results in formation of sulfur oxides which, after being released into the atmosphere, cause acid rain.<sup>2</sup> Normally, the HDS process involves the use of cobalt or nickel doped molybdenum sulfide catalysts supported over alumina that yield sulfur-free hydrocarbons and  $\text{H}_2\text{S}$  (eq 1), but the process requires extensive use of hydrogen at high temperatures.<sup>3</sup>

The removal of sulfur heterocyclic compounds such as dibenzothiophene (DBT) and its more hindered analogues, 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBT) and 4,6-dimeth-



yl dibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBT), from oil (the latter being the major causes for the high sulfur levels in it) pose important challenges to the oil industry given their resistance to use HDS.<sup>4</sup> The use of noble metal sulfides generally improves the catalytic activities in this reaction, according to model experiments using reactor vessels,<sup>5</sup> and in the case of heterogeneous HDS catalysts the use of platinum group metals has indeed yielded better performances. The use of ruthenium, rhodium, and iridium based catalysts has permitted the desulfurization of a reasonable number of sulfur compounds in good yields<sup>6</sup> and in the case of heterogeneous catalysts those bearing palladium and platinum metal centers have reached similar or even better HDS activities than commercial catalysts.<sup>7</sup>

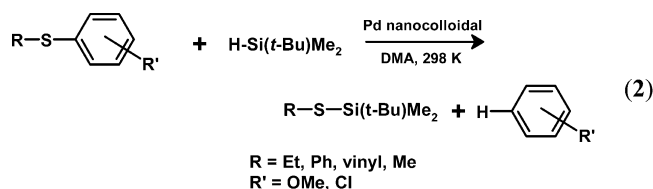
In the last few decades, metal nanoparticles have become an important alternative for heterogeneous catalysis given

\*To whom the correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

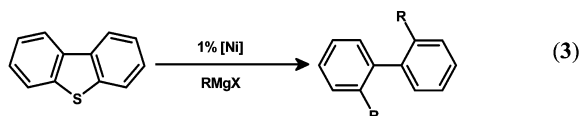
- (1) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.
- (2) Angelici, R. J. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1994; p 1433.
- (3) (a) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1996. (b) Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*; Kondasa-Wiley-VCH: Tokyo, 1999.
- (4) (a) Sanchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. (b) Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1259. (c) Angelici, R. J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073.

- (5) (a) Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430. (b) Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1984**, *86*, 400.
- (6) (a) Vít, Z. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *322*, 142. (b) Hossain, M. M. *Chem. Eng. J.* **2006**, *123*, 15. (c) Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Lee, J.; Mitsuhashi, K.; Qian, E. W.; Kabe, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *289*, 163. (d) Navarro, R.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Vasudevan, P. T.; Cambra, J. F.; Arias, P. L. *Appl. Catal., A* **1996**, *269*, 163.

the variety of reactions in which they can be used.<sup>8</sup> Several examples of C–C coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles have been reported.<sup>8a,b,9</sup> The use of metal nanoparticles in HDS reactions has been studied with a variety of transition metals such as Mo, Ni, Ni/Fe, Ni/W, Mo/W, and Mo/Co, which are able to hydrodesulfurize thiophene (T) and DBT in good yields, although only poor HDS yields have been afforded in the case of 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.<sup>10</sup> Recently, Schlaf et al. have shown that palladium nanoparticles produced by reduction of palladium salts such as PdCl<sub>2</sub>, Pd(dba)<sub>3</sub>, and Pd(OAc)<sub>2</sub> are able to cleave the C–S bond of aromatic thioethers in the presence of silanes. The reaction produces thiosilanes and silthianes in DMA (eq 2).<sup>11</sup>



We recently reported the use of soluble nickel and platinum compounds that allow the desulfurization of DBT and its more hindered analogues 4-MeDBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT. The reaction occurred in the presence of Grignard reagents which yield both substituted and unsubstituted biphenyls in high yields (eq 3).<sup>12</sup>



Herein we report the use of palladium nanoparticles formed by the thermal reduction of (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub> in the desulfurization of DBT, also using MeMgBr. The desulfurization occurs via C–C cross-coupling reaction similar to

the above-described case and yield the formation of disubstituted biphenyls. Results are significant as they illustrate one of the very few existing cases in which palladium catalysts are used for this reaction.

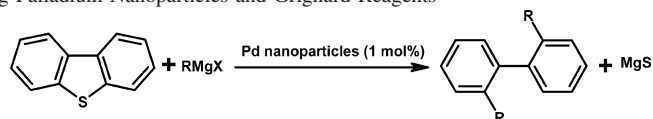
## Results and Discussion

**Desulfurization of Dibenzothiophene with Palladium Nanoparticles.** The reaction of *cis*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**1**) and 2 equiv of MeMgBr at room temperature resulted in the quantitative formation of *cis*- and *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub>], in toluene-*d*<sub>8</sub> (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signals for *cis*- and *trans*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub>] being δ 10.42 (s) and 18.56 (s), respectively). The thermal decomposition of the two methylated compounds was followed by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy. The followup confirmed the disappearance of the corresponding <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signals after continuous heating at 100 °C, which coincided with the apparition of a black metallic precipitate in the NMR tube, unequivocally identified as palladium black. Catalytic desulfurization experiments over DBT were then carried out assuming **1** to behave as a nanoparticle precursor. The catalytic desulfurization reaction of DBT in the presence of two additional equivalents of MeMgBr and complex **1** (1 mol%) under toluene reflux yielded in all cases the cross-coupling product 2,2'-dimethylbiphenyl as the sole product, although variable amounts of DBT were still found to remain in solution in these experiments. Table 1 summarizes the catalytic experiments that were carried out. Indications for compounds **2**, **3**, and **4** in the table refer to the use of additional palladium nanoparticle precursors, the latter being [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**2**), [(dippe)PdCl<sub>2</sub>] (**3**), and [(dppe)PdCl<sub>2</sub>] (**4**), respectively.

The desulfurization of DBT using THF (entry 1) did not result in any catalytic activity, although the use of toluene did result in formation of the C–C cross-coupled product, 2,2'-dimethylbiphenyl, in 45% yield (entry 2). The difference in reactivity was attributed to the more coordinating nature of THF, which lowers the desulfurization activity as observed in earlier experiments concerning this reaction when using both nickel and platinum based catalysts, under homogeneous conditions. In particular, the latter behavior was explained at the time in terms of a decoordination of the bound thiophene from the metal center, which is driven by solvent displacement.<sup>12</sup> The same explanation is proposed in the current case. Noteworthy, a severe decrease of the catalytic activity was observed whenever solvents with higher boiling points, such as *o*-xylene and mesitylene, were used (entries 3–4). The use of 300 equiv of MeMgBr (entry 5) improved in the extent of desulfurization to 60%. Use of an even more concentrated system (400 equiv) did not result in any further

- (7) (a) Niquille-Röthlisberger, A.; Prins, R. *Catal. Today* **2007**, *123*, 198. (b) Niquille-Röthlisberger, A.; Prins, R. *J. Catal.* **2006**, *242*, 207. (c) Niquille-Röthlisberger, A.; Prins, R. *J. Catal.* **2005**, *235*, 229. (d) Qian, E. W.; Otani, K.; Li, L.; Ishihara, A.; Kabe, T. *J. Catal.* **2004**, *221*, 294. (e) Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Güemez, M. B.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G. *Fuel* **2003**, *82* (5), 501. (f) Bihan, L. L.; Yoshimura, Y. *Fuel* **2002**, *81*, 491. (g) Dumeignil, F.; Lee, J.; Mitsuhashi, K.; Qian, W.; Yoda, Y.; Hirai, Y.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Appl. Catal., A* **1999**, *184*, 81. (h) Kaneda, K.; Wada, T.; Murata, S.; Nomura, M. *Chem. Lett.* **1996**, 829.
- (8) See for instance: (a) Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638. (c) Bell, A. T. *Science* **2003**, *299*, 1688. (d) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. (e) Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181.
- (9) (a) Yang, X.; Fei, Z.; Zhao, D.; Ang, W. H.; Li, Y.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3292. (b) Kovala-Demertzi, D.; Kourkoumelis, N.; Derlat, K.; Michalak, J.; Readaki, F. J.; Kostas, I. D. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1562. (c) Zim, D.; Nobre, S. M.; Monteiro, A. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 16. (d) Srimani, D.; Sawoo, S.; Sarkar, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3639. (e) Li, P.; Wang, L.; Li, H. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8633.
- (10) (a) Yoosuk, B.; Kim, J. H.; Song, C.; Ngamcharussrivichai, C.; Prasassarakich, P. *Catal. Today* **2008**, *130*, 14. (b) Senevirathne, K.; Burns, A. W.; Bussell, M. E.; Brock, S. L. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3933. (c) Brorson, M.; Carlsson, A.; Topsøe, H. *Catal. Today* **2007**, *123*, 31. (d) Escalona, E. E.; Pereira-Almao, P. R.; Castillo, J.; Hung, J.; Bolívar, C.; Scott, C. E. *Catal. Lett.* **2006**, *112*, 227. (e) Olivás, A.; Alonso, G.; Fuentes, S. *Topics Catal.* **2006**, *39*, 175. (f) Dhas, N. A.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2368.

- (11) (a) Chung, M. K.; Schlaf, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7386. (b) Chung, M. K.; Orlova, G.; Goddard, J. D.; Schlaf, M.; Harris, R.; Beveridge, T. J.; White, G.; Hallet, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10508.
- (12) (a) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García-Gutiérrez, P.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4534. (b) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 2228. (c) Torres-Nieto, J.; García, J. J. *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D., Jensen, G., Eds.; Elsevier: The Netherlands, 2007; p 79.

**Table 1.** Desulfurization of DBT using Palladium Nanoparticles and Grignard Reagents<sup>a</sup>

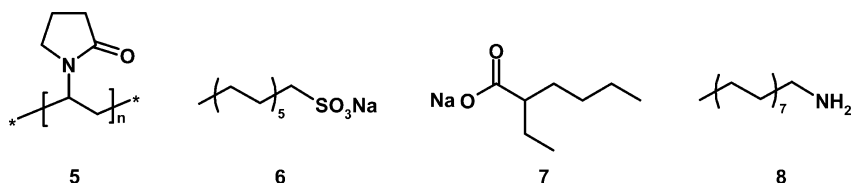
entry	complex (equiv)	thiophene (equiv)	Grignard (equiv)	solvent	organics (%)
1	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	DBT (100%)
2	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh-PhMe (45%); DBT (55%)
3	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	o-xylene	MePh-PhMe (10%); DBT (90%)
4	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	mesitylene	MePh-PhMe (8%); DBT (92%)
5	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (60%); DBT (40%)
6	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (400)	toluene	MePh-PhMe (60%); DBT (40%)
7	<b>1</b> (1)	DBT (100)	EtMgBr (300)	toluene	DBT (100%)
8	<b>1</b> (1)	DBT (100)	<sup>i</sup> PrMgCl (300)	toluene	DBT (100%)
9	<b>2</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	DBT (100%)
10	<b>3</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	DBT (100%)
11	<b>4</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	DBT (100%)

<sup>a</sup> All reactions were carried out under solvent reflux for 5 days, typically using 0.012 mmol of the corresponding palladium nanoparticle precursor. All yields in the table were determined by GC-MS, after work up.

**Table 2.** Desulfurization of DBT Using Palladium Nanoparticles and Grignard Reagents in the Presence of Stabilizing Agents<sup>a</sup>

entry	precursor (equiv)	stabilizer (equiv)	thiophene (equiv)	Grignard (equiv)	solvent	organics (%)
1	<b>1</b> (1)	<b>5</b> (0.1)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (15%); DBT (85%)
2	<b>1</b> (1)	<b>6</b> (5)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (25%); DBT (75%)
3	<b>1</b> (1)	<b>7</b> (5)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh-PhMe (70%); DBT (30%)
4	<b>1</b> (1)	<b>7</b> (5)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (90%); DBT (10%)
5	<b>1</b> (1)	<b>7</b> (2.5)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (17%); DBT (83%)
6	<b>1</b> (1)	<b>7</b> (10)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (2%); DBT (98%)
7	<b>1</b> (1)	<b>8</b> (5)	DBT (100)	MeMgBr (200)	toluene	MePh-PhMe (70%); DBT (30%)
8	<b>1</b> (1)	<b>8</b> (5)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (90%); DBT (10%)
9	<b>1</b> (1)	<b>8</b> (2.5)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	MePh-PhMe (16%); DBT (84%)
10	<b>1</b> (1)	<b>8</b> (10)	DBT (100)	MeMgBr (300)	toluene	DBT (100%)

<sup>a</sup> All reactions were carried out under solvent reflux for 5 days, typically using 0.012 mmol of the corresponding palladium nanoparticle precursor. All yields were determined by GC-MS, after work up.

**Scheme 1.** Stabilizers Used for the Catalytic Desulfurization of DBT Employing Palladium Nanoparticles

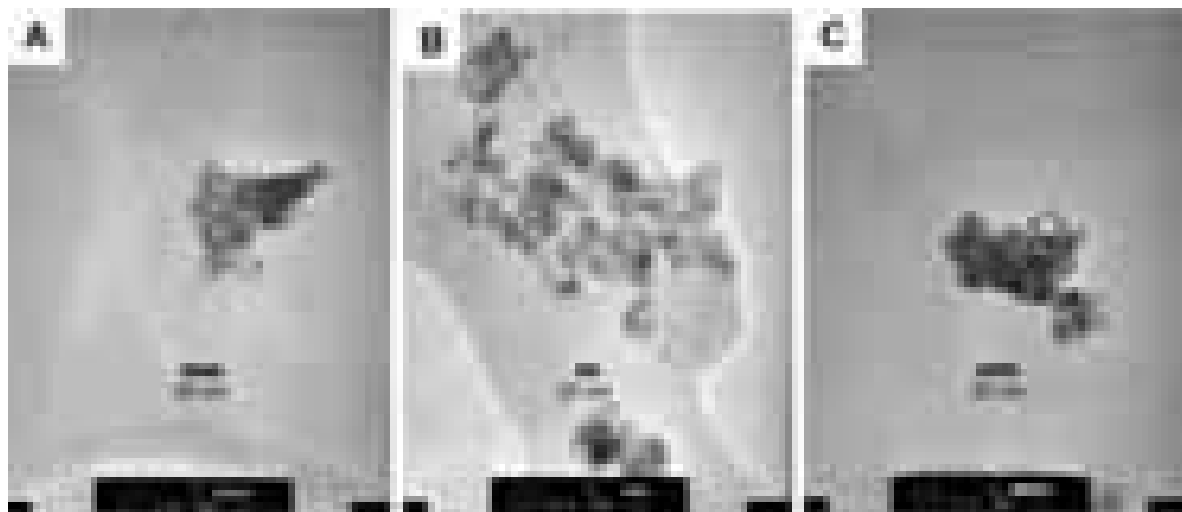
improvement (entry 6). In terms of the nature of the particular Grignard used, it is worth noting that with the more bulky the ones, EtMgBr and <sup>i</sup>PrMgCl, no desulfurization was observed (entries 7–8). Assessment of different nanoparticle precursors to **1**, such as **2**, **3**, or **4** (mentioned above), did not result in any desulfurization activity (entries 9–11), thereby confirming compound **1** as the best choice of catalyst precursor. All suspensions produced from desulfurization experiments were centrifuged (10 min at 5000 cycles/min) in order to recover the corresponding palladium precipitates and analyze them by TEM, the supernatant solutions were tested in desulfurization experiments, but no activity was observed. The TEM determinations were done with the aim of obtaining proof of the formation of palladium nanoparticles as the likely catalysts for the desulfurization reactions. The results obtained are discussed further in the text (vide infra).

**Desulfurization of DBT Using Palladium Nanoparticles and Stabilizer Agents.** Considering the fact that stabilizer agents have permitted notable improvements in activity whenever metal nanoparticles have been used as

catalysts, this precedent encouraged us to use a number of commercially available stabilizing agents in the catalytic desulfurization of DBT using palladium nanoparticles. In principle, the improvement in activity is mostly due to the coordination of these stabilizers to the nanoparticles, which inhibit agglomeration and prevent their precipitation from the reaction media.<sup>13–15</sup> Scheme 1 illustrates the structures of the stabilizers that were used and Table 2 summarizes the catalytic desulfurization experiments undertaken in their presence.

- (13) See for instance Schmid, G. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed; King, R. B., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2005.
- (14) (a) Wu, L.; Li, Z. W.; Zhang, F.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 846. (b) Jiang, J. Z.; Cai, C. J. *Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 938. (c) Nemancha, A.; Rehspringer, J. L.; Khatmi, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 383. (d) Astruc, D.; Lu, F.; Ruiz Aranzas, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852. (e) Scott, R. W. J.; Datye, A. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3708. (f) Chauhan, B. P. S.; Rathore, J. S.; Chauhan, M.; Krawicz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2876. (g) Choo, H. P.; Liew, K. Y.; Liu, H. J. *Mater. Chem.* **2002**, *12*, 934. (h) Niu, Y.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6840. (i) Hwang, C. B.; Fu, Y. S.; Lu, Y. L.; Jang, S. W.; Chou, P. T.; Wang, C. R. C.; Yu, S. J. *J. Catal.* **2000**, *195*, 336. (j) Chen, S.; Huang, K.; Stearns, J. A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 540.





**Figure 1.** TEM images (20 nm scale) of palladium nanoparticles recovered from desulfurization processes undergone in the absence of a stabilizing agent. Nanoparticles formed: (A) from **1**, (B) from **2**, and (C) from **3**.

As presented in Table 2, the desulfurization of DBT using polyvinylpyrrolidone (PVP, **5**) and sodium dodecylsulfate (**6**) as the stabilizing agents did not show any enhancement in the reaction yield. In fact, the two reactions presented a severe decrease in the catalytic activity when compared with the nonstabilized system (entries 1–2). The result in turn was attributed to the presence of reactive groups in the stabilizers, which may be subject to nucleophilic attack by MeMgBr, ultimately leading to poorly active nanoparticles. The use of 5 equiv of sodium 2-ethylhexanoate (**7**) resulted in an improved catalytic system when compared to the nonstabilized ones (entries 3–4). A 90% desulfurization of DBT was achieved when using this agent. The use of a smaller amount of **7** (2.5 equiv) resulted in a dramatic decrease in desulfurization (entry 5), which was also observed when concentrating it, instead (10 equiv; entry 6). As a result, these experiments showed that the relative ratio by which stabilizers are used with respect to the palladium nanoparticle precursor may severely affect the final outcome of catalysis. The use of hexadecylamine (**8**) showed results very similar to those of **7** (entries 7–10). An improvement in the desulfurization was achieved with the use of 5 equiv of this compound, which also exhibited a decrease in catalytic activity when modifying its concentration (2.5 or 10 equiv, likewise; entries 9 and 10). All the palladium nanoparticles that were formed during these reactions were also analyzed by TEM, following the procedure described in the previous section. Their micrographs are depicted later in the text (vide infra).

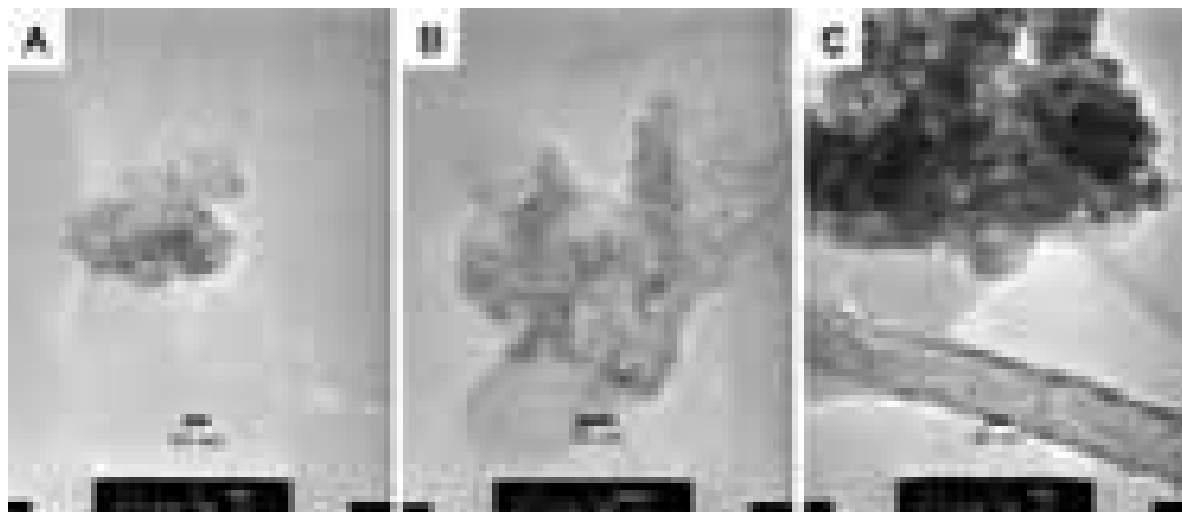
**Analysis of Palladium Nanoparticles Formed during Desulfurization Processes.** Precipitates formed during desulfurization reactions were analyzed at the end of these processes with the use of TEM, which allowed confirmation of the presence of palladium nanoparticles as the actual catalysts. Figure 1 illustrates the TEM images of palladium

nanoparticles recovered from a series of experiments undertaken in the absence of stabilizing agents.

