



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“REACTIVIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO EN
REACCIONES DE DESULFURACIÓN Y ALQUILACIÓN DE
AMINAS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A,
GRISELL REYES RIOS



MÉXICO, D.F

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A ti mamá, que con tus consejos y tu ejemplo de constancia, dedicación y fe en todo lo que se emprende, me permitieron no rendirme y alcanzar mis metas

A mis tíos y abuelos, por su gran apoyo a lo largo de mi vida.

Agradecimientos

A la **Facultad de Química** de la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haber pertenecido a ella y darme la oportunidad de tener una educación profesional de la mejor calidad.

Al **Dr. Juventino J. García Alejandro**, tu ejemplo de confianza, paciencia, amistad y apoyo incondicional me enseñaron que necesitas de estos elementos para lograr un trabajo exitoso. Gracias por el tiempo, consejos y sobretodo por creer en mi capacidad profesional y en mi persona, sin los cuales no hubiera sido posible la conclusión del presente trabajo.

A los **maestros de la Facultad de Química que integran el H. Jurado**, M. en C. Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez, M. en C. Graciela Edith Müller Carrera, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet y Dr. David Morales Morales, por las recomendaciones y observaciones a favor de la mejora del presente trabajo.

A los compañeros que forman y/o formaron parte del laboratorio: Alma Arévalo, Adán Reyes, Ma. Carmen Ortiz, Nahury Yamile Catellanos, Jorge Torres, Alberto Oviedo, Paulina Zarecero, Rigoberto Barrios, Farrah Cañavera, Jonathan Rojas, Arelí Flores, Isaí Jiménez, Marco Gianni Crestani, Tania Benítez, Carmela Crisóstomo, por los momentos de aprendizaje y convivio que compartimos.

Al **Dr. Javier Miranda Martín del Campo** y **Dr. Federico González**, por la amistad que me han brindado y que espero contar siempre con ella.

A mis mejores amigos: Mariana, Alexis, Kory, Rose, Ana, Oscar, Olivia, Eréndira, Aline, Vic, Brenda, Vero, Kenia, Brawer, Kim, Lourdes, Miriam, Martha, Orlando, Raquel, Rodrigo, Stephanie y Salvador por los momentos de risa, llanto, juego y largas pláticas que hemos compartido y los cuales me han hecho crecer y ser mejor ser humano.

A mi padrinos, Martha y José Antonio, sus buenos consejos me han servido de guía en este camino llamado "vida".

Í N D I C E

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	2
Capítulo I. ANTECEDENTES.....	5
1.1 Hidrodesulfurización (HDS).....	6
1.2 Compuestos organoazufrados en el petróleo.....	6
1.3 Catalizadores utilizados en HDS.....	9
1.3.1 Mecanismos de reacción.....	9
1.4 Modelaje de la reacción de HDS con compuestos organometálicos homogéneos.....	12
1.4.1 Coordinación de tiofenos a centros metálicos.....	13
1.5 Desulfuración de DBT con metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt).....	14
1.5.1 Desulfuración de DBT con níquel.....	14
1.5.2 Desulfuración de DBT con compuestos de Pt.....	17
1.5.3 Desulfuración de DBT con compuestos de Pd.....	19
1.6 Sistemas reductores.....	23
1.6.1. Sistemas reductores utilizando Pd.....	27
1.6.2. Sistemas reductores aplicados al rompimiento del enlace C-S con paladio.....	29
2. Alquilación de aminas.....	30
2.1 Aminación de halogenuros de arilo.....	31
2.1.1 Aminación de halogenuros de arilo por paladio (Reacciones tipo Buchwald-Hartwig).....	32
2.2 Aminación reductiva.....	34
2.3 Alquilación de aminas con alcoholes.....	36

2.3.1 Alquilación utilizando metales de transición.....	37
2.3.1.1 Formación de enlaces C-N por nanopartículas	
de paladio.....	42
Capítulo II. OBJETIVO.....	45
Capítulo III. HIPÓTESIS.....	47
Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1 Desulfuración de dibenzotiofenos (DBT) con	
compuestos de paladio.....	50
4.1.1 Reactividad de las nanopartículas de paladio en las	
reacciones de desulfuración con el sistema metanol/H₂...	51
4.1.1.1 Efecto de la presión y uso de diferentes agentes	
estabilizadores.....	52
4.1.2. Reactividad de las nanopartículas de paladio en las	
reacciones de desulfuración con el sistema	
isopropanol/H₂. Efecto de la presión y de diferentes	
agentes estabilizadores.....	56
4.1.2.1 Efecto de la temperatura	58
4.1.3 Comparación entre los sistemas con la mezcla	
alcohol/H₂.....	59
4.1.4 Destino final del azufre durante los experimentos	
de desulfuración de DBT.....	61
4.1.3 Reacciones de desulfuración de DBT en el sistema	
Pd/Al₂O₃.....	63
4.1.3.1 Reacciones de desulfuración con diferentes	
alúminas	
4.1.3.2 Reacción de desulfuración utilizando alúmina	
neutra usando diferentes agentes estabilizadores.....	64

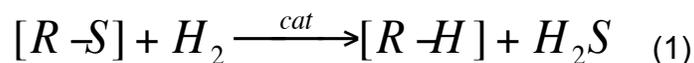
4.1.4 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema Et₂SiH/H₂O.....	66
4.1.4.1 Combinación de sistemas de Et₃SiH/H₂O con sistemas anteriores.....	68
4.1.4.2 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema Et₃SiH/H₂O y mallas moleculares.....	70
4.1.5 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema NaBH₄/MeOH.....	73
4.1.6 Desulfuración de DBT utilizando MgH₂.....	75
4.2 Alquilación de aminas con nanopartículas de paladio.....	77
4.2.1 Reacciones de alquilación de aminas con el sistema MeOH/H₂.....	77
4.2.2 Reacciones de alquilación utilizando diferentes precursores catalíticos.....	79
4.2.3 Reacciones de alquilación variando las presiones utilizadas en el sistema MeOH/H₂.....	80
4.2.4 Reacciones de alquilación de aminas con diferentes alcoholes.....	81
4.2.5 Reacción de alquilación de aminas en condiciones catalíticas utilizando diferentes alcoholes y aminas	83
4.2.6 Propuestas mecanísticas para la reacción de alquilación.....	86
Capítulo V. Conclusiones.....	90

Capítulo VI. Procedimiento Experimental.....	93
6.1 Metodología e Instrumentación.....	94
6.2 Precursores de nanopartículas.....	94
6.3 Experimentos de desulfuración con el sistemas alcohol/H₂.....	95
6.4 Experimentos de desulfuración con el sistema Pd/Al₂O₃/MeOH/H₂.....	95
6.5 Experimentos de desulfuración con el sistema SiHEt₃/H₂O.....	96
6.6 Experimentos de desulfuración con el sistema NaBH₄/MeOH.....	96
6.7 Experimentos de desulfuración con el sistema MgH₂.....	96
6.8 Alquilación de hexadecilamina y ciclohexilamina.....	96
Capítulo VII. ANEXO.....	98
Capítulo VIII. REFERENCIAS.....	108

INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos azufrados en combustibles es indeseable dado que su combustión resulta en la formación de óxidos de azufre, los cuales al ser lanzados a la atmósfera causan lluvia ácida^{1c}. Lo anterior ha provocado que en regulaciones ambientales, el contenido de azufre en combustibles se haya vuelto más estricto durante los últimos años (se espera disminuir a 10 ppm el contenido de azufre en gasolinas para 2010)^{1e}. Como consecuencia de este esfuerzo se ha buscado la mejora en la eficiencia de los catalizadores usados para el proceso industrial de hidrodesulfuración (HDS).

En las refinerías, el azufre es removido del petróleo mediante una reacción de HDS, en la cual el azufre interacciona con el hidrógeno sobre catalizadores sólidos bajo condiciones severas de temperatura y presión^{1a,b,c}. La forma genérica de la transformación se presenta en la ecuación (1).



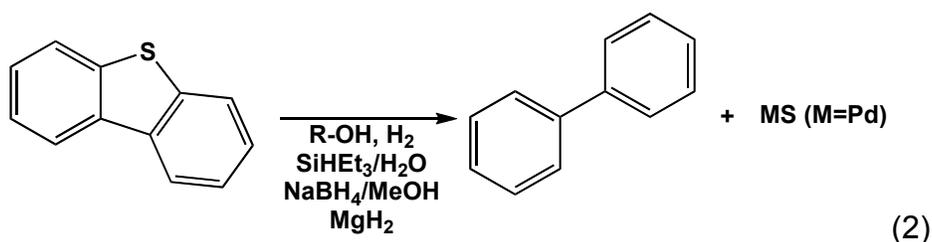
Comercialmente se utilizan sulfuros de cobalto y molibdeno dopados con níquel para llevar a cabo esta reacción. Sin embargo con el uso de centros metálicos como el paladio y el platino se han obtenido actividades similares o mejores que con los catalizadores comerciales.