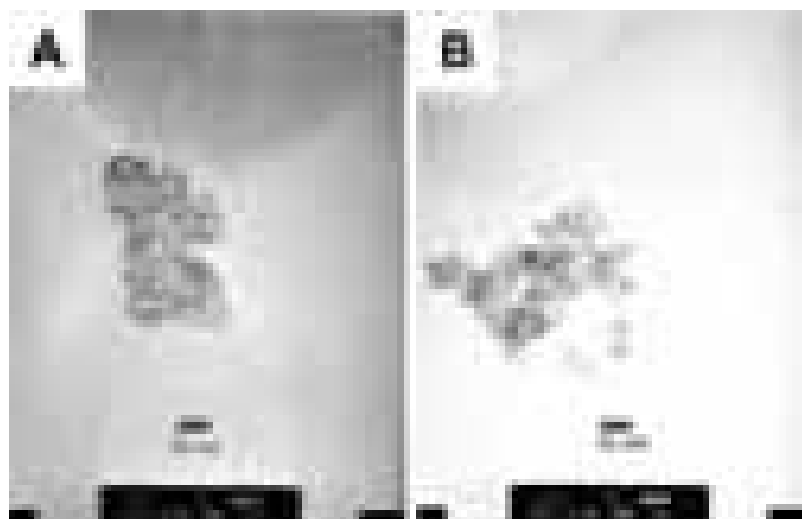
According to the micrographs shown in Figure 1, a conclusion that follows is that there are not important differences between palladium nanoparticles generated from either precursor **1** or **2** (labeled as A and B in the figure), as they exhibit diameter averages of 4 nm and in general, a very similar shape, even though the catalytic activity that is ultimately displayed from these was in fact different (see entries 5 and 9 of Table 1). It is therefore thought that the difference in catalytic activity among these two systems may be adduced to important differences in the degree of stabilization that is afforded over the nanoparticle-related catalytic intermediates, probably affected by the basicity of the particular phosphine that was present in the catalyst precursor.<sup>15</sup> Only the precursor containing the more basic phosphine (PEt<sub>3</sub>) exhibited any catalytic activity. In the case of compound **3**, the nanoparticles that were formed exhibited a larger average size of 6 nm and may be the probable cause for the null activity encountered with this system. To note, all the catalytically active systems exhibited nanoparticles with an average diameter of 4 nm or less. Related to this observation, samples recovered from reactions assessed at different reaction times permitted the observation of nanoparticle-agglomeration, which may also be reflected in a decrease in catalytic activity. Figure 2 illustrates a series of micrographs which depict the appearance of aggregates of nanoparticles after 1, 3, and 5 days.

The agglomeration of palladium nanoparticles takes place as a function of time and a considerably larger size of the total entity may be found after 5 days of reaction (C). The latter is consistent with a less active system over time, confirmed by the presence of unreacted DBT in all the experiments in which no stabilizer was used. Complementary to this conclusion, the same type of TEM analysis performed over nanoparticles produced from **1** in the presence of stabilizing agents confirmed the extent of agglomeration to be smaller, accompanied by a better catalytic performance of the catalysts in the desulfurization process overall

(15) (a) Tatumi, R.; Akita, T.; Fujihara, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3349. (b) Uk Son, S.; Jang, Y.; Youl Yoon, K.; Kang, E.; Hyeon, T. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1147. (c) Tamura, M.; Fujihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742. (d) Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890.



**Figure 2.** TEM images (20 nm scale) of palladium nanoparticles produced from **1**, taken at different reaction times: (A) 1 day, (B) 3 days, (C) 5 days.



**Figure 3.** TEM images of palladium nanoparticles produced from **1** after the desulfurization process, in the presence of a stabilizer. (A) Sodium 2-ethylhexanoate and (B) hexadecylamine.

(compare results in Table 2 with those in Table 1). Figure 3 illustrates two of the TEM images obtained from the systems in which a stabilizer was used, comparing between (A) sodium 2-ethylhexanoate with (B) hexadecylamine.

As noted in Figure 3, the use of stabilizers promoted the formation of smaller diameter nanoparticles (average diameter, 3 nm), unlike to the agglomerates obtained over time in the case of unstabilized systems. The use of stabilizers prevented the agglomeration of the metal particles and as such the better performance of the catalytic systems that was encountered in the presence of the former is consistent with this fact.

## Conclusions

The current work demonstrates an efficient palladium nanoparticle system that is useful for the catalytic desulfurization of DBT. The reaction allows the selective formation of 2,2'-dimethylbiphenyl by means of a cross-coupling reaction with MeMgBr. The use of stabilizing agents permits the onset of a greater catalytic performance of the nanoparticles as a result of a smaller diameter size, and a lesser extent

of nanoparticle agglomeration. Studies are underway to expand the scope of this reaction to closely related S- and N-containing substrates.

## Experimental Section

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques,<sup>16</sup> under argon (Praxair 99.998). THF (J. T. Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Toluene, *o*-xylene and mesitylene (J. T. Baker) were dried and distilled from sodium. MeMgBr (3.0 M in diethyl ether solution) was purchased from Aldrich and was used as received. DBT, (COD)PdCl<sub>2</sub>, PVP, sodium dodecylsulfate, sodium 2-ethylhexanoate and hexadecylamine were purchased from Aldrich, were dried in vacuo, and were used without further purification. PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, and dppe were purchased from Aldrich and were also used without further purification. 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethane (dippe) was prepared as reported.<sup>17</sup> Deuterated solvents were

(16) Vivic, D. A.; Jones, G. D. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H.; Mingos, D. M. P., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2006; Vol. 1; p 197.

(17) Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227.

purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored over 3 Å molecular sieves in an MBraun glovebox (<1 ppm H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H, and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in toluene-*d*<sub>8</sub>. <sup>1</sup>H chemical shifts (δ) are reported relative to the residual proton resonances in the deuterated solvent. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All NMR spectra were carried out using thin wall (0.38 cm) WILMAD NMR tubes with J. Young valves. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3 on a 30 m DB-5MS capillary column. All nanoparticles produced were characterized by TEM at 200 kV using a Jeol-2010 electron microscope.

**Nanoparticle Precursors.** Complexes [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**1**), [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**2**), [(dippe)PdCl<sub>2</sub>] (**3**), [(dppe)PdCl<sub>2</sub>] (**4**) were prepared following the procedures reported in the literature.<sup>18</sup> The methylated compounds were prepared in situ by reaction of chlorinated compounds with excess of MeMgBr.<sup>19</sup>

**Catalytic Desulfurization Experiments.** A 50 mL Schlenk flask was charged in a glovebox with the corresponding chlorinated catalytic precursor (0.012 mmol) dissolved in 8 mL of dry toluene and to it was added DBT (1.2 mmol) with constant stirring, during 30 min. After complete mixing, a solution of the Grignard reagent (2.4 mmol) was added. No changes in color were observed. The reaction mixture was heated to reflux under argon in a gas/vacuum line and constantly stirred during the whole time of reaction. A color change from yellow to brown was observed during the course

(18) Cygan, Z. T.; Bender IV, J. E.; Litz, K. E.; Kampf, J. W.; Holl, M. M. B. *Organometallics* **2002**, *21*, 5373.

(19) Calvin, G.; Coates, G. E. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2008.

of reaction, accompanied by formation of a beige precipitate. Heating was stopped and the sample hydrolyzed at room temperature using HCl (10 mL, 10% v). A strong effervescence was observed with the immediate release of H<sub>2</sub>S (*caution poisonous gas!*), which was bubbled into a trap with 50 mL of an aqueous concentrated solution of Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> inside a fume hood. After bubbling and venting all the gases, all organics proceeding from the reaction mixture were extracted using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 5 mL) and the organic layer analyzed by GC-MS. The samples prepared for TEM analysis were not hydrolyzed but centrifuged at 5000 cycles/min for 10 min. After this time, the supernatant solution was removed leaving a grayish solid which was dried for 5 h in vacuo and then analyzed.

**Acknowledgment.** We thank CONACyT (080606) and DGAPA-UNAM (IN-202907-3) for their financial support to this work. We thank Iván Puente-Lee (USAI-UNAM) for transmission electron microscopy determinations and Dr. Marco G. Crestani for technical support. J.T.-N. also thanks CONACyT for a graduate studies grant.

**Supporting Information Available:** Includes detailed tables for the desulfurization experiments, typical chromatographic plots, and bar graphs with the nanoparticle size distribution of representative experiments. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

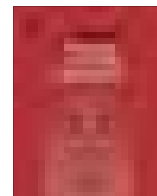
IC801550J



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem



# Catalytic desulfurization of dibenzothiophene using nickel supported on cross-linked polystyrene-PPh<sub>3</sub> catalysts

Jorge Torres-Nieto, Juventino J. García \*

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

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 November 2008  
Received in revised form 28 November 2008  
Accepted 3 December 2008  
Available online xxxx

### Keywords:

Nickel  
Desulfurization  
Cross-coupling  
Dibenzothiophene

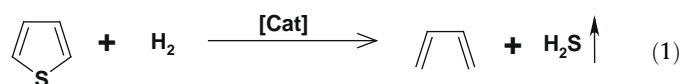
## ABSTRACT

Nickel catalysts supported on a cross-linked polystyrene-PPh<sub>3</sub> resin were easily prepared in different oxidation states (0 and II) and used (0.1 mol% Ni) in conjunction with MeMgBr to achieve the desulfurization of dibenzothiophene (DBT), resulting in the formation of 2,2'-dimethylbiphenyl as the sulfur-free product (100%). The recycling of these catalysts was addressed in consecutive runs, from which a decrease in catalytic activity was observed within the recycling cycles. Comparison of SEM micrographs of the catalysts before and after the desulfurization process confirmed a decrease in the size of the polymeric resin particles as a result of their progressive dissolution into the organic phase, the latter being the major cause of the decrease in the catalytic activity, associated with gradual loss of the nickel catalysts by leaching.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

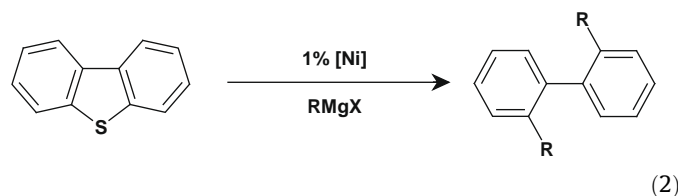
## 1. Introduction

The removal of sulfur from petroleum and other fossil feedstocks is a very important global issue in order to decrease atmospheric pollution caused by sulfur oxides, which are released during the combustion processes [1]. As a result of this, a large number of countries have restricted the amount of acceptable sulfur content present in fuels to very low limits [2]. The process that is used to remove sulfur-compounds is known as catalytic *hydrodesulfurization* (HDS) which typically uses cobalt or nickel doped molybdenum sulfide catalysts supported over alumina and requires both large amounts of hydrogen and high temperatures to operate at industrial scale (Eq. (1)) [3]. Additionally, commercial HDS processes often encounter difficulties in succeeding with the complete removal of dibenzothiophene (DBT) and its more hindered analogues, 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBT); the latter compound exhibit a very low reactivity being in fact the major residual organosulfur component after HDS present in fuels such as diesel [4]



Recently, our group reported the use of homogeneous nickel and platinum catalysts that in the presence of alkyl Grignards drive the desulfurization reaction of DBT, 4-MeDBT and 4,6-Me<sub>2</sub>DBT in

good yields, which leads to the formation of substituted biphenyls via C–C cross-coupling reactions [5] (Eq. (2))



It is well known that two important disadvantages that homogeneous catalysts have with respect to their heterogeneous counterparts are related with the separation and recovery procedures that are required for these at the end of each process. For these reasons, several supporting materials have been systematically tested in the intent of allowing the preparation of *heterogenized* systems that could be used in the same processes for which the homogeneous systems were developed [6]. As particular cases, several cross-coupling reactions have been reported to be successful when using palladium catalysts supported on polymeric materials [7] and also, different types of heterogenized metal complexes have been employed in a variety of reactions such as olefin metathesis using ruthenium [8], oxidations using osmium [9] and hydroformylation and isomerization of olefins using rhodium catalysts [10]. In all these examples, the recovery of the metal compounds was achieved readily, also finding a sustained catalytic performance upon consecutive recycling. In the case of the HDS reactions, only one example using a polymer supported rhodium catalyst has been reported to the best of our knowledge. The catalyst was able to drive the hydrogenolysis of benzothiophene

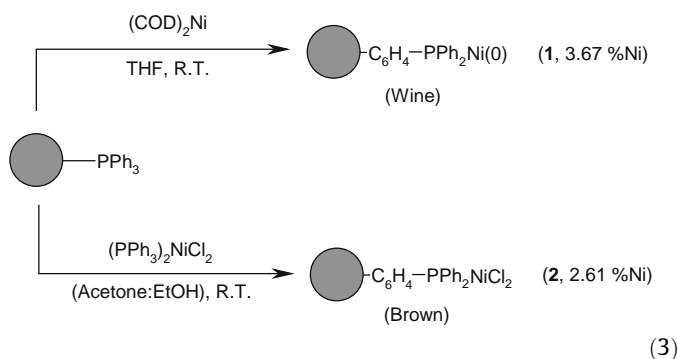
\* Corresponding author. Tel.: +52 55 56223514; fax: +52 55 56162010.  
E-mail address: juvent@servidor.unam.mx (J.J. García).

producing 2-ethyl-thiophenol in moderate yields. The sulfur-free product (ethylbenzene) was obtained only in poor yields (3%) during the same process [11].

In the current report we disclose our findings on the catalytic desulfurization of DBT using nickel catalytic precursors in different oxidation states (0 and II) which were supported on a cross-linked polystyrene-PPh<sub>3</sub> resin. This *heterogenized* systems showed recycling ability to produce 2,2'-dimethylbiphenyl (2,2'-DMBP) as the sole sulfur-free product.

## 2. Results and discussion

The nickel catalysts were easily synthesized by stirring a solution of 1 equiv. of the nickel precursor, [(COD)<sub>2</sub>Ni] for the Ni(0) (**1**) or [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>] for the Ni(II) (**2**) catalyst, additionally adding 4 equiv. of the cross-linked polystyrene-PPh<sub>3</sub> resin which yielded a colored solid (red-wine and brown, respectively) that contained the supported nickel center (Eq. (3)). The nickel content was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS)



### 2.1. Catalytic desulfurization of DBT with nickel supported catalysts

The catalytic desulfurization reactions using the supported nickel catalysts **1** and **2** were performed in a variety of conditions, the representative results of which are presented in Table 1.

As indicated in Table 1, the results obtained with both nickel catalysts (**1** and **2**) were very similar regardless the difference in the oxidation state of the nickel center in each of these (0 and II, *vide infra*). The complete desulfurization of DBT was observed when the reaction was carried out in toluene using 0.1 mol% Ni

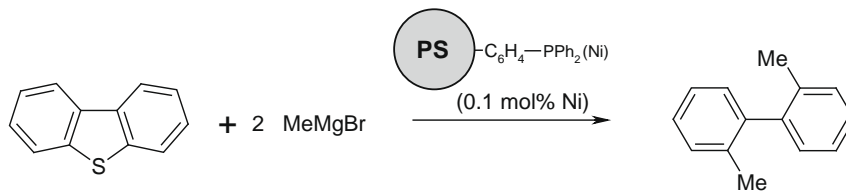
of the supported catalyst **1** or **2**, selectively producing 2,2'-dimethylbiphenyl as the sole sulfur-free product (entries 1 and 5). These results are very similar to those obtained with the homogeneous systems that were reported before by our group [5], therefore suggesting that the catalytic activity of the *heterogenized* systems used herein is maintained when compared with those exhibited by the homogeneous ones. To note, no desulfurization activity was observed when using THF as the solvent regardless of the use of greater catalyst loadings (entries 2 and 6), the latter results being similar to the one depicted by the homogenous systems when used in the presence of polar solvents that result in significant diminishment or even halting of, the catalytic activity. In both cases, the inhibition of the catalytic process may be due as a result of THF coordination to the metal centers, that in the case of the heterogenized systems is rationalized as a passivation of the catalyst active sites within the polymer matrix. Consistent with this conclusion, the activity of the supported systems was not decreased when using non-polar higher boiling point solvents such as *o*-xylene (entries 3 and 7) or mesitylene (entries 4 and 8), indicating that it is indeed the greater coordinating capability of THF that ultimately inhibits the process.

### 2.2. Catalyst recycling experiments for continuous desulfurization of DBT

The recycling capability of the nickel supported catalysts was also addressed for all the such conditions in which DBT desulfurization was found to be successful. The experiments were conducted using 1 equiv. of catalyst, 1000 equiv. of DBT and 2000 equiv. of MeMgBr, heating the reaction mixture during 5 days in refluxing toluene. After such time, the heating was stopped and the solution filtered *via* cannula to analyze conversions by means of GC-MS, leaving the insoluble catalyst and other solid residues which are mainly composed by MgBr<sub>2</sub> and MgS [5], the latter compound being the final fate of the sulfur. Fresh loadings of 1000 equiv. of DBT and 2000 equiv. of MeMgBr were then added to them and the resulting mixtures heated again for 5 days. This process was consecutively repeated until the complete loss of catalytic activity was encountered. The results for the recycling capability of both catalysts **1** and **2** in toluene are presented in Fig. 1.

The two types of nickel catalysts exhibited very similar performances during the recycling experiments promoting 100% desulfurization of DBT, only in the first run. After the first recycle the activity of the catalysts dropped to 70% and 50%, respectively, pro-

**Table 1**  
Catalytic desulfurization of dibenzothiophene with nickel supported catalysts.



Entry	Catalyst (equiv.)	Thiophene (equiv.)	Grignard (equiv.)	Solvent	Organics (%)
1	<b>1</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	Toluene	MePh-PhMe (100) DBT (100)
2	<b>1</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	DBT (100)
3	<b>1</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	<i>o</i> -Xylene	MePh-PhMe (100)
4	<b>1</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	Mesitylene	MePh-PhMe (100)
5	<b>2</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	Toluene	MePh-PhMe (100)
6	<b>2</b> (1)	DBT (100)	MeMgBr (200)	THF	DBT (100)
7	<b>2</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	<i>o</i> -Xylene	MePh-PhMe (100)
8	<b>2</b> (1)	DBT (1000)	MeMgBr (2000)	Mesitylene	MePh-PhMe (100)

All reactions were carried out under reflux of their corresponding solvent for 5 days, typically using 6.600 μmol of the corresponding nickel catalyst. All yields were quantified by GC-MS, after work up.

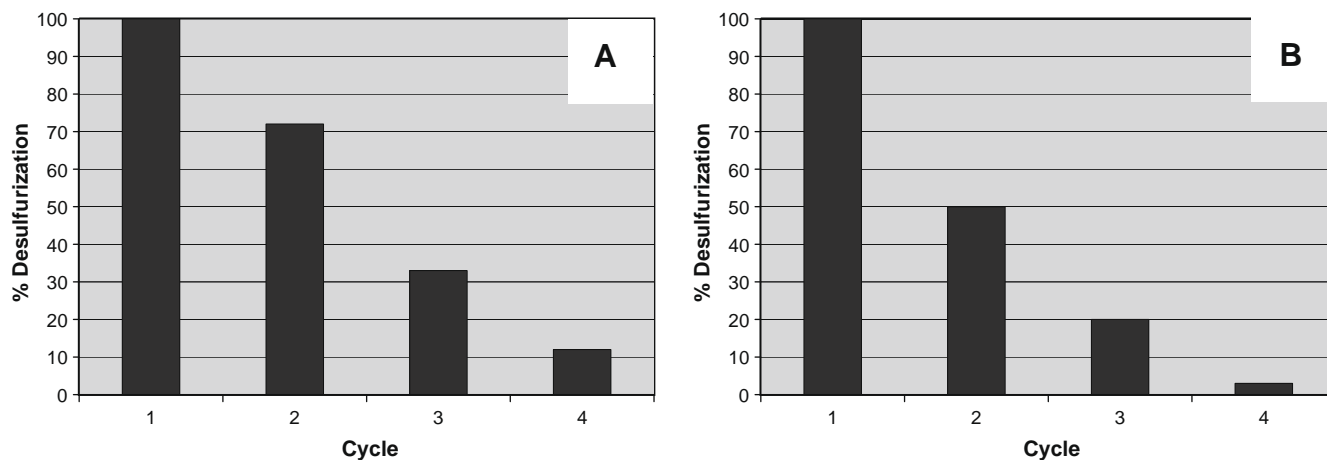


Fig. 1. Catalytic desulfurization of DBT using nickel supported catalysts (0.1 mol% Ni), in toluene. (A) Ni(0) catalyst (1); (B) Ni(II) catalyst (2).

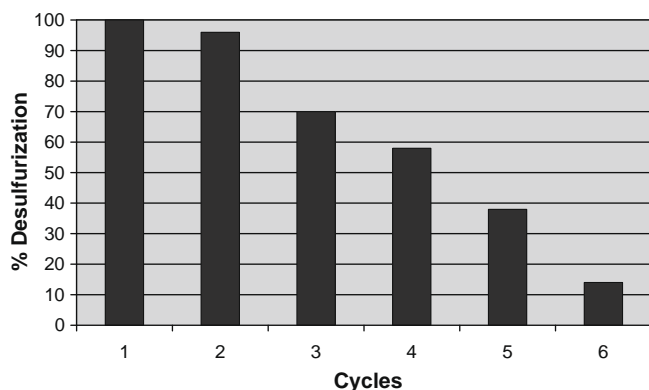
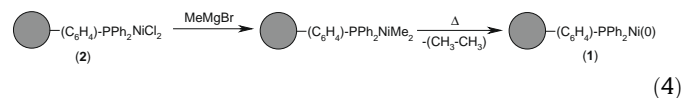


Fig. 2. Catalytic desulfurization of DBT using the nickel(0) supported catalyst, 1, in mesitylene.

gressively resulting in smaller conversions of 33% and 20% and 12% and 3% in the third and fourth runs.

A rationale for the similarities in performance exhibited by both catalysts can be established in terms of the reactivity that the nickel(II) centers exhibit when exposed to the presence of Grignards, from which the nickel (II) catalyst (2) may produce a dimethylated compound by metathesis with 2 equiv. of MeMgBr that decomposes to an active nickel(0) entity, namely 1, as a result of reductive elimination of ethane (Eq. (4)), implying that both systems evolve to common intermediates for the desulfurization process, thereafter. To note, a closely related proposal for the synthesis of Ni(0) moieties from Ni(II) precursors has been reported by Pörschke and co-workers [12].