En las últimas décadas, las nanopartículas metálicas se han convertido en una alternativa importante para la catálisis heterogénea debido a la variedad de reacciones en las cuales pueden ser usadas^{3b}.

Nuestro grupo de trabajo ha reportado el uso de nanopartículas de paladio en reacciones de desulfuración de dibenzotiofeno (DBT) obteniendo altos rendimientos cuando se emplea MeMgBr^{4b}.

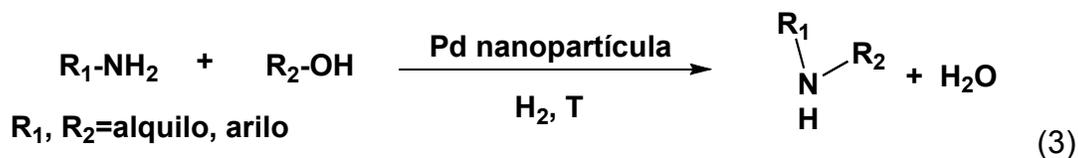
El presente trabajo de tesis buscó explorar la reactividad de nanopartículas de paladio en reacciones de desulfuración de DBT utilizando diversos agentes reductores; con el objeto de promover la ruptura del enlace C-S y la formación del hidrocarburo correspondiente, por ejemplo, bifenilo en el caso de dibenzotiofeno.

Los sistemas utilizados se presentan en la ecuación (2).

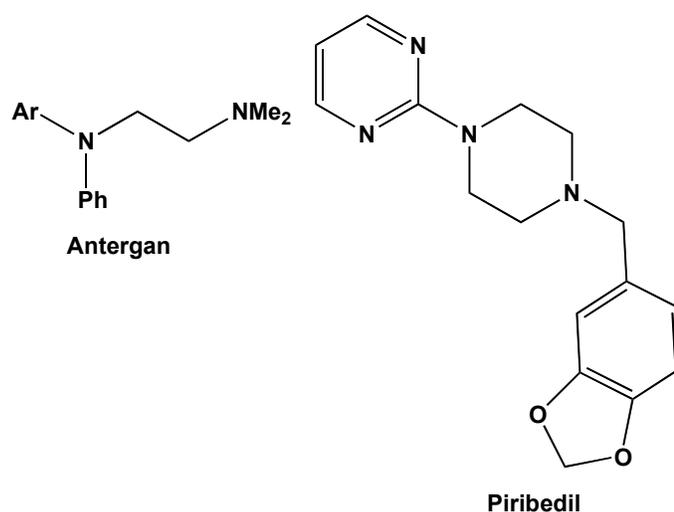


Un segundo enfoque de este trabajo fue la exploración de la reactividad de las nanopartículas de paladio en las reacciones de alquilación de aminas usando alcoholes como agentes alquilantes. La alquilación de aminas es una transformación fundamental en química orgánica pues es de particular interés en la industria farmacéutica⁵.

La alquilación de aminas con alcoholes se ha desarrollado recientemente, principalmente porque es un método que presenta un enfoque más ambiental pues las materias primas son menos tóxicas que las utilizadas en el método tradicional y el único subproducto es agua. Además la polialquilación se ve disminuida y los productos de monoalquilación pueden ser obtenidos con mayor selectividad. En este trabajo se utilizó el sistema que se presenta en la ecuación 3.



Hay una gran variedad de medicamentos que contienen grupos amino, un ejemplo de esto son los agentes antiinflamatorios los cuales se presentan en el esquema 1.1. Por ejemplo, el Antergan fue el primer antihistamínico que fue vendido y su estructura se utilizó para el desarrollo de las nuevas generaciones de antihistamínicos. Estos medicamentos son producto de la reacción entre la dimetilamina con el alcohol correspondiente.

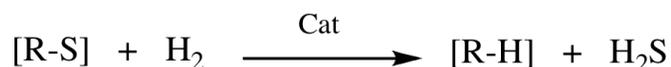


Esquema 1.1 Antihistamínicos obtenidos como producto de la reacción de alquilación de aminas.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Hidrodesulfurización^{1a} (HDS)

Como antes se mencionó el proceso industrial para realizar la remoción de azufre del crudo de petróleo en refinerías es conocido como hidrodesulfurización catalítica (HDS), en el cual el compuesto azufrado interacciona con hidrógeno gas sobre catalizadores sólidos bajo condiciones severas de temperatura (300-450°C) y presión ($P > 200$ atm), para producir H_2S y el hidrocarburo correspondiente (esquema 1.1.1).