Also worth to note, the use of solvents with higher boiling point such as mesitylene for the catalytic desulfurization experiments starting with compound 1 (0.1 mol% Ni) allowed us to increase

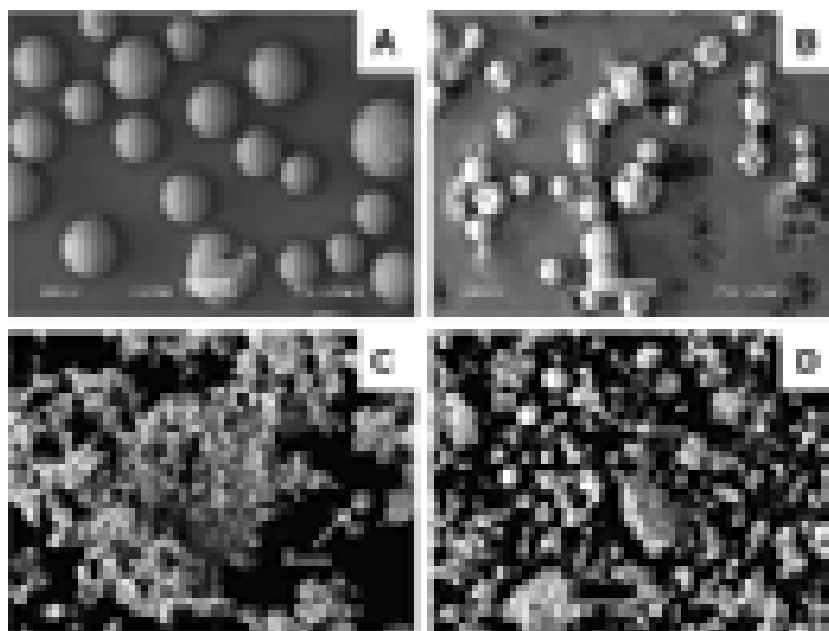


Fig. 3. SEM images of the supported nickel catalysts before, (A) 1, (B) 2, and after 4 desulfurization cycles using toluene as solvent, (C) 1 (D) 2.

the number of recycled runs to a total of six (see Fig. 2), a result that may be derived from a temperature-enhanced mass transfer process that adds for the overall system's efficiency.

### 2.3. Scanning electron microscopy studies of the catalysts

Scanning electron microscopy (SEM) studies of the nickel supported catalysts, **1** and **2**, were carried out before and after the desulfurization experiments in order to understand the decrease in the catalytic activity encountered during the recycling experiments. Fig. 3 illustrates representative micrographs of the resemblance of polymer particles in these two circumstances.

Before the desulfurization process was undergone, the two catalysts exhibited a particle size distribution ranging between 60 and 150  $\mu\text{m}$ , labeled as **A** and **B** in Fig. 3. However, after the recycling process (4 cycles) using toluene as solvent, the same catalyst particles presented a dramatically different particle size, decreasing to less than 20  $\mu\text{m}$  in both cases (indicated as **C** and **D**). The change in particle size has been attributed to the dissolution of the supporting polymer in the organic phase while undergoing desulfurization, thereby also enabling the loss of active metal centers as a result of leach of nickel into the reaction media, ultimately resulting in the progressive diminishment of the catalytic activity that is reflected over time after continuous recycling runs.

## 3. Conclusions

The current report presents the catalytic desulfurization process of DBT using polymer supported nickel catalysts in two different oxidation states (0 and II), which in conjunction with MeMgBr yield the formation of 2,2'-dimethylbiphenyl, selectively. The recycling ability of these systems was assessed, allowing at least four consecutive catalytic runs before complete loss of activity. The use of higher boiling point non-coordinating solvents such as mesitylene permitted to extend the effective lifetime of the catalysts, resulting in a larger amount of recycles. SEM studies of the catalysts before and after the desulfurization process allowed to conclude that a reduction of the particle's size takes place during the desulfurization process as a result of progressive dissolution of the polymer matrix, which is directly related with the loss of catalytic activity exhibited by the heterogenized catalysts within consecutive runs in recycling experiments. Studies are underway to extend this methodology to other sterically hindered DBT analogues.

## 4. Experimental

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques under argon (Praxair, 99.998). THF (J.T. Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Toluene, *o*-xylene and mesitylene (J.T. Baker) were dried and distilled from sodium. Acetone was dried and distilled over  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ethanol was dried and distilled over magnesium. Triphenylphosphine polystyrene bound resin (cross-linked with 2% DVB; 200–400 mesh; 1.6 mmol  $\text{PPh}_3/\text{g}$  resin), DBT and  $[(\text{COD})_2\text{Ni}]$  were purchased from Aldrich, dried *in vacuo* and used without further purification. MeMgBr (3.0 M in diethyl ether solution) was purchased from Aldrich and used as received.  $\text{PPh}_3$  and  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were purchased from Aldrich and were also used without further purification. GC–MS determinations were performed using a Varian Saturn 3 on a 30 m DB-5MS capillary column. Catalysts were characterized by SEM analyses, undertaken using a Jeol JSM 5900 LV microscope. Atomic absorption spectroscopy (AAS) analyses of the nickel content were undertaken on a Varian Spectra AA 220 instrument.

### 4.1. Preparation of **1**

To a 50 mL Schlenk flask was added  $[(\text{COD})_2\text{Ni}]$  (0.11 g, 0.4 mmol) and dissolved with 10 mL of dry THF. The  $\text{PPh}_3$  polymer bound resin (1 g, 1.6 mmol) was added to the mixture under constant stirring and was left to stir for 4 h, during which time the color of the solution changed from pale-yellow to becoming almost colorless, the suspended resin also turning red-wine. The latter was filtered and washed 5 times with dry THF (5 mL) and then dried for 5 h under *vacuo*. The nickel content (3.87%) was determined by AAS digesting the sample in a microwave oven reactor using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and then  $\text{HNO}_3$ .

### 4.2. Preparation of **2**

A 50 mL Schlenk flask was charged with  $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2]$  (0.26 g, 0.4 mmol) and dissolved with 10 mL of a mixture of acetone:EtOH (2:1) to give a green solution. The  $\text{PPh}_3$  polymer bound resin (1 g, 1.6 mmol) was added to the solution under constant stirring following the procedure described above, during which the resin turned dark-brown and the remaining solution became almost colorless. The resin was filtered and washed 5 times with a mixture of acetone:EtOH (2:1 v/v, 5 mL) and then dried for 5 h *in vacuo*. The nickel content (2.61%) was determined by AAS following the previous procedure.

### 4.3. Catalytic desulfurization experiments

A 50 mL Schlenk flask was charged in a glovebox with the corresponding supported nickel catalyst (6.59  $\mu\text{mol}$  Ni) and suspended in 8 mL of dry solvent. Then, to it was added DBT (6.59 mmol) and allowed to stand at room temperature for 30 min under constant stirring. After complete mixing a solution of the Grignard reagent (13.18 mmol) was added; no changes in color were observed. The reaction mixture was heated to reflux under argon in a gas/vacuum line, constantly stirred during 5 d. During this time a beige precipitate was observed. The heating was stopped and the sample hydrolyzed at room temperature with HCl (10 mL, 10% vol.). A strong effervescence was observed with the immediate release of  $\text{H}_2\text{S}$  (*Caution, poisonous gas!*), which was usually bubbled into a trap with 50 mL of an aqueous concentrated solution of  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . After bubbling and venting all the gases, all organics proceeding from the reaction mixture were extracted using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  5 mL) and the organic layer analyzed by GC–MS. The samples prepared for SEM analysis were not hydrolyzed but centrifuged during a period of 10 min at 5000 cycles/min. Then, the supernatant solution was decanted leaving a grayish solid residue that was further dried for 5 h *in vacuo*.

### 4.4. Recycling desulfurization experiments

A 50 mL Schlenk flask was charged in a glovebox with the corresponding nickel catalyst (6.59  $\mu\text{mol}$  Ni) and suspended with 8 mL of dry solvent, adding DBT (6.59 mmol) with constant stirring during 30 min. After complete mixing a solution of the Grignard reagent (13.18 mmol) was added; no changes in color were observed. The reaction mixture was heated to reflux under argon in a gas/vacuum line, constantly stirred during 5 d; a beige precipitate was observed during this time. The heating was stopped and the solution filtered *via* cannula and the solid residue washed 3  $\times$  10 mL with the corresponding solvent (toluene or mesitylene). The solution was analyzed by GC–MS. Then, the reaction was reconstituted with DBT (6.59 mmol), and MeMgBr (13.18 mmol) using 8 mL of dry solvent and heated again to reflux under argon in a gas/vacuum line, constantly stirred for 5 d. The same procedure was repeated until complete loss of catalytic activity.

## Acknowledgements

We thank CONACyT (080606) and DGAPA-UNAM (IN-202907-3) for their financial support to this work. We thank Iván Puente-Lee (USAI-UNAM) for SEM determinations, and Araceli Tovar (USAI-UNAM) for AAS determinations. J. T.-N. also thanks CONACyT for a Ph. D. studies grant.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2008.12.019.

## References

- [1] See for instance: R.J. Angelici, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1994, p. 1433.
- [2] US Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>), European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998.
- [3] (a) H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1996;  
(b) T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*, Kondasa-Wiley-VCH, Tokyo, 1999.
- [4] (a) R.A. Sanchez-Delgado, *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002;  
(b) X. Ma, L. Su, C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 107;  
(c) R.J. Angelici, *Organometallics* 20 (2001) 1259;  
(d) D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345;  
(e) R.J. Angelici, *Polyhedron* 16 (1997) 3073;  
(f) B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213;  
(g) X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218.
- [5] (a) J. Torres-Nieto, A. Arévalo, P. García-Gutiérrez, A. Acosta-Ramírez, J.J. García, *Organometallics* 23 (2004) 4534;  
(b) J. Torres-Nieto, A. Arévalo, J.J. García, *Organometallics* 26 (2007) 2228.
- [6] (a) B.M.L. Dooos, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1413;  
(b) B.E. Hanson, R.B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2005;  
(c) R. Haag, S. Roller, *Top. Curr. Chem.* 242 (2004) 1;  
(d) N. End, K.U. Schöning, *Top. Curr. Chem.* 242 (2004) 241;  
(e) C.A. McNamara, M.J. Dixon, M. Bradley, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3275.
- [7] (a) See for instance: L. Bai, J.X. Wang, *Adv. Synth. Catal.* 350 (2008) 315;  
(b) M. Guinó, K.K. Hii, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 608;  
(c) S. Schweizer, J.M. Becht, C. Le Drian, *Org. Lett.* 9 (2007) 3777;  
(d) F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron* 61 (2005) 11771;  
(e) Y. Ouzumi, *Top. Curr. Chem.* 242 (2004) 77;  
(f) L. Bai, J.X. Wang, *Curr. Org. Chem.* 9 (2005) 535.
- [8] W.J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 860.
- [9] J. Woeltinger, H.P. Krimmer, D. Reichert, P.J.J. Almerna, K. Drauz, A. Karau, *Ger Offen De10208592*, 2002.
- [10] (a) E.E. Bunnell, P.M. Burke, J.D. Druliner, L.E. Manzer, K.J. Moloy, M. Wang, *PCT Int. Appl. WO9962855*, 1999;  
(b) W. Qiu, M.W. Cobb, *PCT Int. Appl. WO0346019*, 2003;  
(c) C. Chapuis, M. Barthe, J.Y. De Saint Laumer, *Helv. Chim. Acta* 84 (2001) 230.
- [11] C. Bianchini, M. Frediana, F. Vizza, *Chem. Commun.* (2001) 479.
- [12] I. Bach, R. Goddard, C. Kopschke, K. Seevogel, K.R. Pörschke, *Organometallics* 18 (1999) 10.



29-Dec-2008

Prof. Juventino Garcia  
Facultad de Quimica  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
Circuito Interior  
Ciudad Universitaria, D. F.  
Mexico City, 04510  
Mexico  
Phone: +525556223514  
Fax: +525556162010  
Email: juvent@servidor.unam.mx

RE: Journal of the American Chemical Society Manuscript Revision Request  
Manuscript ID: ja-2008-09457s  
Manuscript Type: Article  
Title: "Mechanistic insights on the hydrodesulfurization of biphenyl-2-thiol with nickel compounds."  
Author(s): Torres-Nieto, Jorge; BRENNESSEL, William; Jones, William; Garcia, Juventino

Dear Prof. Garcia:

Thank you for submitting your manuscript for publication in the Journal of the American Chemical Society. It has been examined by expert reviewers who have concluded that the work is of potential interest to the readership of JACS; however, the reviewers raise cogent issues that need proper attention.

Please see the enclosed comments of the reviewers for details regarding the requested changes and/or additions. I shall be happy to consider a suitably-revised manuscript that properly addresses the concerns of the reviewers.

We ask that you submit your revision within 90 days.

Your manuscript is likely to go back to the present reviewers and possibly to one or more additional new reviewer(s) for further input and advice before any final decision on possible publication is made. To help me expedite processing, explicitly address the questions raised by the Editor and reviewers and clearly point out the changes made in the manuscript.

Provide this information in the "Response to Decision Letter" text box when you submit the revised manuscript. Alternatively, you may attach a file containing your detailed responses, including explanations for disagreeing with any of the suggestions that you have chosen not to follow. Please annotate a copy of the manuscript to show revisions and track changes for the benefit of the reviewers. This marked manuscript should be uploaded electronically in the File Upload section "Supporting Information for Review Only".

In addition to the reviewers comments please complete the following before submitting your revision:

Copyright: A completed and signed Copyright Status Form is needed. The form is available at <http://pubs.acs.org/copyright> Authors can upload a completed, signed, and scanned copy of the form with the revised manuscript; fax it to 970/491-5610, or e-mail it to [jacs@lamar.colostate.edu](mailto:jacs@lamar.colostate.edu).

If you provided a completed and signed Copyright Status Form with the previous version of this manuscript (either submitted with the previous version or faxed to the Editorial Office), it will appear in the list of manuscript files in step 6 of the resubmission process. Please do not remove this file.

Please reduce the size of your Table of Contents (TOC) graphic. JACS requires the TOC graphic to be no wider than 9.0 cm; no higher than 3.5 cm.

Remove the text between the references and the TOC graphic.

Provide the email address of the corresponding author as you wish it to appear in the Journal. Place the email address directly following the mailing address on the title page of your revised manuscript.

Supporting Information needs page numbers beginning with S-1.

To Revise Your Manuscript in ACS Paragon Plus:

To revise your manuscript, login to ACS Paragon Plus at <https://paragonplus.acs.org/login> and select "My Authoring Activity". There you will find your manuscript title listed under "Revisions Requested by Editorial Office." Click on the "Submit Revision" link. Your original files are available to you when you upload your revised manuscript. If you are replacing files, please remove the old version of the file from the manuscript before uploading the new file.

Please contact the American Chemical Society Publications Help Desk if you have difficulty submitting your revised manuscript, or you may contact me directly if you have questions. Include the following information in the subject line of your email message:  
Garcia ja-2008-09457s.

We look forward to receiving your revised manuscript so that processing of your Article may proceed without further delay.

Thank you for considering the Journal of the American Chemical Society as a forum for the publication of your work.

Sincerely,

Louis S. Hegedus  
Associate Editor  
Journal of the American Chemical Society  
Phone: 970-491-6006  
Fax: 202-354-4952  
Email: [jacs@lamar.colostate.edu](mailto:jacs@lamar.colostate.edu)

# Mechanistic insights on the hydrodesulfurization of biphenyl-2-thiol with nickel compounds.

Jorge Torres-Nieto,<sup>a</sup> William W. Brennessel,<sup>b</sup> William D. Jones,<sup>b</sup> Juventino J. García.<sup>a,\*</sup>

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510.*

*México and Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York*

*14627. USA.*

juvent@servidor.unam.mx

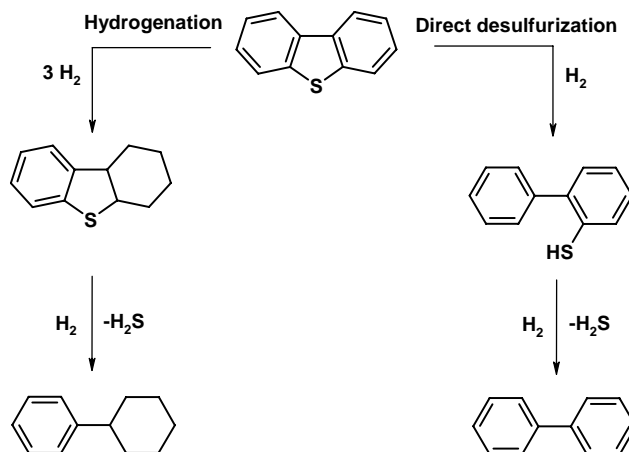
**Abstract.** The reactivity of the nickel (I) dimer [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**1**) with biphenyl-2-thiol was explored with the aim of clarifying the key step of sulfur extrusion during the hydrodesulfurization process using DBT. These reactions were monitored by variable temperature NMR experiments which allowed the complete characterization and isolation of [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -S-2-biphenyl)] (**3**). The latter compound evolves to the terminal nickel-hydride [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-biphenyl)(H)] (**4**) and transient [(dippe)NiS] (**5**), to ultimately yield [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -S)] (**2**) and biphenyl as the resulting HDS products. The reactivity of **1** and biphenyl-2-thiol was examined using different ratios of reactants, which allowed preparation of [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-biphenyl-2-thiolate)<sub>2</sub>] (**6**) when using an excess of this substrate. The reactivity of **6** with **1** was addressed, yielding compound **2** and an equivalent amount of biphenyl.

## Introduction.

The removal of sulfur from petroleum and other fossil feedstocks is extremely relevant worldwide given the necessity to decrease the atmospheric pollution caused by emission of sulfur oxides as a result of internal combustion processes.<sup>1</sup> The industrial process used to remove sulfur-containing compounds is known as catalytic *hydrodesulfurization*, or HDS, and typically uses heterogeneous cobalt or nickel-doped molybdenum sulfide catalysts supported over alumina to do so.<sup>2</sup> The latter catalysts, however, oftentimes face severe difficulties in the removal of alkyl dibenzothiophene (DBT) derivatives, such as 4-methyldibenzothiophene (4-MeDBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-Me<sub>2</sub>DBT) from the fossil feedstock, substantially reducing the efficacy of the process, the latter compounds being the major residual organosulfur components present in the feedstock.<sup>3</sup>

Numerous mechanistic proposals addressing the HDS of DBT have been reported with the aim of understanding the elementary steps involved, and in doing so improve the efficiency of the catalysts.<sup>1-3</sup> The proposals normally suggest two main reaction routes based on experimental<sup>4</sup> and theoretical<sup>5</sup> observations, the first of which considers hydrogenation of an aromatic ring prior to the C-S bond cleavage of the thiophenic ring yielding a cyclohexyl-benzene derivative, whereas the second (known as direct desulfurization) proposes the cleavage of a C-S bond to occur first as a result of hydrogenolysis or by elimination through a dihydro-DBT intermediate<sup>6</sup>, leading in both cases the formation of biphenyl-2-thiol. The latter product is subsequently desulfurized to produce biphenyl as the sulfur-free product. Of note, the step by which sulfur is extruded in the HDS reaction is not yet fully understood, and thus a *direct extrusion* has often been invoked to justify the formation of H<sub>2</sub>S as the final fate of sulfur (Scheme 1).<sup>3a,4,5</sup> Some

reports of DBT and aromatic thiols desulfurization by polymetallic complexes have appeared, but have only furnished a few mechanistic details.<sup>7</sup>



**Scheme 1.** Routes for the hydrogenation and direct desulfurization of DBT during HDS.

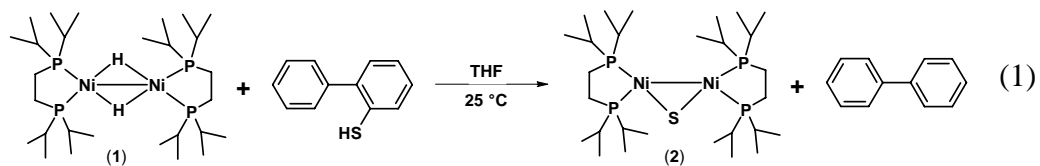
In the aim of contributing to the understanding of the above mentioned extrusion step, we present herein our findings regarding the reactivity of biphenyl-2-thiol in the presence of  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**1**). In these studies, the facile cleavage of the C-S bond under mild conditions is investigated using VT-NMR experiments as well as isolation of key intermediates, allowing for a better understanding of the sulfur extrusion step and giving insightful information concerning the overall HDS process of DBT.

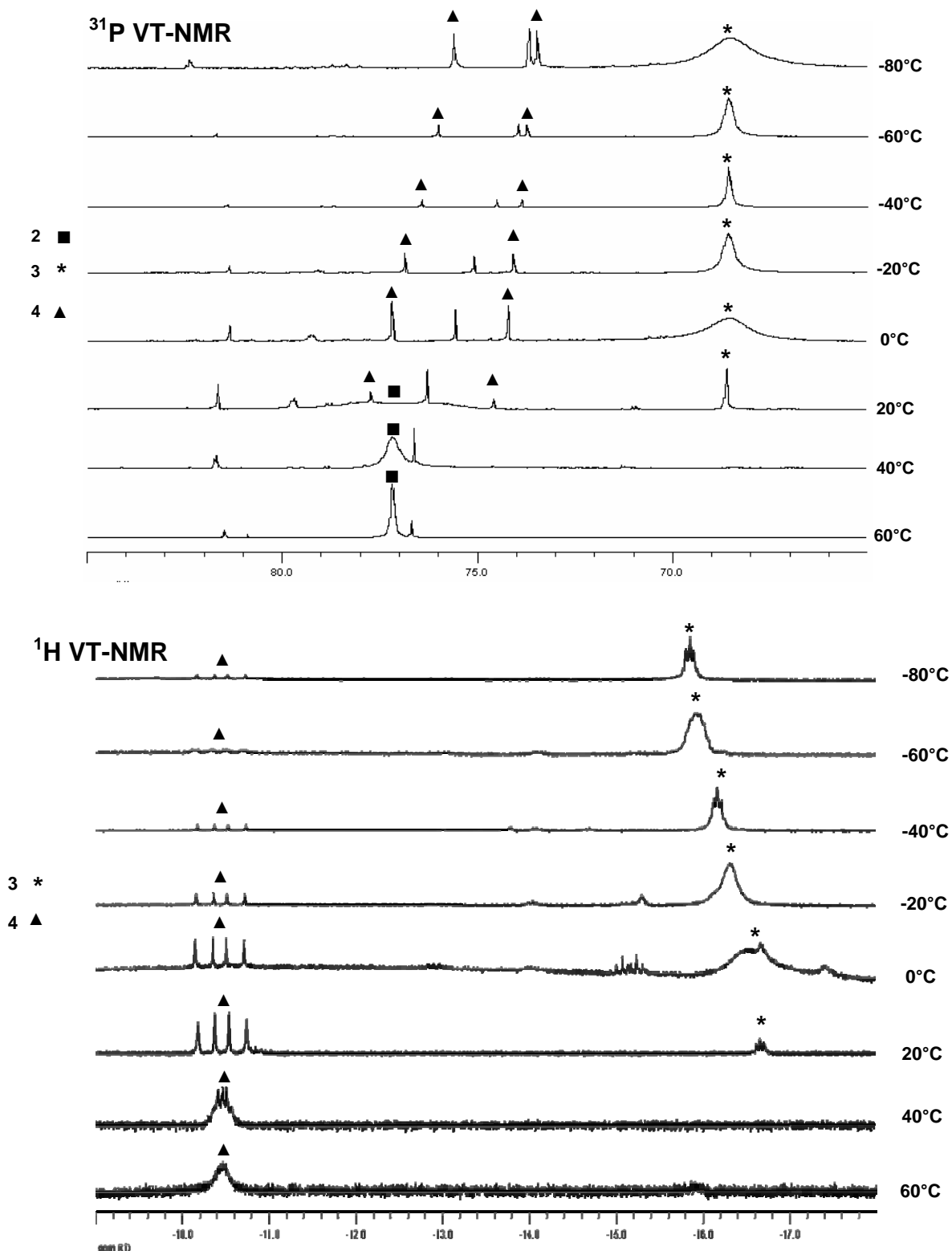
## Results and discussion.

### *Reactivity of $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**1**) with biphenyl-2-thiol. Equimolecular reaction.*

Reaction of **1** with biphenyl-2-thiol in (1:1) ratio at room temperature yielded the compound  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$  (**2**) and free biphenyl, showing that the C-S bond cleavage of biphenyl-2-thiol proceeds under very mild conditions. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR analysis of **2** confirmed a fluxional behavior for this compound with a coalescence temperature of 25°C ( $\Delta G^\ddagger = 22.59$  Kcal/mol, Figure S3, SI section). Upon cooling to -20°C, the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR

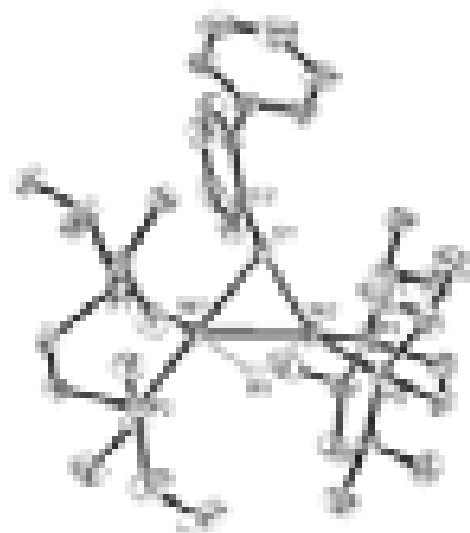
spectrum of this compound in THF- $d_8$  solution displayed two triplets centered at  $\delta$  71.38 and 75.13, with  $^2J_{P-P}$  of 23 Hz, consistent with previously reported data for this unusual Ni(I) compound (eq 1).<sup>8</sup>





**Figure 1.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  and  $^1\text{H}$  VT-NMR experiments in  $\text{THF-}d_8$  of the equimolar reaction of **1** with biphenyl-2-thiol.

Sequential VT NMR spectra ( $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$ ) in the interval of  $-80$  to  $60^\circ\text{C}$  were recorded for the addition of 1 equiv of biphenyl-2-thiol to **1** in  $\text{THF-}d_8$  (Figure 1). The formation of a major compound at  $-80^\circ\text{C}$  was observed, as evidenced by the appearance of a broad singlet in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum centered at  $\delta$  68.66 and a simultaneous appearance of a quintet in the hydride region of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\delta$  -15.86,  $^2J_{\text{P-H}}=17.2$  Hz). The latter quintet is indicative of a hydride coupled to four phosphorus atoms in the same chemical environment. This species was proposed to be [(dippe) $_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S-2-biphenyl})$ ] (**3**), and could be isolated by crystallization at low temperature. A single crystal X-ray structure confirmed this assignment (Figure 2). A summary of the crystallographic details is presented in Table 1.



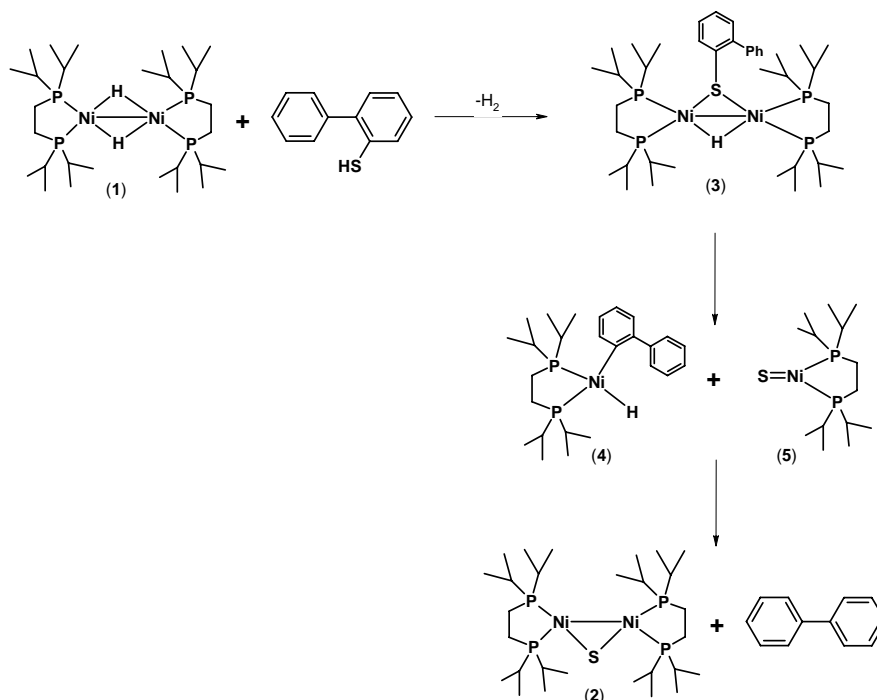
**Figure 2.** ORTEP representation of **3**. The location of hydride H1 was determined by isotropic refinement. Ellipsoids are shown at the 50% probability level. Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ): Ni(1)-Ni(2) 2.5124(4); Ni(1)-H(1) 1.63(3); Ni(2)-H(1) 1.52(3); Ni(1)-S(1) 2.2687(6); Ni(2)-S(1) 2.1443(6); Ni(1)-P(1) 2.1736(6); Ni(1)-P(2) 2.1434(6); Ni(2)-P(3) 2.1444(7); Ni(2)-P(4) 2.1448(7). Selected bond angles ( $^\circ$ ): P(1)-Ni(1)-S(1) 94.50(2); S(1)-Ni(1)-H(1) 88.4(10); H(1)-Ni(1)-P(2) 87.2(10); P(2)-Ni(1)-P(1) 91.01(2); S(1)-Ni(2)-P(3) 126.02(3); S(1)-Ni(2)-H(1) 96.2(11); P(4)-Ni(2)-H(1) 111.9(11); P(3)-Ni(2)-H(1) 111.7(11); Ni(2)-Ni(1)-H(1) 35.6(10).



Compound **3** can be envisaged as a model for an intermediate during the industrial HDS processes, many of which often use nickel as a promoting metal.<sup>2,3,9</sup> In particular, it depicts a bridging hydride as well as a bridging biphenyl-2-thiolate in between two Ni centers (Ni-Ni bond distance, 2.5124(4) Å). The nickel atoms exhibit different geometries, with Ni(1) being described as displaying a distorted square planar coordination of its surrounding ligands, while Ni(2) exhibits a distorted tetrahedral geometry. In light of this structure, it is proposed that the different geometries around each nickel center promote the fluxional behavior in solution, such that only a singlet is observed in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum. The latter features (asymmetry around the nickel centers and in the bridging moieties) are rare and although structures that contain two bridging biphenyl-2-thiolate moieties between metal centers have been reported in the past,<sup>10</sup> to the best of our knowledge only in one other case has the presence of a bridging biphenyl-2-thiolate and a hydride been reported.<sup>11</sup>

Additional analysis of the  $^1\text{H}$  VT-NMR spectra (figure 1) provided evidence for the presence of a nickel hydride centered at  $\delta$  -10.443 (*dd*,  $^2J_{\text{P-H}} = 81.0$  Hz) when the solution was cooled to -80°C. The appearance of the hydride signal was accompanied by the simultaneous appearance of two broad singlets at  $\delta$  73.48 and 75.61 in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  VT-NMR spectrum at the same temperature, and were attributed to the formation of a terminal nickel(II) hydride with formula, [(dippe)Ni( $\eta^1$ -C-2-biphenyl)(H)] (**4**), based on similar observations made when expressly preparing compounds of this type.<sup>12</sup> Conversion of **3** into the terminal hydride compound **4** was observed in the VT-NMR experiments while gradually increasing the temperature. The evolution of the latter compound into compound **2** and free biphenyl was also observed in the same experiment as the temperature was

increased to 60°C, suggesting compounds **3** and **4** to be consecutive intermediates of the HDS process. Scheme 2 illustrates these conclusions.



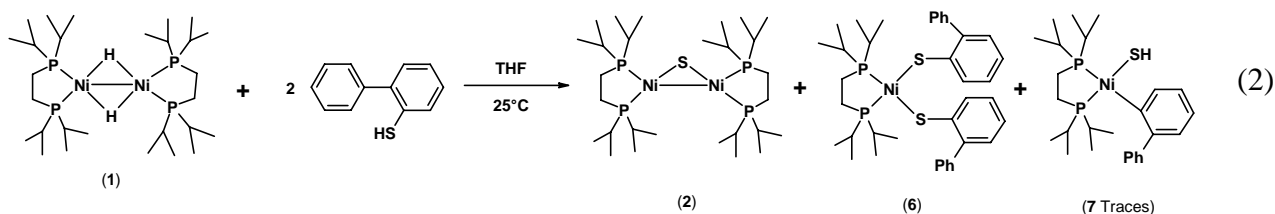
**Scheme 2.** Reaction scheme for the HDS process undertaken over biphenyl-2-thiol using **1**.

The formation of compound **3** is proposed to occur in the first step of the reaction, which involves the net elimination of molecular hydrogen from the bridging nickel(I) dimer and addition of the S-H to the bimetallic system, the details of which are not known. A cooperative effect between the metals in the different coordination geometries exhibited in **3** (*vide supra*) could be implicated after this step, as stripping of the biphenyl moiety from the sulfur atom is accompanied by cleavage of the dimer, which results in 1e oxidation of the two nickel(I) centers generating both the terminal hydride compound **4** and a nickel sulfide,  $[(\text{dippe})\text{Ni}=\text{S}]$  (**5**). Formation of this sulfide has been reported previously by our group in closely related desulfurization experiments and is known to undergo rapid association to yield new bridged compounds.<sup>13</sup> Reductive elimination of biphenyl from

compound **4** provides a clear rationale for the formation of free biphenyl and a highly reactive 14e [(dippe)Ni<sup>0</sup>] fragment from which the sulfide [(dippe)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(μ-S)], **2**, is ultimately produced. The latter nickel(I) dinuclear compound acts as the final fate of sulfur in this reaction scheme<sup>3a</sup> and is consistent with the general mechanism for the hydrogenolysis of biphenyl-2-thiol on the industrial scale, as illustrated in Scheme 1. These observations inherently provide direct evidence for the role that nickel may play in the heterogeneous catalyst surface as a dopant, by allowing bimetallic interactions with HDS metals in order to promote desulfurization of the thiols present in the fossil feedstock.

*Reactivity of [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (1) and 2 equiv of biphenyl-2-thiol.*

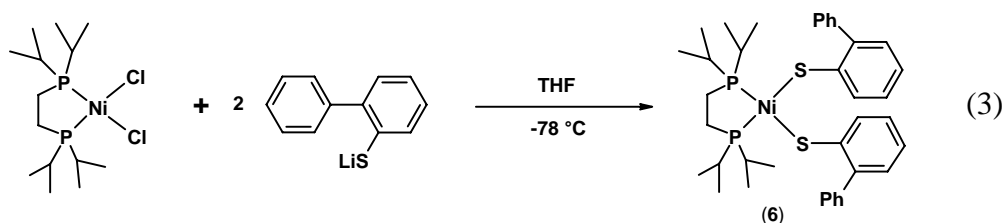
Exploration of reactivity using compound **1** and 2 equiv of biphenyl-2-thiol at room temperature was undertaken in the aim of studying the effect that a larger amount of this substrate would have on the outcome of the HDS reaction. Formation of **2** was observed in this reaction as expected, although to our surprise, the appearance of two additional by-products (compounds **6** and **7**) was also observed (eq 2). No change in the distribution of products was observed even after prolonged heating at 100°C for 5d (**2** (45%), **6** (54%) and **7** (1%)).



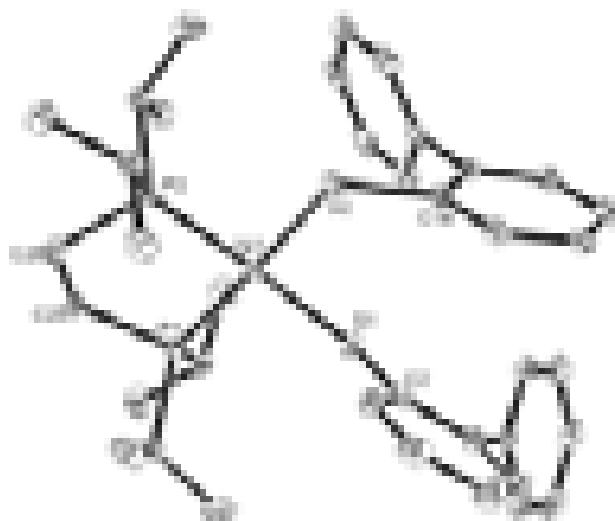
Compound **6** was formulated as a monometallic product containing two biphenyl-2-thiolate moieties coordinated to a nickel(II) center, displaying a singlet in the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}

NMR spectrum of the crude reaction mixture (THF- $d_8$ ,  $\delta$  78.39). **7** was detected as a trace by-product, which gave rise to two doublets with  $^2J_{P-P} = 39.4$  Hz centered at  $\delta$  69.11 and 78.56 in the same spectrum. The magnitude of the coupling constants of the two phosphorus environments in **7** was consistent with that of a Ni(II) complex and was assigned to [(dippe)Ni(SH)( $\eta^1$ -biphenyl)] (**7**), the C-S oxidative addition product. Compound **7** gave rise to a broad signal in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the mixture located at  $\delta$  -1.03, and this was assigned in turn to the sulfhydryl group attached to the nickel(II) center.

In the aim of providing proof for the formulation of compound **6**, independent preparation was accomplished by reacting lithium biphenyl-2-thiolate (LiS-biphenyl) with [(dippe)NiCl<sub>2</sub>], at -78°C. This reaction resulted in the formation of a red solid which displayed a singlet at  $\delta$  78.39, in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (THF- $d_8$  solution, eq 3).



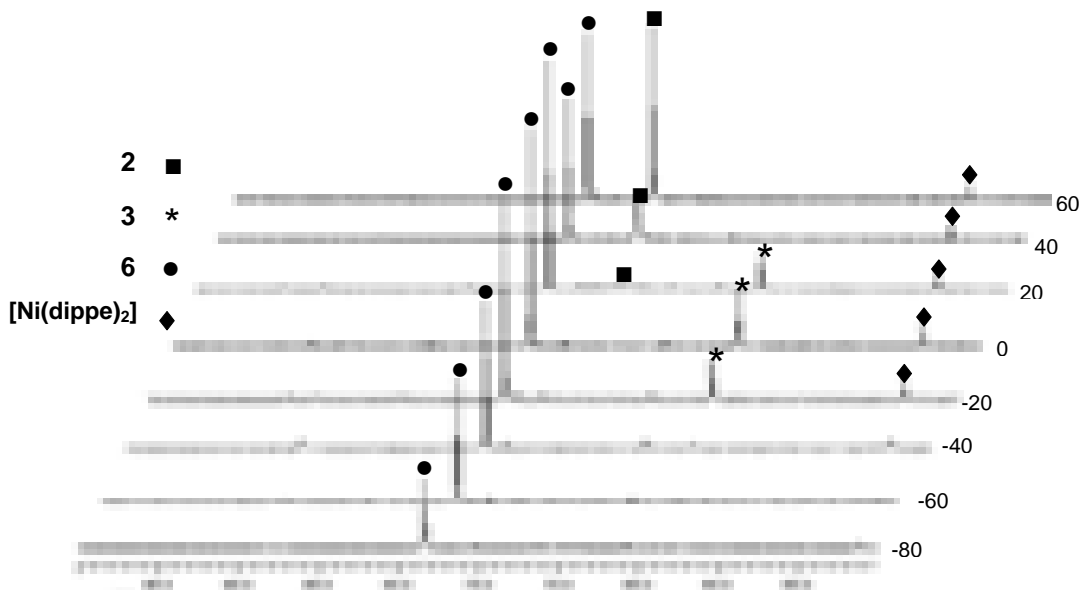
Single crystals suitable for X-ray structure determination were grown from a THF solution at room temperature. Figure 3 shows the ORTEP representation of this compound, exhibiting a square planar geometry around the nickel(II) center. Crystallographic details related to this determination are presented in Table 1.



**Figure 3.** ORTEP representation of **6**. Ellipsoids are shown at the 50% probability level. Selected bond distances (Å): Ni(1)-P(1) 2.1728(7); Ni(1)-P(2) 2.1831(7); Ni(1)-S(1) 2.2298(7); Ni(1)-S(2) 2.2252(7). Selected bond angles (°): P(1)-Ni(1)-S(2) 174.84(3); P(2)-Ni(1)-S(1) 172.58(3); P(1)-Ni(1)-S(1) 86.06(3); P(2)-Ni(1)-S(2) 87.46(3); P(1)-Ni(1)-P(2) 88.60(3); S(1)-Ni(1)-S(2) 98.16(3).

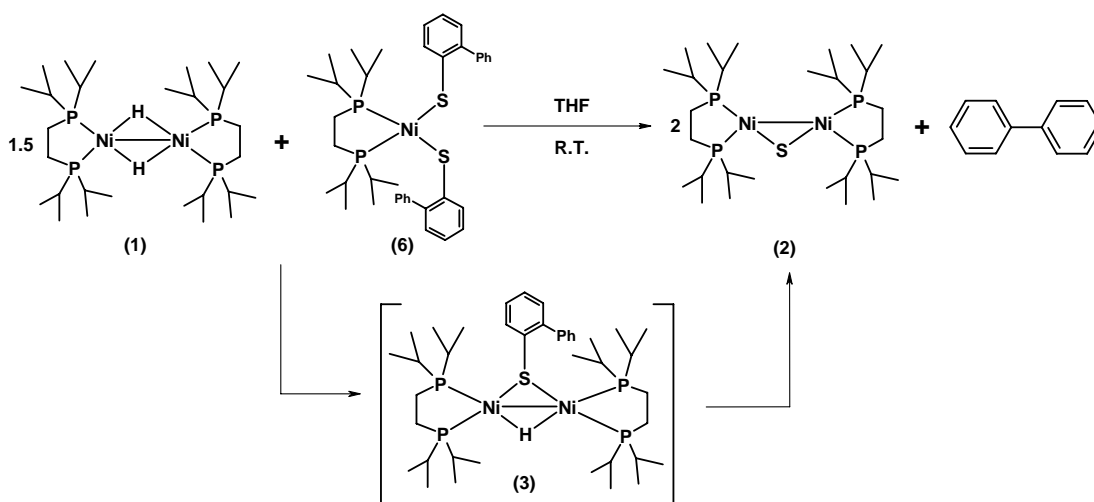
The reaction of **1** with 2 equiv of biphenyl-2-thiol was also followed by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  and  $^1\text{H}$  VT-NMR, as described above for the equimolecular reaction, going from  $-80$  to  $60^\circ\text{C}$ .

Figure 4 shows the progressive change in the signals in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  VT-NMR spectra.



**Figure 4.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  VT-NMR follow-up of the reaction **1** with 2 equiv of biphenyl-2-thiol, dissolved in  $\text{THF-}d_8$ .

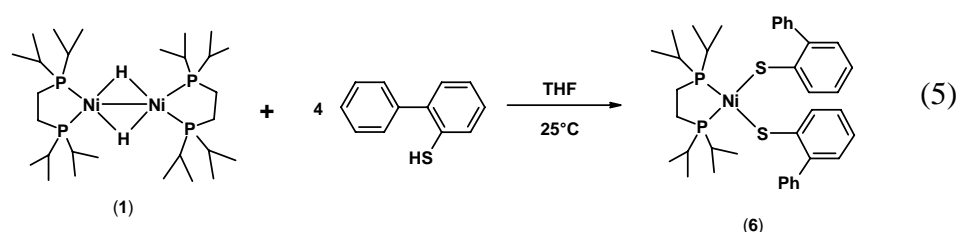
Formation of compound **6** was detected as the first process, indicated by the appearance of a singlet at  $\delta$  78.39 in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum at the low temperature limit of  $-80^\circ\text{C}$ . On raising the temperature to  $-20^\circ\text{C}$ , the growth of a new singlet at  $\delta$  68.66 for **3** was observed, accompanied by the simultaneous appearance of a hydride signal in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum at  $\delta$  -15.865. The conversion of **6** into the S-H oxidative addition compound **3** suggests that the HDS route proposed for the equimolecular system is the natural end-route of the HDS process. The fact that this should take place (*i.e.*, the conversion of **6** into **3**) was interpreted as an indication of the overall reactivity that **6** may exhibit in the presence of trace hydride compounds in the reaction mixture. Therefore, the reactivity of **6** with **1** was examined. Scheme 3 shows that formation of **2** and biphenyl is observed, suggesting compound **3** to be an intermediate in the reaction of the hydride dimer with the bis-thiolate precursor, again an indication of the bimetallic character that these nickel mediated transformations have.



**Scheme 3.** Reactivity of **6** in the presence of **1**, at room temperature.

*Reactivity of [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (1) in the presence of 4 equiv of biphenyl-2-thiol.*

Following our previous discussion on the reactivity of compound **1** in the presence excess biphenyl-2-thiol, an equiv of **1** was reacted in the presence of 4 equiv of the latter substrate. The selective formation of **6** was observed by NMR spectroscopy (eq 5), consistent with the prior observation while using a 1:2 ratio and suggested the formation of the bis-thiolate to be the initial step of reactivity preceding HDS as discussed above.