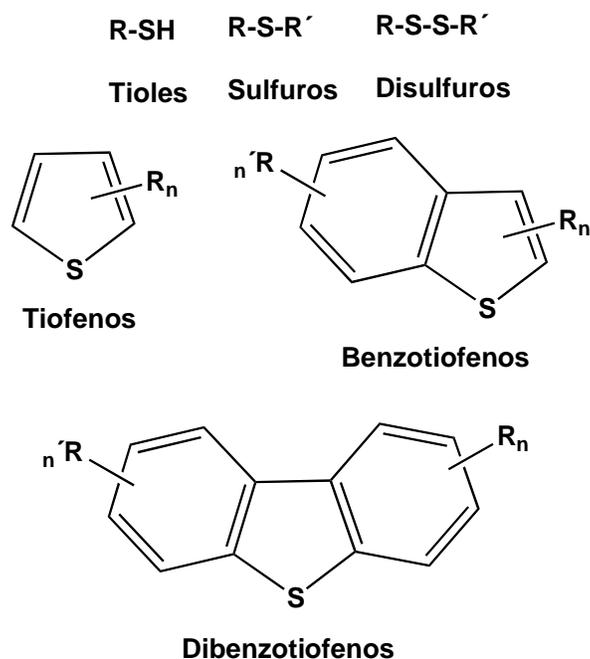
Esquema 1.1.1. Reacción general de HDS.

El proceso de HDS es un paso prioritario durante el hidrotratamiento del petróleo, en particular para pasos subsecuentes de refinación, los cuales son llevados a cabo empleando catalizadores de metales nobles que pueden ser envenenados por compuestos organoazufrados.

1.2 Compuestos organoazufrados en el petróleo^{1b}

El petróleo es una mezcla sumamente compleja predominantemente de hidrocarburos pero contiene una cantidad considerable de heteroátomos, principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (como vanadio y níquel).

Los compuestos organoazufrados que se pueden encontrar en el petróleo son generalmente clasificados en dos tipos: heterociclos o no heterociclos. El último tipo comprende tioles, sulfuros y disulfuros. Los heterociclos generalmente son tiofenos con uno o varios anillos y sus sustituyentes alquilos o arilos¹.

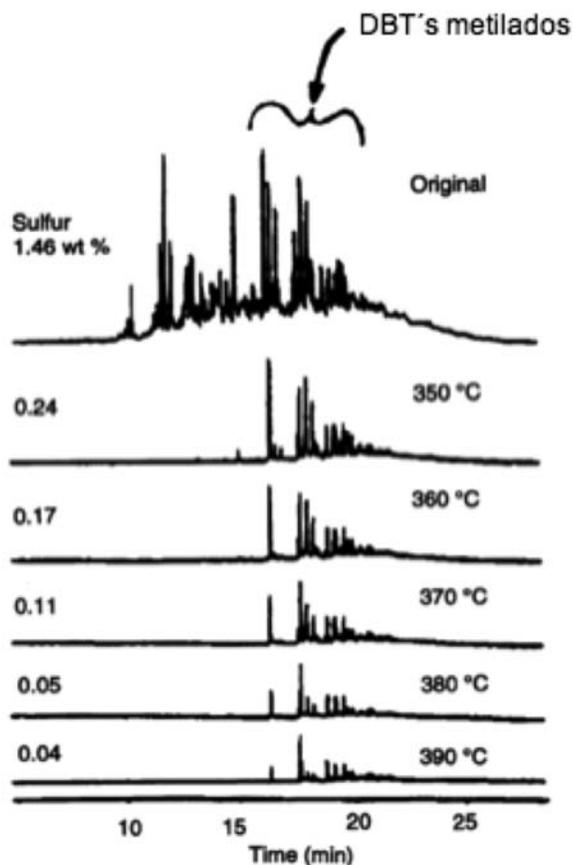


Esquema 1.2.1. Principales compuestos organoazufrados constituyentes del petróleo y destilaciones (R_n y R'_n son cadenas cortas de grupos alquílicos).