**Table 1.** Summary of crystallographic data for compounds **3** and **6**.

	<b>3</b>	<b>6</b>
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> NiP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	828.35	691.55
Temperature (K)	100.0(1)	105.0(1)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Cristal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Fdd2</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 22.369(3) Å <i>b</i> = 10.9191(15) Å <i>c</i> = 19.087(3) Å $\beta$ = 110.827(2)°	<i>A</i> = 30.896(4) Å <i>B</i> = 50.891(7) Å <i>c</i> = 9.0942(13) Å $\beta$ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	4357.4(10)	14299(3)
Z	4	16
Density (calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.263	1.285
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.085	0.775
<i>F</i> (000)	1784	5888
Crystal color	Black	Red
Cristal size (mm)	0.26x0.24x0.20	0.16 x 0.16 x 0.06
$\theta$ range (deg)	1.95 to 32.57	2.07 to 32.58

No. reflns collected	77743	47236
No. independent reflns	15799 [ $R(\text{int}) = 0.0608$ ]	12856 [ $R(\text{int}) = 0.0837$ ]
Observed reflns	10710	9768
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan
Max. and min. transmission	0.8122 and 0.7657	0.9550 and 0.8861
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	15799 / 8 / 468	12856 / 1 / 396
GOF on $F^2$	1.020	1.012
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0447$ , $wR2 = 0.0931$	$R1 = 0.0471$ , $wR2 = 0.0768$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0791$ , $wR2 = 0.1079$	$R1 = 0.0758$ , $wR2 = 0.0863$

To note, the model reactions presented here include a metal coordinated to soft phosphorous and sulfur atoms. The best evidence for the interaction of a substrate with MoS<sub>2</sub> have been provided by STM studies by Lauritsen et al,<sup>14</sup> in which they show that an edge vacancy is created by sulfur removal. This geometry places the metal between two “soft” sulfur donors, very similar to our model compounds.

## Conclusions.

The current work provides insight into the HDS reaction of biphenyl-2-thiol. Biphenyl-2-thiol is proposed as an organic intermediate formed during the HDS of DBT and precedes the extrusion step by which hydrogen sulfide is produced while undergoing hydrogenolysis. Nickel is commonly used as a dopant in the MoS<sub>2</sub> catalyst for this process and, as encountered in this work, formation of an asymmetric compound with distinct coordination geometries, namely [(dippe)Ni( $\mu$ -H)( $\mu$ -S-2-biphenyl)] (**3**), may suggest that bimetallic assistance of metal centers during HDS could be involved in the ultimate success of the process. Compound **3** plays a key role for this matter. The scission of this compound



into monomeric entities then drives the extrusion of sulfur from the thiol, and results in the formation of  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$  (**2**) and free biphenyl as the final HDS products.

### **Experimental Section.**

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques under argon (Praxair 99.998). THF and benzene (Aldrich) were dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Toluene (Aldrich) was dried and distilled from sodium. Deuterated solvents were dried and distilled before use from sodium/benzophenone ketyl.  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were acquired on an AVANCE400 spectrometer in THF- $d_8$  unless otherwise stated. Chemical shifts ( $\delta$ , ppm) in the  $^1\text{H}$  NMR spectra are reported relative to the residual proton signals of the deuterated solvent and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra are relative to external 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Biphenyl-2-thiol was obtained from John C. DiCesare, Department of Chemistry, University of Tulsa, Tulsa, Oklahoma and was used without further purification. *n*-butyl-lithium was purchased from Aldrich. The syntheses of  $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ <sup>15</sup> and  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  were carried out following the reported procedures.

**Equimolecular reaction of 1 with biphenyl-2-thiol at room temperature, selective preparation of  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-S})]$  (**2**).** A THF- $d_8$  solution of compound **1** (0.050 g, 0.077 mmol) was prepared in the glovebox and to it was added biphenyl-2-thiol (0.0143 g, 0.077 mmol) at room temperature. The color of the solution immediately changed from wine-red to dark-brown. All  $\text{H}_2$  gas produced from reaction was vented to the glovebox for a period of 5 min., during which evolution of gas ceased completely and the remaining reaction mixture was transferred to a NMR tube equipped with J-Young valve. Analysis of the

NMR spectra indicated the formation of **2** as the sole product.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.016-1.250 (m, 48H,  $\text{CH}_3$  of the isopropyl group), 1.466 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  of dippe), 1.637 (d,  $^2J_{\text{H-P}}=8.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  of dippe), 2.097 (br, 4H, CH of the isopropyl group), 2.184 (m, 4H, C-H of the isopropyl group).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  71.39 (t,  $J_{\text{P-P}}=23.0$  Hz), 75.13 (t,  $J_{\text{P-P}}=23.0$  Hz). Anal. Calcd (found) for  $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Ni}_2\text{P}_4\text{S}$ : 50.73 (49.89) %C, 9.57 (9.97) %H.

**VT-NMR experiments of the reaction of 1 with biphenyl-2-thiol.** Compound **1** (0.050g, 0.077 mmol) was dissolved in THF- $d_8$  in an NMR tube and the solution was cooled to  $78^\circ\text{C}$  in a dry ice/acetone bath for a period of 10 min. Biphenyl-2-thiol (0.0143 g, 0.077 mmol) was slowly added at low temp.  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded every  $20^\circ\text{C}$  as the reaction mixture was warmed from  $-80^\circ\text{C}$  to  $60^\circ\text{C}$  in the NMR probe.

**Preparation of  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S-2-biphenyl})]$  (**3**).** A THF- $d_8$  solution of **1** (0.050g, 0.077 mmol) was prepared and cooled to  $-78^\circ\text{C}$  following the procedure described above and biphenyl-2-thiol (0.0143 g, 0.077 mmol) then added. The color of the solution immediately changed from wine-red to green.  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were immediately determined at  $-80^\circ\text{C}$  as compound **3** decomposes rapidly.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -15.865 (quint,  $^2J_{\text{H-P}}=17.2$  Hz, 1H, Ni-H), 0.870-1.236 (br, 48H,  $\text{CH}_3$  of the isopropyl group), 1.471 (br, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  of dippe), 1.922 (m, 8H, CH of the isopropyl group), 6.778 (bs, 1H), 6.851 (bs, 1H), 7.203 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=6.0$  Hz, 2H), 7.283 (m, 2H), 7.722 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=6.0$  Hz, 2H), 7.931 (bs, 1H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  68.66 (bs).

**Reaction of 1 with four equivalents of biphenyl-2-thiol at room temperature; selective preparation of [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-biphenyl-2-thiolate)<sub>2</sub>] (6).** A THF-*d*<sub>8</sub> solution of **1** (0.050 g, 0.077 mmol) was prepared at room temperature as described above and biphenyl-2-thiol (0.0572 g, 0.310 mmol) added. The color of the solution immediately changed from wine-red to red and a red precipitate was produced. Analysis of the NMR spectra of the mixture showed **6** to be the sole product. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25°C):  $\delta$  1.09-1.291(m, 12H, CH<sub>3</sub> of the isopropyl group), 1.616 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub>=11.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> of dippe), 2.271 (m, 4H, CH of the isopropyl group), 6.711 (m, 1H), 6.804 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=3.6 Hz, 2H), 7.068 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.0 Hz, 1H), 7.142 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.4 Hz, 2H), 7.225 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.2 Hz, 2H), 7.875 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25°C):  $\delta$  78.39 (s).

**Independent preparation of [(dippe)Ni( $\eta^1$ -S-biphenyl-2-thiolate)<sub>2</sub>] (6).** A 50 mL Schlenk flask was charged with biphenyl-2-thiol (0.0286 g, 0.154 mmol) and dissolved in THF (10 mL). The solution was cooled to -78°C in a dry ice/acetone bath and *n*-butyllithium (1.6M, 0.115 mL) was slowly added under constant stirring over a period of 5 min. A suspension of [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] (0.030 g, 0.0766 mmol) in THF (10 mL) was also added slowly to the mixture and then allowed to warm to room temperature. The color of the solution changed from orange to red after a period of 15 min. The solution was stirred for 30 min and filtered through a frit charged with neutral alumina. The solvent was removed *in vacuo* from the filtrate, leaving a red solid residue which was re-dissolved in a small amount of THF and stored in a freezer at -30°C, yielding single crystals suitable for X-ray diffraction studies. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25°C):  $\delta$  1.09-1.291 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of the isopropyl group), 1.616 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub>=11.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> of dippe), 2.271 (m, 4H, CH of the isopropyl group), 6.711 (m, 1H), 6.804 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=3.6 Hz, 2H), 7.068 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.0 Hz, 1H),

7.142 (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7.4$  Hz, 2H), 7.225 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=7.2$  Hz, 2H), 7.875 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=7.6$  Hz, 1H).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, THF- $d_8$ , 25°C) 145.82 (s), 145.61 (s), 145.28 (s), 138.40 (s),  
131.40 (s), 129.48 (s), 127.54 (s), 126.20 (s), 126.03 (s), 122.69 (s), 26.79 (t,  $^1J_{\text{C-P}}=13\text{Hz}$ ),  
20.31 (s), 18.97 (s).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  78.39 (s). Anal. Calcd  
(found) for  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{NiP}_2\text{S}_2$ : 65.99 (64.55) %C, 7.28 (7.33) %H. E.I. =  $m/z$  690.

**Crystal structure determinations.** A single crystal was placed onto the tip of a 0.1 mm diameter glass fiber in each structure determination and then mounted on a Bruker SMART APEX II CCD Platform diffractometer for data collection. The latter was performed at 100.0(1) K in the case of **3** and 105.0(1) in the case of **5**.<sup>16</sup> A preliminary set of cell constants and an orientation matrix were calculated from reflections harvested from three orthogonal sets of 20 frames. The data collections were carried out using MoK $\alpha$  radiation (graphite monochromator) with frame times of 30 s for **3** and 90 s for **5** and a detector distance of 5.0 cm. A randomly oriented region of reciprocal space was surveyed and four major sections of frames were collected with 0.50° steps in  $\omega$  at four different  $\phi$  settings and a detector position of -33° in  $2\theta$ . The intensity data were corrected for absorption.<sup>17</sup> Final cell constants were calculated from the xyz centroids of a sampling of strong reflections from the actual data collection after integration.<sup>18</sup> Each structure was solved using SIR97<sup>19</sup> and refined using SHELXL-97<sup>20</sup>. The space groups  $P2_1/c$  for **3** and Fdd2 for **5** were determined based on systematic absences and intensity statistics. A direct-methods solution was calculated which provided most non-hydrogen atoms from the E-map. Full-matrix least-squares/difference Fourier cycles were performed which located the remaining non-hydrogen atoms. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms

with relative isotropic displacement parameters. The bridging hydride atom in **3** was found from the difference Fourier map and refined independently from all atoms with an individual isotropic displacement parameter. The final full matrix least-squares refinement converged to *R*1 values of 0.0447 for **3** and 0.0471 for **5** ( $F^2$ ,  $I > 2\sigma(I)$ ) and *wR*2 values of 0.1079 for **3** and 0.0863 for **5** ( $F^2$ , all data).

### Acknowledgements.

We thank CONACyT (080606) and DGAPA-UNAM (IN-202907-3) for the financial support to this work. We thank Ting Li (Chemistry Department, University of Rochester) and Rosa Isela del Villar (USAI-FQ, UNAM) for help in VT-NMR determinations. J. T.-N. also thanks CONACyT for both a graduate studies (185772) and abroad studies (Beca Mixta-CONACyT) grants. W.D.J. thanks the National Science Foundation (grant CHE-0717040) for support.

**Supporting Information Available:** Includes selected NMR spectra for **2**, **3** and **6**, VT-NMR spectra of **2**, crystallographic data and cif files of compounds **3** and **6**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

### References

- 
- \* To whom the correspondence should be addressed. E-mail: [juvent@servidor.unam.mx](mailto:juvent@servidor.unam.mx)  
<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510. México.  
<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York 14627. USA.
- (1) See for instance: (a) Angelici, R. J. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1994**; p 1433. (b) Prins, R. In *Handbook of*

---

*Heterogeneous Catalysis, Vol. 6*, Second Edition, Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüt, F.; Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, p 2695.

(2) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, **1996**. (b) Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*; Kondasa-Wiley-VCH: Tokyo, **1999**.

(3) (a) Sanchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2002**. (b) Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1259. Angelici, R. J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073.

(4) (a) Wang, H.; Prins, R. *J. Catal.* **2008**, *258*, 153. (b) Li, X.; Wang, A.; Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.* **2007**, *250*, 283. (c) Rabarihoela-Rakotovao, V.; Brunet, S.; Perot, G.; Diehl, F. *Appl. Catal. A* **2006**, *306*, 34. (d) Bej, S. K.; Maity, S. K.; Turaga, U. T. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1227. (e) Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsøe, H., *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 205. (f) Michaud, P.; Lemberon, J. L.; and Pérot, G. *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 343. (g) Landau, M. V. *Catal. Today* **1997**, *36*, 393. (h) Landau, M. V.; Berger, D.; Herskowitz, M. *J. Catal.* **1996**, *159*, 236.

(5) (a) Weber, T.; van Veen, J. A. R. *Catal. Today* **2008**, *130*, 170. (b) Moses, P. G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J. K. *J. Catal.* **2007**, *248*, 188. (c) Cristol, S.; Paul, J. F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hutschka, F.; Clémendot, S. *J. Catal.* **2004**, *224*, 138. (d) Rozanska, X.; Saintigny, X.; van Santen, R. A.; Clémendot, S.; Hutschka, F. *J. Catal.* **2002**, *208*, 89.

- 
- (6) (a) Bataille, F.; Lemberon, J. L.; Michaud, P.; Pérot, G.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; Schulz, E.; Breysse, M.; Kasztelan, S. *J. Catal.* **2000**, *191*, 409. (b) Meille, V.; Schulz, E.; Lemaire, M.; and Vrinat, M. *J. Catal.* **1997**, *170*, 29. (c) Singhal, G. H.; Espino, R. L.; Sobel, J. E. *J. Catal.* **1981**, *67*, 446.
- (7) (a) Matsubara, K., Okamura, R., Tanaka, M., Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108. (b) Curtis, M. D.; Druker, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027. (c) Chehata, A.; Oviedo, A.; Arévalo, A.; Bernes, S.; Garcia, J. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1585.
- (8) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855.
- (9) (a) Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Eliche-Quesada, D. *Fuel* **2008**, *87*, 1195. (b) Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.* **2006**, *241*, 162. (c) Startsev, A. N. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 353.
- (10) (a) Oster, S. S.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1836. (b) Garcia, J. J.; Arevalo, A.; Montiel, V.; Del Rio, F.; Quiroz, B.; Adams, H.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3216. (c) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 311. (d) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9851.
- (11) Zhang, X.; Dullaghan, C. A.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A.; Meng, Q. *Chem. Commun.* **1998**, 93.
- (12) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562.
- (13) (a) Vicic, D. A., Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4070. (b) Vicic, D. A., Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606.

- 
- (14) (a) Lauritsen, J. V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B. S.; Topsøe, H. and Besenbacher, F. *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5. (b) Lauritsen, J. V.; Nyberg, M.; Vang, R.; Bollinger, T. M. V.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Jacobsen, K.W.; Lægsgaard, E.; Nørskov, J. K. and Besenbacher, F. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 385–389.
- (15) F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113.
- (16) APEX2 V2.1-0; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, **2006**.
- (17) Sheldrick, G. M. *SADABS V2007/2*; University of Göttingen, Germany, **2004**.
- (18) *SAINTE* V7.34A; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, **2006**.
- (19) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- (20) *SHELXTL*, V6.14; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, **2000**.



TOC entry

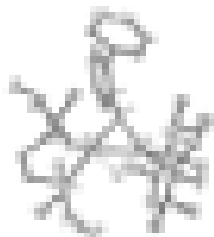
# Mechanistic insights on the HDS of biphenyl-2-thiol with nickel compounds.

Jorge Torres-Nieto, William W. Brennessel, William D. Jones, Juventino J. García

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510.*

*México and Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York*

*14627. USA.*



# **11. Anexo Cristalográfico.**

**Tabla 15.** Resumen de datos cristalográficos de los compuestos **20** y **21**.

	<b>20</b>	<b>21</b>
Fórmula empírica	C <sub>31</sub> H <sub>67</sub> Br <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> BrNiP <sub>2</sub>
Peso molecular	840.97	528.11
Temperatura (K)	100.0(1)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Systema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Dimensiones de la celda unitaria	<i>a</i> = 19.897(3) Å	<i>a</i> = 8.5785(9) Å
	<i>b</i> = 12.4629(16) Å	<i>b</i> = 17.3407(18) Å
	<i>c</i> = 15.856(2) Å	<i>c</i> = 18.0757(18) Å
	$\alpha$ = 90 °	$\alpha$ = 76.905(2) °
	$\beta$ = 93.927(2) °	$\beta$ = 80.083(2) °
	$\gamma$ = 90 °	$\gamma$ = 81.360(2) °
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3922.7(9)	2562.4(5)
Z	4	4
Densidad (calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.424	1.369
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.179	2.449
<i>F</i> (000)	1756	1104
Color del cristal	Anaranjado	Amarillo
Medida del cristal (mm)	0.22 x 0.22 x 0.18	0.33 x 0.27 x 0.12
Rango $\theta$ (deg)	1.93 a 32.58	1.50 a 25.03
No. reflns colectadas	69266	15881
No. reflns independientes	14178 [ <i>R</i> (int) = 0.0394]	8965 [ <i>R</i> (int) = 0.0303]
Corrección de absorción	Multi-scan	Ninguna
Método de refinación	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>
Datos / restricciones / parámetros	14178 / 0 / 368	8965 / 0 / 517
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.036	1.061
Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2sigma( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0320, <i>wR</i> 2 = 0.0745	<i>R</i> 1 = 0.0436, <i>wR</i> 2 = 0.0951
Índices <i>R</i> (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0507, <i>wR</i> 2 = 0.0814	<i>R</i> 1 = 0.0545, <i>wR</i> 2 = 0.0999

**Tabla 16.** Resumen de datos cristalográficos de los compuestos **28** y **31**.

	<b>28</b>	<b>31</b>
Fórmula empírica	C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> NiP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso molecular	828.35	691.55
Temperatura (K)	100.0(1)	105.0(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Systema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/C</i>	<i>Fdd2</i>
Dimensiones de la celda unitaria	<i>a</i> = 22.369(3) Å	<i>A</i> = 30.896(4) Å
	<i>b</i> = 10.9191(15) Å	<i>B</i> = 50.891(7) Å
	<i>c</i> = 19.087(3) Å	<i>c</i> = 9.0942(13) Å
	$\beta$ = 110.827(2)°	$\beta$ = 90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4357.4(10)	14299(3)
Z	4	16
Densidad (calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.263	1.285
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.085	0.775
<i>F</i> (000)	1784	5888
Color del cristal	Negro	Rojo
Medida del cristal (mm)	0.26x0.24x0.20	0.16 x 0.16 x 0.06
Rango $\theta$ (deg)	1.95 a 32.57	2.07 a 32.58
No. reflns colectadas	77743	47236
No. reflns independientes	15799 [ <i>R</i> (int) = 0.0608]	12856 [ <i>R</i> (int) = 0.0837]
Reflns observadas	10710	9768
Corrección de absorción	Multi-scan	Multi-scan
Transmisión max. and min.	0.8122 y 0.7657	0.9550 y 0.8861
Método de refinación	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>	Matriz completa en mínimos cuadrados de <i>F</i> <sup>2</sup>
Datos / restricciones / parámetros	15799 / 8 / 468	12856 / 1 / 396
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	1.012
Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0447, <i>wR</i> 2 = 0.0931	<i>R</i> 1 = 0.0471, <i>wR</i> 2 = 0.0768
Índices <i>R</i> (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0791, <i>wR</i> 2 = 0.1079	<i>R</i> 1 = 0.0758, <i>wR</i> 2 = 0.0863

REFERENCE NUMBER: jonjt01

CRYSTAL STRUCTURE REPORT

$C_{40}H_{74}Ni_2P_4S$

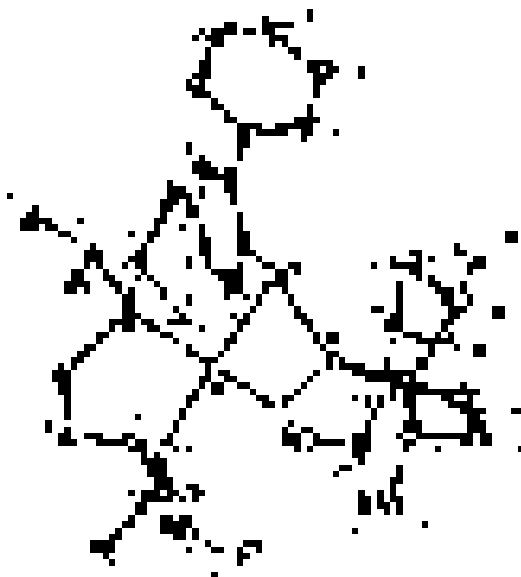
or

$[Ni(dippe)]_2(\mu-H)(\mu-S-2-biphenyl)$

Report prepared for:

J. Torres, Prof. W. Jones

September 15, 2007



William W. Brennessel  
X-ray Crystallographic Facility  
Department of Chemistry  
University of Rochester  
120 Trustee Road  
Rochester, NY 14627

### Data collection

A crystal (0.26 x 0.24 x 0.20 mm<sup>3</sup>) was placed onto the tip of a 0.1 mm diameter glass capillary tube or fiber and mounted on a Bruker SMART APEX II CCD Platform diffractometer for a data collection at 100.0(1) K.<sup>1</sup> A preliminary set of cell constants and an orientation matrix were calculated from 584 reflections harvested from three sets of 20 frames. These initial sets of frames were oriented such that orthogonal wedges of reciprocal space were surveyed. The data collection was carried out using MoK $\alpha$  radiation (graphite monochromator) with a frame time of 30 seconds and a detector distance of 4.98 cm. A randomly oriented region of reciprocal space was surveyed: four major sections of frames were collected with 0.50° steps in  $\omega$  at four different  $\chi$  settings and a detector position of -33° in  $2\theta$ . The intensity data were corrected for absorption.<sup>2</sup> Final cell constants were calculated from the xyz centroids of 3948 strong reflections from the actual data collection after integration.<sup>3</sup> See Table 1 for additional crystal and refinement information.

### Structure solution and refinement

The structure was solved using SIR97<sup>4</sup> and refined using SHELXL-97.<sup>5</sup> The space group  $P2_1/c$  was determined based on systematic absences and intensity statistics. A direct-methods solution was calculated which provided most non-hydrogen atoms from the E-map. Full-matrix least squares / difference Fourier cycles were performed which located the remaining non-hydrogen atoms. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The bridging hydride atom was found from the difference Fourier map and refined independently from all atoms with an individual isotropic displacement parameter. All other hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. The final full matrix least squares refinement converged to  $R1 = 0.0447$  ( $F^2$ ,  $I > 2\sigma(I)$ ) and  $wR2 = 0.1079$  ( $F^2$ , all data).

### Structure description

The structure is similar to the one suggested. All atoms lie in general positions. The angle between biphenyl phenyl planes is 49.34(8) degrees. Two of the isopropyl groups are modeled as disordered over two positions (57:43 and 54:46).

Data collection, structure solution, and structure refinement were conducted at the X-ray Crystallographic Facility, B51 Hutchison Hall, Department of Chemistry, University of Rochester. All publications arising from this report MUST either 1) include William W. Brennessel as a coauthor or 2) acknowledge William W. Brennessel and the X-ray Crystallographic Facility of the Department of Chemistry at the University of Rochester.

- 
- <sup>1</sup> *APEX2*, version 2.1-0; Bruker AXS: Madison, WI, 2006.
  - <sup>2</sup> Sheldrick, G. M. *SADABS*, version 2007/2; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2004.
  - <sup>3</sup> *SAINT*, version 7.34A; Bruker AXS: Madison, WI, 2006.
  - <sup>4</sup> Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *SIR97: A new program for solving and refining crystal structures*; Istituto di Cristallografia, CNR: Bari, Italy, 1999.
  - <sup>5</sup> *SHELXTL*, version 6.14; Bruker AXS: Madison, WI, 2000.

Some equations of interest:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum |F_o^2|}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

where  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  and

$$P = 1/3 \max(0, F_o^2) + 2/3 F_c^2$$

$$\text{GOF} = S = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)} \right]^{1/2}$$

where  $m$  = number of reflections and  $n$  = number of parameters

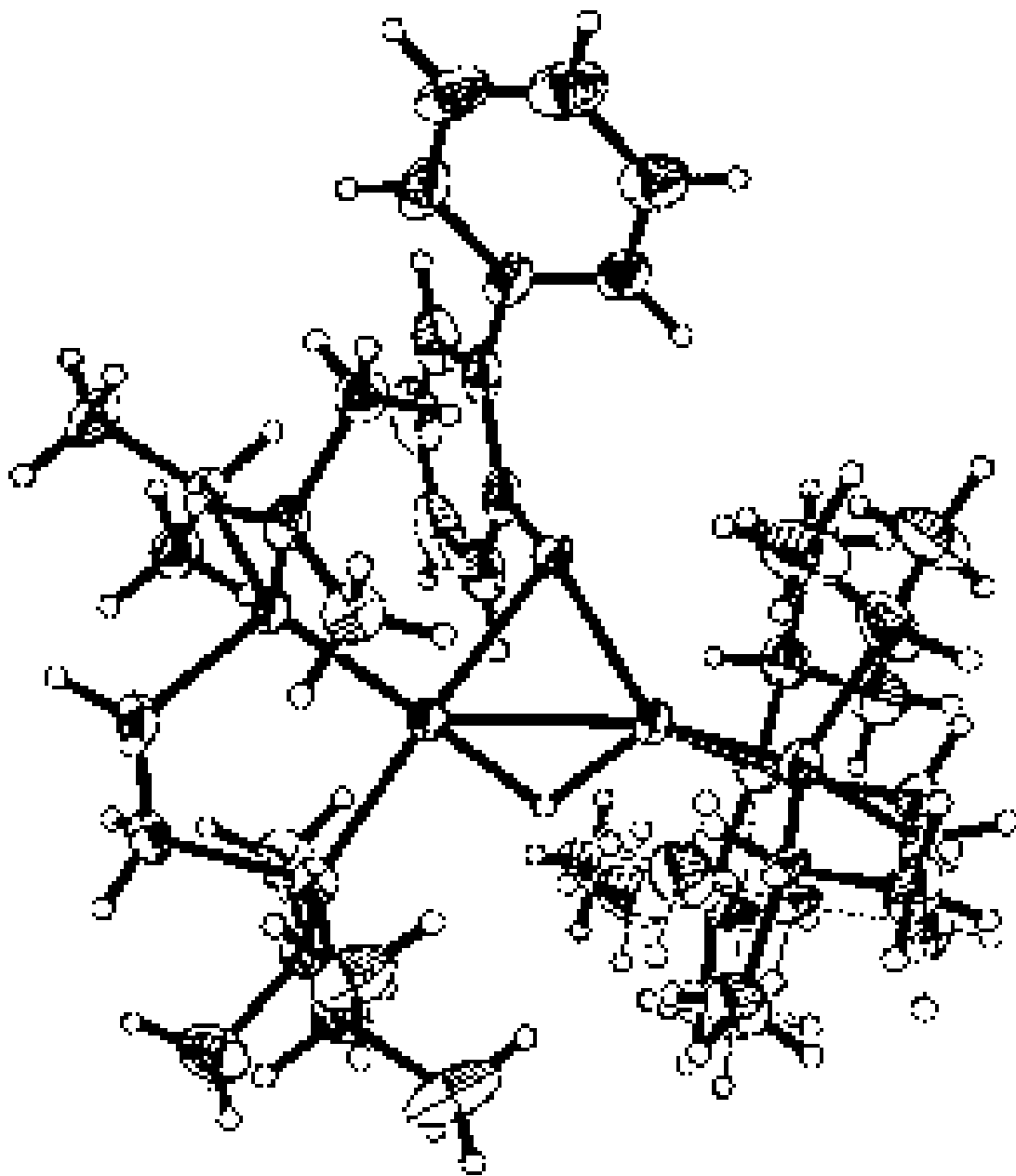




Table 1. Crystal data and structure refinement for jonjt01.

Identification code	jonjt01	
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S	
Formula weight	828.35	
Temperature	100.0(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 22.369(3) Å	∠ = 90°
	<i>b</i> = 10.9191(15) Å	∠ = 110.827(2)°
	<i>c</i> = 19.087(3) Å	∠ = 90°
Volume	4357.4(10) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.263 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.085 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1784	
Crystal color, morphology	black, block	
Crystal size	0.26 x 0.24 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.95 to 32.57°	
Index ranges	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	
Reflections collected	77743	
Independent reflections	15799 [ <i>R</i> (int) = 0.0608]	
Observed reflections	10710	
Completeness to theta = 32.57°	99.5%	
Absorption correction	Multi-scan	
Max. and min. transmission	0.8122 and 0.7657	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15799 / 8 / 468	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0447, <i>wR</i> 2 = 0.0931	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0791, <i>wR</i> 2 = 0.1079	
Largest diff. peak and hole	0.771 and -1.211 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt01.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni1	2247(1)	303(1)	8118(1)	21(1)
Ni2	3181(1)	850(1)	7739(1)	27(1)
S1	2254(1)	1662(1)	7222(1)	24(1)
P1	1326(1)	899(1)	8138(1)	23(1)
P2	2270(1)	-1191(1)	8856(1)	27(1)
P3	3733(1)	-28(1)	7167(1)	40(1)
P4	3955(1)	2006(1)	8387(1)	40(1)
C1	1273(1)	1633(3)	5812(1)	39(1)
C2	1763(1)	954(2)	6360(1)	32(1)
C3	1845(1)	-277(2)	6234(1)	40(1)
C4	1440(2)	-868(3)	5591(2)	54(1)
C5	947(2)	-210(3)	5072(2)	60(1)
C6	872(1)	1008(3)	5180(1)	51(1)
C7	1185(1)	2967(3)	5883(1)	39(1)
C8	1694(1)	3770(2)	6041(1)	36(1)
C9	1612(1)	5028(3)	6101(1)	45(1)
C10	1016(2)	5504(3)	6006(2)	55(1)
C11	508(1)	4730(3)	5838(2)	57(1)
C12	574(1)	3471(3)	5774(1)	52(1)
C13	1143(1)	-37(2)	8848(1)	32(1)
C14	1475(1)	-1286(2)	8962(1)	35(1)
C15	1268(1)	2479(2)	8471(1)	28(1)
C16	1856(1)	2768(2)	9160(1)	35(1)
C17	1185(1)	3456(2)	7870(1)	33(1)
C18	608(1)	755(2)	7274(1)	30(1)
C19	543(1)	-557(2)	6984(1)	36(1)
C20	-18(1)	1190(2)	7350(2)	40(1)
C21	2844(1)	-1177(2)	9833(1)	36(1)
C22	2833(1)	55(3)	10188(2)	52(1)
C23	3510(1)	-1503(3)	9878(2)	69(1)
C24	2368(1)	-2754(2)	8535(1)	36(1)

C25	2285(2)	-3789(2)	9038(2)	52(1)
C26	1917(1)	-2966(2)	7721(1)	44(1)
C27	4510(1)	811(3)	7452(2)	60(1)
C28	4679(1)	1439(3)	8219(2)	65(1)
C29	3891(4)	-1725(4)	7268(6)	44(2)
C30	4257(7)	-2018(11)	8086(6)	54(2)
C31	3284(6)	-2533(12)	6967(8)	63(2)
C29'	4106(5)	-1580(6)	7447(7)	44(2)
C30'	4423(8)	-1712(14)	8291(7)	54(2)
C31'	3552(7)	-2472(14)	7129(10)	63(2)
C32	3483(1)	21(2)	6124(2)	44(1)
C33	3211(1)	1268(3)	5817(2)	47(1)
C34	3999(2)	-360(3)	5810(2)	57(1)
C35	4213(3)	2268(5)	9433(2)	44(1)
C36	4771(2)	3206(5)	9823(3)	43(1)
C37	4415(2)	1039(4)	9853(2)	45(1)
C35'	4350(3)	1871(9)	9429(2)	44(1)
C36'	4924(3)	2652(7)	9703(4)	43(1)
C37'	3835(3)	2122(6)	9707(3)	45(1)
C38	3920(2)	3657(3)	8110(2)	55(1)
C39	3818(2)	3780(3)	7274(2)	63(1)
C40	3395(2)	4320(3)	8293(2)	66(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jonjt01.

Ni(1)-P(2)	2.1434(6)	C(6)-H(6A)	0.9500
Ni(1)-P(1)	2.1736(6)	C(7)-C(8)	1.384(3)
Ni(1)-S(1)	2.2687(6)	C(7)-C(12)	1.418(3)
Ni(1)-Ni(2)	2.5124(4)	C(8)-C(9)	1.395(4)
Ni(1)-H(1)	1.63(3)	C(8)-H(8A)	0.9500
Ni(2)-S(1)	2.1443(6)	C(9)-C(10)	1.381(4)
Ni(2)-P(3)	2.1444(7)	C(9)-H(9A)	0.9500
Ni(2)-P(4)	2.1448(7)	C(10)-C(11)	1.361(5)
Ni(2)-H(1)	1.52(3)	C(10)-H(10A)	0.9500
S(1)-C(2)	1.798(2)	C(11)-C(12)	1.394(5)
P(1)-C(18)	1.856(2)	C(11)-H(11A)	0.9500
P(1)-C(13)	1.856(2)	C(12)-H(12A)	0.9500
P(1)-C(15)	1.859(2)	C(13)-C(14)	1.531(3)
P(2)-C(21)	1.850(2)	C(13)-H(13A)	0.9900
P(2)-C(24)	1.852(2)	C(13)-H(13B)	0.9900
P(2)-C(14)	1.863(2)	C(14)-H(14A)	0.9900
P(3)-C(27)	1.866(3)	C(14)-H(14B)	0.9900
P(3)-C(32)	1.868(3)	C(15)-C(16)	1.527(3)
P(3)-C(29')	1.880(4)	C(15)-C(17)	1.529(3)
P(3)-C(29)	1.883(4)	C(15)-H(15A)	1.0000
P(4)-C(28)	1.867(3)	C(16)-H(16A)	0.9800
P(4)-C(35')	1.872(4)	C(16)-H(16B)	0.9800
P(4)-C(38)	1.872(3)	C(16)-H(16C)	0.9800
P(4)-C(35)	1.893(4)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.399(3)	C(17)-H(17B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.424(3)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(1)-C(7)	1.482(4)	C(18)-C(19)	1.523(3)
C(2)-C(3)	1.389(4)	C(18)-C(20)	1.535(3)
C(3)-C(4)	1.397(3)	C(18)-H(18A)	1.0000
C(3)-H(3A)	0.9500	C(19)-H(19A)	0.9800
C(4)-C(5)	1.391(5)	C(19)-H(19B)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9500	C(19)-H(19C)	0.9800
C(5)-C(6)	1.365(5)	C(20)-H(20A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9500	C(20)-H(20B)	0.9800

C(20)-H(20C)	0.9800	C(30')-H(30D)	0.9800
C(21)-C(23)	1.504(4)	C(30')-H(30E)	0.9800
C(21)-C(22)	1.510(3)	C(30')-H(30F)	0.9800
C(21)-H(21A)	1.0000	C(31')-H(31D)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(31')-H(31E)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(31')-H(31F)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(32)-C(33)	1.521(4)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(32)-C(34)	1.534(3)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(32)-H(32A)	1.0000
C(23)-H(23C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(24)-C(25)	1.535(3)	C(33)-H(33B)	0.9800
C(24)-C(26)	1.540(3)	C(33)-H(33C)	0.9800
C(24)-H(24A)	1.0000	C(34)-H(34A)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(35)-C(37)	1.546(6)
C(26)-H(26A)	0.9800	C(35)-C(36)	1.582(7)
C(26)-H(26B)	0.9800	C(35)-H(35)	1.0000
C(26)-H(26C)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9800
C(27)-C(28)	1.537(5)	C(36)-H(36B)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9900	C(36)-H(36C)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9900	C(37)-H(37A)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9900	C(37)-H(37B)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9900	C(37)-H(37C)	0.9800
C(29)-C(30)	1.518(9)	C(35')-C(37')	1.454(9)
C(29)-C(31)	1.548(9)	C(35')-C(36')	1.474(9)
C(29)-H(29A)	1.0000	C(35')-H(35')	1.0000
C(30)-H(30A)	0.9800	C(36')-H(36D)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(36')-H(36E)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(36')-H(36F)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(37')-H(37D)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(37')-H(37E)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(37')-H(37F)	0.9800
C(29')-C(30')	1.519(11)	C(38)-C(40)	1.522(5)
C(29')-C(31')	1.522(11)	C(38)-C(39)	1.537(4)
C(29')-H(29B)	1.0000	C(38)-H(38A)	1.0000

C(39)-H(39A)	0.9800	C(21)-P(2)-C(14)	103.74(11)
C(39)-H(39B)	0.9800	C(24)-P(2)-C(14)	102.36(11)
C(39)-H(39C)	0.9800	C(21)-P(2)-Ni(1)	120.07(8)
C(40)-H(40A)	0.9800	C(24)-P(2)-Ni(1)	117.59(8)
C(40)-H(40B)	0.9800	C(14)-P(2)-Ni(1)	108.25(8)
C(40)-H(40C)	0.9800	C(27)-P(3)-C(32)	101.06(13)
P(2)-Ni(1)-P(1)	91.01(2)	C(27)-P(3)-C(29')	94.9(4)
P(2)-Ni(1)-S(1)	171.09(2)	C(32)-P(3)-C(29')	105.2(4)
P(1)-Ni(1)-S(1)	94.50(2)	C(27)-P(3)-C(29)	109.4(3)
P(2)-Ni(1)-Ni(2)	122.793(19)	C(32)-P(3)-C(29)	96.4(3)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	145.48(2)	C(27)-P(3)-Ni(2)	106.14(11)
S(1)-Ni(1)-Ni(2)	52.997(14)	C(32)-P(3)-Ni(2)	121.43(8)
P(2)-Ni(1)-H(1)	87.2(10)	C(29')-P(3)-Ni(2)	122.4(4)
P(1)-Ni(1)-H(1)	171.3(10)	C(29)-P(3)-Ni(2)	120.6(3)
S(1)-Ni(1)-H(1)	88.4(10)	C(28)-P(4)-C(35')	92.6(3)
Ni(2)-Ni(1)-H(1)	35.6(10)	C(28)-P(4)-C(38)	102.84(15)
S(1)-Ni(2)-P(3)	126.02(3)	C(35')-P(4)-C(38)	109.4(3)
S(1)-Ni(2)-P(4)	118.13(3)	C(28)-P(4)-C(35)	105.90(19)
P(3)-Ni(2)-P(4)	93.63(3)	C(38)-P(4)-C(35)	96.8(2)
S(1)-Ni(2)-Ni(1)	57.663(17)	C(28)-P(4)-Ni(2)	106.13(12)
P(3)-Ni(2)-Ni(1)	136.81(2)	C(35')-P(4)-Ni(2)	123.1(3)
P(4)-Ni(2)-Ni(1)	123.84(2)	C(38)-P(4)-Ni(2)	117.39(9)
S(1)-Ni(2)-H(1)	96.2(11)	C(35)-P(4)-Ni(2)	125.3(2)
P(3)-Ni(2)-H(1)	111.7(11)	C(6)-C(1)-C(2)	118.0(3)
P(4)-Ni(2)-H(1)	111.9(11)	C(6)-C(1)-C(7)	119.5(2)
Ni(1)-Ni(2)-H(1)	38.8(11)	C(2)-C(1)-C(7)	122.5(2)
C(2)-S(1)-Ni(2)	114.81(8)	C(3)-C(2)-C(1)	119.4(2)
C(2)-S(1)-Ni(1)	104.07(7)	C(3)-C(2)-S(1)	119.98(18)
Ni(2)-S(1)-Ni(1)	69.340(18)	C(1)-C(2)-S(1)	120.58(19)
C(18)-P(1)-C(13)	104.84(10)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)
C(18)-P(1)-C(15)	103.79(10)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.5
C(13)-P(1)-C(15)	101.58(10)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.5
C(18)-P(1)-Ni(1)	119.07(7)	C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)
C(13)-P(1)-Ni(1)	107.77(7)	C(5)-C(4)-H(4A)	120.4
C(15)-P(1)-Ni(1)	117.75(7)	C(3)-C(4)-H(4A)	120.4
C(21)-P(2)-C(24)	102.68(11)	C(6)-C(5)-C(4)	120.3(3)

C(6)-C(5)-H(5A)	119.8	C(16)-C(15)-P(1)	110.04(15)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.8	C(17)-C(15)-P(1)	113.33(14)
C(5)-C(6)-C(1)	122.0(3)	C(16)-C(15)-H(15A)	107.8
C(5)-C(6)-H(6A)	119.0	C(17)-C(15)-H(15A)	107.8
C(1)-C(6)-H(6A)	119.0	P(1)-C(15)-H(15A)	107.8
C(8)-C(7)-C(12)	117.5(3)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(8)-C(7)-C(1)	121.1(2)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(12)-C(7)-C(1)	121.4(2)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(7)-C(8)-C(9)	121.3(2)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	119.4	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-C(8)-H(8A)	119.4	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(3)	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5
C(10)-C(9)-H(9A)	119.7	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9A)	119.7	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(3)	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(11)-C(10)-H(10A)	120.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(9)-C(10)-H(10A)	120.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	121.8(3)	C(19)-C(18)-C(20)	110.69(18)
C(10)-C(11)-H(11A)	119.1	C(19)-C(18)-P(1)	110.07(15)
C(12)-C(11)-H(11A)	119.1	C(20)-C(18)-P(1)	114.84(16)
C(11)-C(12)-C(7)	119.8(3)	C(19)-C(18)-H(18A)	106.9
C(11)-C(12)-H(12A)	120.1	C(20)-C(18)-H(18A)	106.9
C(7)-C(12)-H(12A)	120.1	P(1)-C(18)-H(18A)	106.9
C(14)-C(13)-P(1)	111.80(14)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(13)-H(13A)	109.3	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
P(1)-C(13)-H(13A)	109.3	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(13)-H(13B)	109.3	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
P(1)-C(13)-H(13B)	109.3	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.9	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-C(14)-P(2)	111.68(15)	C(18)-C(20)-H(20A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.3	C(18)-C(20)-H(20B)	109.5
P(2)-C(14)-H(14A)	109.3	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.3	C(18)-C(20)-H(20C)	109.5
P(2)-C(14)-H(14B)	109.3	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-C(15)-C(17)	109.84(18)	C(23)-C(21)-C(22)	111.0(2)

C(23)-C(21)-P(2)	111.97(18)	C(28)-C(27)-H(27A)	109.1
C(22)-C(21)-P(2)	110.16(16)	P(3)-C(27)-H(27A)	109.1
C(23)-C(21)-H(21A)	107.8	C(28)-C(27)-H(27B)	109.1
C(22)-C(21)-H(21A)	107.8	P(3)-C(27)-H(27B)	109.1
P(2)-C(21)-H(21A)	107.8	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.8
C(21)-C(22)-H(22A)	109.5	C(27)-C(28)-P(4)	112.15(17)
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5	C(27)-C(28)-H(28A)	109.2
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	P(4)-C(28)-H(28A)	109.2
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5	C(27)-C(28)-H(28B)	109.2
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	P(4)-C(28)-H(28B)	109.2
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	107.9
C(21)-C(23)-H(23A)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	110.0(8)
C(21)-C(23)-H(23B)	109.5	C(30)-C(29)-P(3)	109.0(6)
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(31)-C(29)-P(3)	114.5(6)
C(21)-C(23)-H(23C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29A)	107.7
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29A)	107.7
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	P(3)-C(29)-H(29A)	107.7
C(25)-C(24)-C(26)	109.8(2)	C(30')-C(29')-C(31')	111.6(10)
C(25)-C(24)-P(2)	114.68(18)	C(30')-C(29')-P(3)	112.3(8)
C(26)-C(24)-P(2)	111.08(16)	C(31')-C(29')-P(3)	104.3(7)
C(25)-C(24)-H(24A)	106.9	C(30')-C(29')-H(29B)	109.5
C(26)-C(24)-H(24A)	106.9	C(31')-C(29')-H(29B)	109.5
P(2)-C(24)-H(24A)	106.9	P(3)-C(29')-H(29B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(33)-C(32)-C(34)	110.2(2)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(33)-C(32)-P(3)	111.28(19)
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(34)-C(32)-P(3)	115.22(19)
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	106.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(34)-C(32)-H(32A)	106.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	P(3)-C(32)-H(32A)	106.5
C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(28)-C(27)-P(3)	112.66(17)	C(32)-C(34)-H(34A)	109.5



C(32)-C(34)-H(34B)	109.5	C(40)-C(38)-P(4)	110.6(2)
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5	C(39)-C(38)-P(4)	110.7(2)
C(32)-C(34)-H(34C)	109.5	C(40)-C(38)-H(38A)	108.2
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5	C(39)-C(38)-H(38A)	108.2
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	P(4)-C(38)-H(38A)	108.2
C(37)-C(35)-C(36)	106.4(3)	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5
C(37)-C(35)-P(4)	109.8(3)	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5
C(36)-C(35)-P(4)	119.2(4)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(37)-C(35)-H(35)	106.9	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5
C(36)-C(35)-H(35)	106.9	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
P(4)-C(35)-H(35)	106.9	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(37')-C(35')-C(36')	117.7(6)	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5
C(37')-C(35')-P(4)	103.7(4)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5
C(36')-C(35')-P(4)	110.8(5)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(37')-C(35')-H(35')	108.1	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5
C(36')-C(35')-H(35')	108.1	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
P(4)-C(35')-H(35')	108.1	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(40)-C(38)-C(39)	110.8(3)		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt01. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni1	18(1)	25(1)	22(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
Ni2	17(1)	29(1)	35(1)	5(1)	10(1)	0(1)
S1	18(1)	32(1)	23(1)	3(1)	6(1)	0(1)
P1	18(1)	29(1)	24(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
P2	27(1)	27(1)	27(1)	2(1)	10(1)	-1(1)
P3	35(1)	43(1)	53(1)	20(1)	29(1)	15(1)
P4	21(1)	51(1)	41(1)	17(1)	0(1)	-10(1)
C1	25(1)	69(2)	21(1)	6(1)	6(1)	-15(1)
C2	27(1)	50(1)	22(1)	0(1)	11(1)	-10(1)
C3	45(1)	48(1)	32(1)	-7(1)	19(1)	-16(1)
C4	72(2)	58(2)	41(1)	-16(1)	31(1)	-34(2)
C5	60(2)	90(2)	27(1)	-9(1)	12(1)	-40(2)
C6	39(1)	82(2)	26(1)	5(1)	4(1)	-26(1)
C7	24(1)	70(2)	22(1)	14(1)	8(1)	6(1)
C8	30(1)	52(1)	26(1)	8(1)	10(1)	8(1)
C9	49(2)	54(2)	34(1)	5(1)	16(1)	15(1)
C10	60(2)	71(2)	37(1)	10(1)	19(1)	28(2)
C11	49(2)	92(2)	34(1)	23(1)	19(1)	37(2)
C12	26(1)	98(2)	30(1)	20(1)	7(1)	3(1)
C13	27(1)	41(1)	32(1)	4(1)	16(1)	-2(1)
C14	35(1)	38(1)	36(1)	6(1)	16(1)	-5(1)
C15	24(1)	32(1)	31(1)	-2(1)	14(1)	1(1)
C16	37(1)	34(1)	33(1)	-6(1)	11(1)	1(1)
C17	32(1)	30(1)	38(1)	-1(1)	11(1)	2(1)
C18	21(1)	36(1)	30(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
C19	28(1)	41(1)	35(1)	-4(1)	6(1)	-6(1)
C20	21(1)	48(1)	48(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C21	40(1)	38(1)	27(1)	4(1)	7(1)	1(1)
C22	46(2)	66(2)	33(1)	-17(1)	2(1)	15(1)
C23	47(2)	81(2)	56(2)	-25(2)	-9(1)	29(2)
C24	38(1)	26(1)	41(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)

C25	67(2)	32(1)	50(2)	3(1)	13(1)	-5(1)
C26	53(2)	35(1)	42(1)	-9(1)	14(1)	-6(1)
C27	22(1)	93(2)	70(2)	42(2)	23(1)	16(1)
C28	18(1)	108(3)	63(2)	41(2)	6(1)	-5(1)
C29	39(4)	50(2)	48(4)	19(2)	22(4)	26(2)
C30	70(7)	49(5)	46(5)	16(3)	27(4)	29(4)
C31	91(8)	35(2)	60(6)	6(3)	24(6)	7(5)
C29'	39(4)	50(2)	48(4)	19(2)	22(4)	26(2)
C30'	70(7)	49(5)	46(5)	16(3)	27(4)	29(4)
C31'	91(8)	35(2)	60(6)	6(3)	24(6)	7(5)
C32	43(1)	47(1)	54(2)	12(1)	32(1)	10(1)
C33	42(1)	58(2)	43(1)	13(1)	19(1)	17(1)
C34	63(2)	64(2)	62(2)	19(2)	45(2)	24(2)
C35	16(2)	59(4)	43(2)	28(2)	-8(1)	-2(2)
C36	34(2)	60(3)	29(2)	-10(2)	5(1)	-15(2)
C37	52(2)	51(2)	30(2)	-1(2)	12(2)	-10(2)
C35'	16(2)	59(4)	43(2)	28(2)	-8(1)	-2(2)
C36'	34(2)	60(3)	29(2)	-10(2)	5(1)	-15(2)
C37'	52(2)	51(2)	30(2)	-1(2)	12(2)	-10(2)
C38	65(2)	49(2)	37(1)	5(1)	2(1)	-31(1)
C39	87(2)	44(2)	42(2)	12(1)	4(2)	-21(2)
C40	88(2)	40(2)	55(2)	4(1)	6(2)	-2(2)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt01.

	x	y	z	U(eq)
H1	2986(14)	-50(30)	8229(16)	58(9)
H3A	2181	-724	6590	48
H4A	1500	-1710	5508	65
H5A	661	-610	4641	72
H6A	536	1443	4815	62
H8A	2108	3459	6111	43
H9A	1969	5561	6208	54
H10A	962	6359	6057	66
H11A	96	5058	5763	69
H12A	211	2951	5657	62
H13A	1282	410	9331	38
H13B	674	-160	8685	38
H14A	1201	-1874	8592	42
H14B	1532	-1596	9469	42
H15A	884	2512	8624	33
H16A	1813	3590	9344	53
H16B	2240	2735	9026	53
H16C	1893	2165	9554	53
H17A	1150	4264	8075	50
H17B	796	3286	7438	50
H17C	1556	3444	7710	50
H18A	682	1282	6884	36
H19A	202	-598	6490	54
H19B	437	-1097	7333	54
H19C	947	-820	6941	54
H20A	-367	1125	6864	60
H20B	27	2045	7518	60
H20C	-115	678	7718	60
H21A	2702	-1806	10121	44
H22A	3111	30	10717	77

H22B	2395	248	10150	77
H22C	2987	686	9928	77
H23A	3808	-1383	10392	103
H23B	3635	-978	9537	103
H23C	3521	-2362	9734	103
H24A	2815	-2812	8538	43
H25A	2363	-4579	8843	78
H25B	1849	-3771	9044	78
H25C	2591	-3676	9549	78
H26A	2018	-3752	7543	66
H26B	1972	-2304	7403	66
H26C	1473	-2976	7701	66
H27A	4854	228	7471	72
H27B	4487	1437	7068	72
H28A	4969	2137	8246	78
H28B	4910	851	8618	78
H29A	4172	-1938	6979	52
H30A	3996	-1803	8385	80
H30B	4656	-1546	8262	80
H30C	4356	-2895	8140	80
H31A	2989	-2315	7224	95
H31B	3404	-3397	7061	95
H31C	3074	-2398	6427	95
H29B	4430	-1726	7205	52
H30D	4110	-1546	8529	80
H30E	4778	-1128	8476	80
H30F	4588	-2548	8412	80
H31D	3232	-2317	7359	95
H31E	3711	-3313	7238	95
H31F	3358	-2359	6585	95
H32A	3125	-580	5923	53
H33A	3023	1229	5269	70
H33B	3555	1878	5966	70
H33C	2881	1499	6019	70
H34A	3824	-314	5262	85
H34B	4136	-1201	5965	85

H34C	4366	193	6003	85
H35	3828	2562	9534	53
H36A	4628	4038	9651	64
H36B	5145	3001	9691	64
H36C	4887	3161	10368	64
H37A	4120	392	9580	68
H37B	4401	1113	10359	68
H37C	4850	832	9886	68
H35'	4486	1001	9550	53
H36D	5214	2439	9440	64
H36E	5141	2521	10243	64
H36F	4799	3513	9610	64
H37D	3452	1668	9406	68
H37E	3742	3001	9669	68
H37F	3966	1865	10232	68
H38A	4339	4045	8406	66
H39A	3819	4649	7145	94
H39B	3407	3414	6973	94
H39C	4164	3357	7170	94
H40A	3370	5172	8123	99
H40B	3492	4303	8836	99
H40C	2984	3913	8038	99

---

Table 6. Torsion angles [°] for jonjt01.

P2-Ni1-Ni2-S1	170.42(3)	S1-Ni1-P2-C14	-119.41(16)
P1-Ni1-Ni2-S1	-22.72(4)	Ni2-Ni1-P2-C14	-178.55(8)
P2-Ni1-Ni2-P3	60.38(4)	S1-Ni2-P3-C27	122.24(9)
P1-Ni1-Ni2-P3	-132.76(4)	P4-Ni2-P3-C27	-6.83(9)
S1-Ni1-Ni2-P3	-110.04(4)	Ni1-Ni2-P3-C27	-158.81(9)
P2-Ni1-Ni2-P4	-85.26(3)	S1-Ni2-P3-C32	7.98(12)
P1-Ni1-Ni2-P4	81.60(4)	P4-Ni2-P3-C32	-121.09(11)
S1-Ni1-Ni2-P4	104.32(3)	Ni1-Ni2-P3-C32	86.93(11)
P3-Ni2-S1-C2	30.92(8)	S1-Ni2-P3-C29'	-130.9(4)
P4-Ni2-S1-C2	149.44(8)	P4-Ni2-P3-C29'	100.0(4)
Ni1-Ni2-S1-C2	-96.42(8)	Ni1-Ni2-P3-C29'	-51.9(4)
P3-Ni2-S1-Ni1	127.35(3)	S1-Ni2-P3-C29	-112.8(3)
P4-Ni2-S1-Ni1	-114.13(3)	P4-Ni2-P3-C29	118.1(3)
P2-Ni1-S1-C2	46.95(17)	Ni1-Ni2-P3-C29	-33.9(3)
P1-Ni1-S1-C2	-81.10(8)	S1-Ni2-P4-C28	-143.71(10)
Ni2-Ni1-S1-C2	111.58(8)	P3-Ni2-P4-C28	-9.11(10)
P2-Ni1-S1-Ni2	-64.63(14)	Ni1-Ni2-P4-C28	148.12(9)
P1-Ni1-S1-Ni2	167.32(2)	S1-Ni2-P4-C35'	112.1(3)
P2-Ni1-P1-C18	-111.58(8)	P3-Ni2-P4-C35'	-113.3(3)
S1-Ni1-P1-C18	61.41(8)	Ni1-Ni2-P4-C35'	43.9(3)
Ni2-Ni1-P1-C18	79.44(9)	S1-Ni2-P4-C38	-29.48(13)
P2-Ni1-P1-C13	7.49(8)	P3-Ni2-P4-C38	105.11(12)
S1-Ni1-P1-C13	-179.51(8)	Ni1-Ni2-P4-C38	-97.66(12)
Ni2-Ni1-P1-C13	-161.49(8)	S1-Ni2-P4-C35	92.6(2)
P2-Ni1-P1-C15	121.50(8)	P3-Ni2-P4-C35	-132.8(2)
S1-Ni1-P1-C15	-65.51(8)	Ni1-Ni2-P4-C35	24.4(2)
Ni2-Ni1-P1-C15	-47.48(9)	C6-C1-C2-C3	3.1(3)
P1-Ni1-P2-C21	-109.82(9)	C7-C1-C2-C3	-175.8(2)
S1-Ni1-P2-C21	121.91(16)	C6-C1-C2-S1	-174.77(17)
Ni2-Ni1-P2-C21	62.77(9)	C7-C1-C2-S1	6.3(3)
P1-Ni1-P2-C24	124.10(9)	Ni2-S1-C2-C3	27.75(19)
S1-Ni1-P2-C24	-4.17(18)	Ni1-S1-C2-C3	-45.70(18)
Ni2-Ni1-P2-C24	-63.30(9)	Ni2-S1-C2-C1	-154.37(14)
P1-Ni1-P2-C14	8.85(8)	Ni1-S1-C2-C1	132.18(16)

C1-C2-C3-C4	-2.3(3)	C15-P1-C18-C20	-47.29(19)
S1-C2-C3-C4	175.58(18)	Ni1-P1-C18-C20	179.47(14)
C2-C3-C4-C5	-0.2(4)	C24-P2-C21-C23	55.5(2)
C3-C4-C5-C6	2.0(4)	C14-P2-C21-C23	161.8(2)
C4-C5-C6-C1	-1.1(4)	Ni1-P2-C21-C23	-77.2(2)
C2-C1-C6-C5	-1.4(4)	C24-P2-C21-C22	179.57(19)
C7-C1-C6-C5	177.5(2)	C14-P2-C21-C22	-74.1(2)
C6-C1-C7-C8	-129.2(2)	Ni1-P2-C21-C22	46.8(2)
C2-C1-C7-C8	49.8(3)	C21-P2-C24-C25	54.0(2)
C6-C1-C7-C12	49.4(3)	C14-P2-C24-C25	-53.4(2)
C2-C1-C7-C12	-131.7(2)	Ni1-P2-C24-C25	-171.80(16)
C12-C7-C8-C9	0.8(3)	C21-P2-C24-C26	179.25(17)
C1-C7-C8-C9	179.3(2)	C14-P2-C24-C26	71.88(19)
C7-C8-C9-C10	0.3(4)	Ni1-P2-C24-C26	-46.55(19)
C8-C9-C10-C11	-1.3(4)	C32-P3-C27-C28	153.1(2)
C9-C10-C11-C12	1.2(4)	C29'-P3-C27-C28	-100.3(4)
C10-C11-C12-C7	-0.1(4)	C29-P3-C27-C28	-106.0(4)
C8-C7-C12-C11	-0.9(3)	Ni2-P3-C27-C28	25.5(2)
C1-C7-C12-C11	-179.4(2)	P3-C27-C28-P4	-34.1(3)
C18-P1-C13-C14	101.51(17)	C35'-P4-C28-C27	152.7(4)
C15-P1-C13-C14	-150.67(16)	C38-P4-C28-C27	-96.7(2)
Ni1-P1-C13-C14	-26.28(17)	C35-P4-C28-C27	162.2(3)
P1-C13-C14-P2	34.0(2)	Ni2-P4-C28-C27	27.1(2)
C21-P2-C14-C13	101.22(17)	C27-P3-C29-C30	62.6(8)
C24-P2-C14-C13	-152.22(16)	C32-P3-C29-C30	166.7(7)
Ni1-P2-C14-C13	-27.37(18)	Ni2-P3-C29-C30	-60.8(8)
C18-P1-C15-C16	-176.31(15)	C27-P3-C29-C31	-173.7(8)
C13-P1-C15-C16	75.05(16)	C32-P3-C29-C31	-69.5(8)
Ni1-P1-C15-C16	-42.32(16)	Ni2-P3-C29-C31	63.0(9)
C18-P1-C15-C17	-52.90(16)	C27-P3-C29'-C30'	69.0(9)
C13-P1-C15-C17	-161.53(15)	C32-P3-C29'-C30'	171.9(8)
Ni1-P1-C15-C17	81.09(15)	Ni2-P3-C29'-C30'	-43.7(10)
C13-P1-C18-C19	-66.81(17)	C27-P3-C29'-C31'	-169.9(9)
C15-P1-C18-C19	-173.00(15)	C32-P3-C29'-C31'	-67.0(10)
Ni1-P1-C18-C19	53.76(17)	Ni2-P3-C29'-C31'	77.4(10)
C13-P1-C18-C20	58.90(19)	C27-P3-C32-C33	-77.7(2)



C29'-P3-C32-C33	-176.0(4)	C38-P4-C35'-C37'	82.7(6)
C29-P3-C32-C33	171.0(3)	Ni2-P4-C35'-C37'	-61.4(6)
Ni2-P3-C32-C33	39.1(2)	C28-P4-C35'-C36'	60.2(5)
C27-P3-C32-C34	48.6(2)	C38-P4-C35'-C36'	-44.4(6)
C29'-P3-C32-C34	-49.7(4)	Ni2-P4-C35'-C36'	171.4(4)
C29-P3-C32-C34	-62.6(4)	C28-P4-C38-C40	-173.7(2)
Ni2-P3-C32-C34	165.45(18)	C35'-P4-C38-C40	-76.2(3)
C28-P4-C35-C37	-63.6(4)	C35-P4-C38-C40	-65.6(3)
C38-P4-C35-C37	-169.0(4)	Ni2-P4-C38-C40	70.3(2)
Ni2-P4-C35-C37	60.2(4)	C28-P4-C38-C39	63.2(3)
C28-P4-C35-C36	59.5(4)	C35'-P4-C38-C39	160.6(3)
C38-P4-C35-C36	-46.0(4)	C35-P4-C38-C39	171.2(3)
Ni2-P4-C35-C36	-176.8(3)	Ni2-P4-C38-C39	-52.9(3)
C28-P4-C35'-C37'	-172.7(5)		

---

REFERENCE NUMBER: jonjt03

CRYSTAL STRUCTURE REPORT

$C_{38}H_{50}NiP_2S_2$

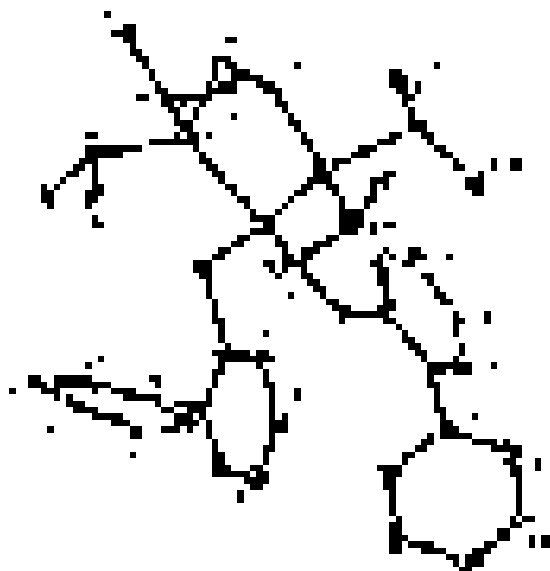
or

Ni(dippe)(biphenyl-2-thiolato)<sub>2</sub>

Report prepared for:

J. Torres, Prof. W. Jones

October 29, 2007



William W. Brennessel  
X-ray Crystallographic Facility  
Department of Chemistry  
University of Rochester  
120 Trustee Road  
Rochester, NY 14627

### Data collection

A crystal (0.16 x 0.16 x 0.06 mm<sup>3</sup>) was placed onto the tip of a 0.1 mm diameter glass capillary tube or fiber and mounted on a Bruker SMART APEX II CCD Platform diffractometer for a data collection at 105.0(1) K.<sup>1</sup> A preliminary set of cell constants and an orientation matrix were calculated from 222 reflections harvested from three sets of 20 frames. These initial sets of frames were oriented such that orthogonal wedges of reciprocal space were surveyed. The data collection was carried out using MoK $\alpha$  radiation (graphite monochromator) with a frame time of 90 seconds and a detector distance of 4.97 cm. A randomly oriented region of reciprocal space was surveyed: three major sections of frames were collected with 0.50° steps in  $\omega$  at three different  $\chi$  settings and a detector position of -33° in  $2\theta$ . The intensity data were corrected for absorption.<sup>2</sup> Final cell constants were calculated from the xyz centroids of 3985 strong reflections from the actual data collection after integration.<sup>3</sup> See Table 1 for additional crystal and refinement information.

### Structure solution and refinement

The structure was solved using SIR97 (Altomare et al., 1999)<sup>4</sup> and refined using SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).<sup>5</sup> The space group Fdd2 was determined based on systematic absences and intensity statistics. A direct-methods solution was calculated which provided most non-hydrogen atoms from the E-map. Full-matrix least squares / difference Fourier cycles were performed which located the remaining non-hydrogen atoms. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. The final full matrix least squares refinement converged to  $R1 = 0.0471$  ( $F^2, I > 2\sigma(I)$ ) and  $wR2 = 0.0863$  ( $F^2$ , all data).

### Structure description

The structure is similar to the one suggested. All atoms lie in general positions.

Data collection, structure solution, and structure refinement were conducted at the X-ray Crystallographic Facility, B51 Hutchison Hall, Department of Chemistry, University of Rochester. All publications arising from this report MUST either 1) include William W. Brennessel as a coauthor or 2) acknowledge William W. Brennessel and the X-ray Crystallographic Facility of the Department of Chemistry at the University of Rochester.

- 
- <sup>1</sup> *APEX2*, version 2.1-0; Bruker AXS: Madison, WI, 2006.
  - <sup>2</sup> Sheldrick, G. M. *SADABS*, version 2007/2; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2004.
  - <sup>3</sup> *SAINT*, version 7.34A; Bruker AXS: Madison, WI, 2006.
  - <sup>4</sup> Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Casciarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *SIR97: A new program for solving and refining crystal structures*; Istituto di Cristallografia, CNR: Bari, Italy, 1999.
  - <sup>5</sup> *SHELXTL*, version 6.14; Bruker AXS: Madison, WI, 2000.

Some equations of interest:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum |F_o^2|}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]^{1/2}}{[\sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$$

where  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  and

$$P = 1/3 \max(0, F_o^2) + 2/3 F_c^2$$

$$\text{GOF} = S = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]^{1/2}}{(m-n)^{1/2}}$$

where  $m$  = number of reflections and  $n$  = number of parameters



Table 1. Crystal data and structure refinement for jonjt03.

Identification code	jonjt03		
Empirical formula	C38 H50 Ni P2 S2		
Formula weight	691.55		
Temperature	105.0(1) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	<i>Fdd2</i>		
Unit cell dimensions	$a = 30.896(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 50.891(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 9.0942(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	14299(3) Å <sup>3</sup>		
Z	16		
Density (calculated)	1.285 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	0.775 mm <sup>-1</sup>		
<i>F</i> (000)	5888		
Crystal color, morphology	red, block		
Crystal size	0.16 x 0.16 x 0.06 mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	2.07 to 32.58°		
Index ranges	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 46, -76 ≤ <i>k</i> ≤ 75, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13		
Reflections collected	47236		
Independent reflections	12856 [ <i>R</i> (int) = 0.0837]		
Observed reflections	9768		
Completeness to theta = 32.58°	99.6%		
Absorption correction	Multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9550 and 0.8861		
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	12856 / 1 / 396		
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.012		
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0471, <i>wR</i> 2 = 0.0768		
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0758, <i>wR</i> 2 = 0.0863		
Absolute structure parameter	-0.002(9)		
Largest diff. peak and hole	0.462 and -0.375 e.Å <sup>-3</sup>		

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt03.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni1	3160(1)	797(1)	5663(1)	11(1)
S1	3418(1)	407(1)	4972(1)	15(1)
S2	3768(1)	963(1)	6583(1)	15(1)
P1	2534(1)	654(1)	4920(1)	13(1)
P2	2861(1)	1179(1)	6071(1)	13(1)
C1	3815(1)	-1(1)	6445(3)	16(1)
C2	3579(1)	238(1)	6571(3)	16(1)
C3	3471(1)	327(1)	7982(3)	18(1)
C4	3592(1)	192(1)	9230(3)	23(1)
C5	3832(1)	-37(1)	9112(3)	24(1)
C6	3936(1)	-129(1)	7727(3)	20(1)
C7	3941(1)	-118(1)	5007(3)	16(1)
C8	3838(1)	-375(1)	4667(3)	19(1)
C9	3987(1)	-493(1)	3393(3)	25(1)
C10	4246(1)	-353(1)	2425(3)	26(1)
C11	4351(1)	-93(1)	2745(3)	25(1)
C12	4198(1)	23(1)	4015(3)	20(1)
C13	4416(1)	757(1)	4761(3)	14(1)
C14	4226(1)	765(1)	6170(3)	14(1)
C15	4415(1)	619(1)	7302(3)	17(1)
C16	4782(1)	467(1)	7065(3)	20(1)
C17	4971(1)	460(1)	5682(3)	21(1)
C18	4786(1)	603(1)	4552(3)	18(1)
C19	4238(1)	902(1)	3467(3)	16(1)
C20	4067(1)	767(1)	2274(3)	21(1)
C21	3923(1)	900(1)	1040(3)	22(1)
C22	3948(1)	1171(1)	969(3)	23(1)
C23	4118(1)	1310(1)	2154(3)	22(1)
C24	4261(1)	1175(1)	3389(3)	18(1)
C25	2154(1)	933(1)	4784(3)	16(1)
C26	2269(1)	1147(1)	5892(3)	17(1)

C27	2233(1)	418(1)	6094(3)	19(1)
C28	2394(1)	136(1)	6012(3)	27(1)
C29	2220(1)	511(1)	7694(3)	29(1)
C30	2524(1)	502(1)	3072(3)	16(1)
C31	2064(1)	454(1)	2508(3)	26(1)
C32	2788(1)	662(1)	1972(3)	24(1)
C33	2944(1)	1321(1)	7912(3)	17(1)
C34	2672(1)	1568(1)	8181(3)	22(1)
C35	2862(1)	1115(1)	9113(3)	21(1)
C36	2997(1)	1450(1)	4799(3)	16(1)
C37	3427(1)	1584(1)	5167(3)	23(1)
C38	2993(1)	1353(1)	3208(3)	21(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jonjt03.

Ni(1)-P(1)	2.1728(7)	C(13)-C(18)	1.399(3)
Ni(1)-P(2)	2.1831(7)	C(13)-C(14)	1.410(3)
Ni(1)-S(2)	2.2252(7)	C(13)-C(19)	1.493(4)
Ni(1)-S(1)	2.2298(7)	C(14)-C(15)	1.399(3)
S(1)-C(2)	1.763(3)	C(15)-C(16)	1.388(4)
S(2)-C(14)	1.776(2)	C(15)-H(15A)	0.9500
P(1)-C(25)	1.848(2)	C(16)-C(17)	1.387(4)
P(1)-C(30)	1.850(3)	C(16)-H(16A)	0.9500
P(1)-C(27)	1.858(3)	C(17)-C(18)	1.384(4)
P(2)-C(33)	1.841(3)	C(17)-H(17A)	0.9500
P(2)-C(26)	1.843(2)	C(18)-H(18A)	0.9500
P(2)-C(36)	1.848(2)	C(19)-C(20)	1.388(4)
C(1)-C(6)	1.387(3)	C(19)-C(24)	1.396(3)
C(1)-C(2)	1.421(3)	C(20)-C(21)	1.386(4)
C(1)-C(7)	1.488(4)	C(20)-H(20A)	0.9500
C(2)-C(3)	1.402(4)	C(21)-C(22)	1.381(4)
C(3)-C(4)	1.379(4)	C(21)-H(21A)	0.9500
C(3)-H(3A)	0.9500	C(22)-C(23)	1.392(4)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(22)-H(22A)	0.9500
C(4)-H(4A)	0.9500	C(23)-C(24)	1.387(4)
C(5)-C(6)	1.382(4)	C(23)-H(23A)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9500	C(24)-H(24A)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9500	C(25)-C(26)	1.524(3)
C(7)-C(8)	1.384(3)	C(25)-H(25A)	0.9900
C(7)-C(12)	1.397(4)	C(25)-H(25B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.383(4)	C(26)-H(26A)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9500	C(26)-H(26B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.386(4)	C(27)-C(28)	1.520(4)
C(9)-H(9A)	0.9500	C(27)-C(29)	1.531(4)
C(10)-C(11)	1.392(4)	C(27)-H(27A)	1.0000
C(10)-H(10A)	0.9500	C(28)-H(28A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.380(4)	C(28)-H(28B)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9500	C(28)-H(28C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9500	C(29)-H(29A)	0.9800



C(29)-H(29B)	0.9800	C(14)-S(2)-Ni(1)	112.16(8)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(25)-P(1)-C(30)	104.46(12)
C(30)-C(31)	1.528(3)	C(25)-P(1)-C(27)	102.55(12)
C(30)-C(32)	1.528(4)	C(30)-P(1)-C(27)	104.06(12)
C(30)-H(30A)	1.0000	C(25)-P(1)-Ni(1)	109.09(8)
C(31)-H(31A)	0.9800	C(30)-P(1)-Ni(1)	116.02(8)
C(31)-H(31B)	0.9800	C(27)-P(1)-Ni(1)	118.96(9)
C(31)-H(31C)	0.9800	C(33)-P(2)-C(26)	104.68(11)
C(32)-H(32A)	0.9800	C(33)-P(2)-C(36)	104.15(12)
C(32)-H(32B)	0.9800	C(26)-P(2)-C(36)	103.67(12)
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-P(2)-Ni(1)	116.40(8)
C(33)-C(34)	1.533(3)	C(26)-P(2)-Ni(1)	109.04(8)
C(33)-C(35)	1.535(3)	C(36)-P(2)-Ni(1)	117.47(8)
C(33)-H(33A)	1.0000	C(6)-C(1)-C(2)	118.2(2)
C(34)-H(34A)	0.9800	C(6)-C(1)-C(7)	118.7(2)
C(34)-H(34B)	0.9800	C(2)-C(1)-C(7)	123.1(2)
C(34)-H(34C)	0.9800	C(3)-C(2)-C(1)	118.3(2)
C(35)-H(35A)	0.9800	C(3)-C(2)-S(1)	121.91(19)
C(35)-H(35B)	0.9800	C(1)-C(2)-S(1)	119.8(2)
C(35)-H(35C)	0.9800	C(4)-C(3)-C(2)	121.8(2)
C(36)-C(38)	1.530(4)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.1
C(36)-C(37)	1.531(4)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.1
C(36)-H(36A)	1.0000	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(3)
C(37)-H(37A)	0.9800	C(3)-C(4)-H(4A)	120.0
C(37)-H(37B)	0.9800	C(5)-C(4)-H(4A)	120.0
C(37)-H(37C)	0.9800	C(6)-C(5)-C(4)	118.7(3)
C(38)-H(38A)	0.9800	C(6)-C(5)-H(5A)	120.7
C(38)-H(38B)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5A)	120.7
C(38)-H(38C)	0.9800	C(5)-C(6)-C(1)	123.0(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)	88.60(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	118.5
P(1)-Ni(1)-S(2)	174.84(3)	C(1)-C(6)-H(6A)	118.5
P(2)-Ni(1)-S(2)	87.46(3)	C(8)-C(7)-C(12)	118.0(2)
P(1)-Ni(1)-S(1)	86.06(3)	C(8)-C(7)-C(1)	120.9(2)
P(2)-Ni(1)-S(1)	172.58(3)	C(12)-C(7)-C(1)	120.9(2)
S(2)-Ni(1)-S(1)	98.16(3)	C(9)-C(8)-C(7)	121.4(3)
C(2)-S(1)-Ni(1)	107.70(9)	C(9)-C(8)-H(8A)	119.3

C(7)-C(8)-H(8A)	119.3	C(19)-C(20)-H(20A)	119.6
C(8)-C(9)-C(10)	120.2(3)	C(22)-C(21)-C(20)	120.6(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	119.9	C(22)-C(21)-H(21A)	119.7
C(10)-C(9)-H(9A)	119.9	C(20)-C(21)-H(21A)	119.7
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.5(3)
C(9)-C(10)-H(10A)	120.4	C(21)-C(22)-H(22A)	120.3
C(11)-C(10)-H(10A)	120.4	C(23)-C(22)-H(22A)	120.3
C(12)-C(11)-C(10)	120.0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(3)
C(12)-C(11)-H(11A)	120.0	C(24)-C(23)-H(23A)	120.1
C(10)-C(11)-H(11A)	120.0	C(22)-C(23)-H(23A)	120.1
C(11)-C(12)-C(7)	121.2(3)	C(23)-C(24)-C(19)	121.2(2)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.4	C(23)-C(24)-H(24A)	119.4
C(7)-C(12)-H(12A)	119.4	C(19)-C(24)-H(24A)	119.4
C(18)-C(13)-C(14)	118.7(2)	C(26)-C(25)-P(1)	110.97(16)
C(18)-C(13)-C(19)	118.0(2)	C(26)-C(25)-H(25A)	109.4
C(14)-C(13)-C(19)	123.2(2)	P(1)-C(25)-H(25A)	109.4
C(15)-C(14)-C(13)	118.6(2)	C(26)-C(25)-H(25B)	109.4
C(15)-C(14)-S(2)	118.64(19)	P(1)-C(25)-H(25B)	109.4
C(13)-C(14)-S(2)	122.73(18)	H(25A)-C(25)-H(25B)	108.0
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(2)	C(25)-C(26)-P(2)	110.56(16)
C(16)-C(15)-H(15A)	119.2	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5
C(14)-C(15)-H(15A)	119.2	P(2)-C(26)-H(26A)	109.5
C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)	C(25)-C(26)-H(26B)	109.5
C(17)-C(16)-H(16A)	120.0	P(2)-C(26)-H(26B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	120.0	H(26A)-C(26)-H(26B)	108.1
C(18)-C(17)-C(16)	118.9(2)	C(28)-C(27)-C(29)	110.3(2)
C(18)-C(17)-H(17A)	120.5	C(28)-C(27)-P(1)	114.66(19)
C(16)-C(17)-H(17A)	120.5	C(29)-C(27)-P(1)	111.06(18)
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(2)	C(28)-C(27)-H(27A)	106.8
C(17)-C(18)-H(18A)	118.9	C(29)-C(27)-H(27A)	106.8
C(13)-C(18)-H(18A)	118.9	P(1)-C(27)-H(27A)	106.8
C(20)-C(19)-C(24)	118.3(2)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(20)-C(19)-C(13)	120.7(2)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
C(24)-C(19)-C(13)	120.9(2)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	120.8(3)	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
C(21)-C(20)-H(20A)	119.6	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5

H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(33)-C(35)-H(35A)	109.5
C(31)-C(30)-C(32)	111.2(2)	C(33)-C(35)-H(35B)	109.5
C(31)-C(30)-P(1)	112.84(18)	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(32)-C(30)-P(1)	111.20(17)	C(33)-C(35)-H(35C)	109.5
C(31)-C(30)-H(30A)	107.1	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
C(32)-C(30)-H(30A)	107.1	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
P(1)-C(30)-H(30A)	107.1	C(38)-C(36)-C(37)	111.0(2)
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5	C(38)-C(36)-P(2)	110.40(17)
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5	C(37)-C(36)-P(2)	113.22(18)
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(38)-C(36)-H(36A)	107.3
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(36)-H(36A)	107.3
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	P(2)-C(36)-H(36A)	107.3
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(36)-C(37)-H(37A)	109.5
C(30)-C(32)-H(32A)	109.5	C(36)-C(37)-H(37B)	109.5
C(30)-C(32)-H(32B)	109.5	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(36)-C(37)-H(37C)	109.5
C(30)-C(32)-H(32C)	109.5	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(36)-C(38)-H(38A)	109.5
C(34)-C(33)-C(35)	110.9(2)	C(36)-C(38)-H(38B)	109.5
C(34)-C(33)-P(2)	112.97(18)	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(35)-C(33)-P(2)	110.84(17)	C(36)-C(38)-H(38C)	109.5
C(34)-C(33)-H(33A)	107.3	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
C(35)-C(33)-H(33A)	107.3	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
P(2)-C(33)-H(33A)	107.3		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt03. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni1	10(1)	12(1)	12(1)	0(1)	0(1)	2(1)
S1	16(1)	13(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	4(1)
S2	11(1)	17(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
P1	13(1)	13(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
P2	13(1)	12(1)	13(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C1	15(1)	15(1)	18(1)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C2	12(1)	15(1)	19(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C3	18(1)	16(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C4	25(1)	25(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	-6(1)
C5	30(2)	23(1)	19(1)	7(1)	-9(1)	-2(1)
C6	22(1)	14(1)	24(2)	3(1)	-8(1)	0(1)
C7	13(1)	16(1)	19(1)	3(1)	-3(1)	3(1)
C8	18(1)	15(1)	25(1)	1(1)	-4(1)	3(1)
C9	30(2)	18(1)	28(2)	-3(1)	-7(1)	7(1)
C10	31(2)	26(2)	22(1)	-1(1)	-2(1)	14(1)
C11	23(1)	28(2)	24(2)	6(1)	3(1)	7(1)
C12	18(1)	17(1)	25(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
C13	13(1)	14(1)	17(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C14	10(1)	15(1)	16(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C15	16(1)	18(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C16	17(1)	19(1)	23(1)	4(1)	-4(1)	-3(1)
C17	14(1)	18(1)	32(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C18	14(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
C19	11(1)	22(1)	16(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C20	18(1)	25(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	-2(1)
C21	15(1)	37(2)	15(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C22	14(1)	39(2)	18(1)	8(1)	3(1)	2(1)
C23	17(1)	24(1)	23(2)	7(1)	6(1)	0(1)
C24	16(1)	24(1)	15(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C25	11(1)	19(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C26	15(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	4(1)

C27	15(1)	22(1)	20(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C28	30(2)	22(1)	30(2)	5(1)	-3(1)	-5(1)
C29	29(2)	36(2)	21(1)	7(1)	7(1)	-6(1)
C30	19(1)	13(1)	17(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C31	22(1)	31(2)	24(2)	-5(1)	-7(1)	0(1)
C32	28(2)	29(2)	15(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C33	14(1)	20(1)	17(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
C34	24(1)	21(1)	22(1)	-9(1)	4(1)	1(1)
C35	23(1)	28(1)	13(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C36	17(1)	14(1)	18(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C37	29(2)	18(1)	22(1)	2(1)	6(1)	-5(1)
C38	24(1)	23(1)	18(1)	5(1)	4(1)	3(1)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jonjt03.

	x	y	z	U(eq)
H3A	3310	485	8080	21
H4A	3512	257	10172	27
H5A	3922	-129	9967	29
H6A	4097	-288	7649	24
H8A	3661	-473	5322	23
H9A	3911	-670	3180	30
H10A	4351	-434	1553	32
H11A	4528	4	2089	30
H12A	4269	200	4219	24
H15A	4289	623	8255	21
H16A	4904	369	7850	24
H17A	5224	358	5513	26
H18A	4915	597	3604	22
H20A	4049	580	2303	25
H21A	3805	805	236	27
H22A	3850	1262	119	28
H23A	4137	1496	2117	26
H24A	4376	1271	4197	22
H25A	2165	1007	3777	19
H25B	1856	871	4969	19
H26A	2142	1103	6860	20
H26B	2144	1317	5566	20
H27A	1927	417	5733	23
H28A	2200	22	6578	41
H28B	2687	126	6421	41
H28C	2399	78	4983	41
H29A	2047	388	8281	43
H29B	2088	686	7741	43
H29C	2515	519	8086	43
H30A	2666	326	3159	20

H31A	2077	369	1542	39
H31B	1912	622	2421	39
H31C	1909	340	3198	39
H32A	2821	562	1058	36
H32B	3074	700	2388	36
H32C	2639	828	1765	36
H33A	3255	1374	7981	21
H34A	2734	1637	9163	34
H34B	2364	1524	8110	34
H34C	2743	1701	7440	34
H35A	2935	1189	10075	31
H35B	3043	960	8928	31
H35C	2557	1063	9102	31
H36A	2764	1585	4893	19
H37A	3485	1723	4445	34
H37B	3661	1454	5139	34
H37C	3410	1662	6152	34
H38A	3062	1499	2547	32
H38B	2705	1284	2968	32
H38C	3208	1213	3089	32

---

Table 6. Torsion angles [°] for jonjt03.

P1-Ni1-S1-C2	-112.59(9)	C4-C5-C6-C1	0.6(4)
P2-Ni1-S1-C2	-156.7(2)	C2-C1-C6-C5	1.0(4)
S2-Ni1-S1-C2	64.42(9)	C7-C1-C6-C5	-179.7(2)
P1-Ni1-S2-C14	154.6(3)	C6-C1-C7-C8	54.0(3)
P2-Ni1-S2-C14	-165.22(9)	C2-C1-C7-C8	-126.7(3)
S1-Ni1-S2-C14	9.91(10)	C6-C1-C7-C12	-120.6(3)
P2-Ni1-P1-C25	8.55(9)	C2-C1-C7-C12	58.8(3)
S2-Ni1-P1-C25	48.7(4)	C12-C7-C8-C9	0.6(4)
S1-Ni1-P1-C25	-166.30(9)	C1-C7-C8-C9	-174.1(2)
P2-Ni1-P1-C30	126.13(9)	C7-C8-C9-C10	0.2(4)
S2-Ni1-P1-C30	166.3(3)	C8-C9-C10-C11	-0.6(4)
S1-Ni1-P1-C30	-48.72(9)	C9-C10-C11-C12	0.1(4)
P2-Ni1-P1-C27	-108.48(10)	C10-C11-C12-C7	0.7(4)
S2-Ni1-P1-C27	-68.3(4)	C8-C7-C12-C11	-1.0(4)
S1-Ni1-P1-C27	76.68(10)	C1-C7-C12-C11	173.7(2)
P1-Ni1-P2-C33	127.85(9)	C18-C13-C14-C15	-0.2(4)
S2-Ni1-P2-C33	-48.82(9)	C19-C13-C14-C15	179.1(2)
S1-Ni1-P2-C33	171.8(2)	C18-C13-C14-S2	177.40(18)
P1-Ni1-P2-C26	9.77(9)	C19-C13-C14-S2	-3.4(3)
S2-Ni1-P2-C26	-166.90(9)	Ni1-S2-C14-C15	-107.70(19)
S1-Ni1-P2-C26	53.7(3)	Ni1-S2-C14-C13	74.7(2)
P1-Ni1-P2-C36	-107.70(10)	C13-C14-C15-C16	0.0(4)
S2-Ni1-P2-C36	75.63(10)	S2-C14-C15-C16	-177.64(19)
S1-Ni1-P2-C36	-63.7(3)	C14-C15-C16-C17	0.3(4)
C6-C1-C2-C3	-1.7(4)	C15-C16-C17-C18	-0.5(4)
C7-C1-C2-C3	179.0(2)	C16-C17-C18-C13	0.3(4)
C6-C1-C2-S1	-179.84(19)	C14-C13-C18-C17	0.0(4)
C7-C1-C2-S1	0.8(3)	C19-C13-C18-C17	-179.3(2)
Ni1-S1-C2-C3	11.2(2)	C18-C13-C19-C20	65.7(3)
Ni1-S1-C2-C1	-170.76(17)	C14-C13-C19-C20	-113.5(3)
C1-C2-C3-C4	0.9(4)	C18-C13-C19-C24	-110.7(3)
S1-C2-C3-C4	179.0(2)	C14-C13-C19-C24	70.1(3)
C2-C3-C4-C5	0.7(4)	C24-C19-C20-C21	-0.1(4)
C3-C4-C5-C6	-1.4(4)	C13-C19-C20-C21	-176.7(2)



C19-C20-C21-C22	0.4(4)	C25-P1-C30-C31	-48.9(2)
C20-C21-C22-C23	-0.4(4)	C27-P1-C30-C31	58.3(2)
C21-C22-C23-C24	0.1(4)	Ni1-P1-C30-C31	-169.02(15)
C22-C23-C24-C19	0.2(4)	C25-P1-C30-C32	76.9(2)
C20-C19-C24-C23	-0.2(4)	C27-P1-C30-C32	-175.94(18)
C13-C19-C24-C23	176.3(2)	Ni1-P1-C30-C32	-43.3(2)
C30-P1-C25-C26	-154.12(17)	C26-P2-C33-C34	-51.3(2)
C27-P1-C25-C26	97.55(19)	C36-P2-C33-C34	57.2(2)
Ni1-P1-C25-C26	-29.46(19)	Ni1-P2-C33-C34	-171.75(15)
P1-C25-C26-P2	37.5(2)	C26-P2-C33-C35	73.91(19)
C33-P2-C26-C25	-155.51(17)	C36-P2-C33-C35	-177.54(18)
C36-P2-C26-C25	95.59(19)	Ni1-P2-C33-C35	-46.52(19)
Ni1-P2-C26-C25	-30.30(19)	C33-P2-C36-C38	173.58(17)
C25-P1-C27-C28	161.30(19)	C26-P2-C36-C38	-77.14(19)
C30-P1-C27-C28	52.7(2)	Ni1-P2-C36-C38	43.2(2)
Ni1-P1-C27-C28	-78.3(2)	C33-P2-C36-C37	48.4(2)
C25-P1-C27-C29	-72.8(2)	C26-P2-C36-C37	157.73(18)
C30-P1-C27-C29	178.60(19)	Ni1-P2-C36-C37	-81.94(19)
Ni1-P1-C27-C29	47.6(2)		

---