Bajo condiciones estándares de hidrot ratamiento, una buena proporción de compuestos no heterocíclicos se pueden remover con relativa facilidad, los compuestos heterocíclicos son difíciles de remover ya que son refractarios debido a su carácter aromático.

La mayoría de los residuos organoazufrados en combustibles se encuentran en la forma de dibenzotiofenos y benzotiofenos alquil substituidos como el 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, los cuales son los más difíciles de degradar y son los responsables del alto contenido de azufre que presentan los combustibles derivados del petróleo aún después del proceso de HDS.

Cuando el proceso de HDS es capaz de remover las moléculas derivadas del DBT es conocido como “desulfuración profunda” (Esquema 1.2.2).



Esquema 1.2.2 Cromatograma de petróleo sometido al proceso de HDS a diferentes temperaturas con el catalizador comercial².

En el esquema anterior se muestra 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 ejemplifica el carácter refractario de estos compuestos en el proceso.

1.3 Catalizadores utilizados en HDS^{1a}

Los catalizadores comerciales para HDS son típicamente MoS_2 y WS_2 dopados con Co o Ni soportados sobre alúmina. Otros sulfuros metálicos utilizados son MS_x (M=Ru, Re, Os, Rh e Ir). Estos catalizadores han demostrado tener una alta actividad catalítica para la desulfuración de tiofenos y dibenzotiofenos bajo condiciones de hidrotratamiento.

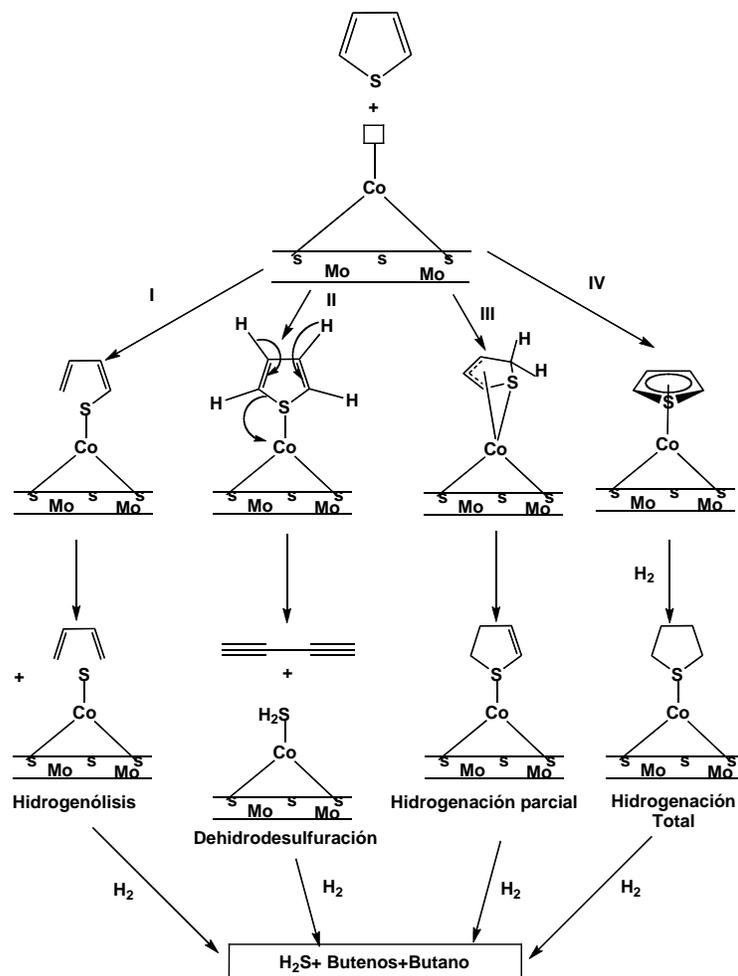
1.3.1 Mecanismos de reacción^{1,3}

El mecanismo de HDS desde el punto de vista heterogéneo es muy complejo, sobre todo porque involucra un número considerable de pasos elementales, predominantemente debido a un equilibrio adsorción/desorción y reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.

Algunos pasos fundamentales que se necesitan tomar en consideración para los mecanismos de reacción son:

- La generación y la naturaleza de los sitios activos.
- La adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie del catalizador.
- La quimisorción del compuesto organozazufrado en los sitios catalíticos.
- La reacción de las moléculas adsorbidas: hidrogenación de enlaces insaturados y la hidrógenólisis del enlace C-S.

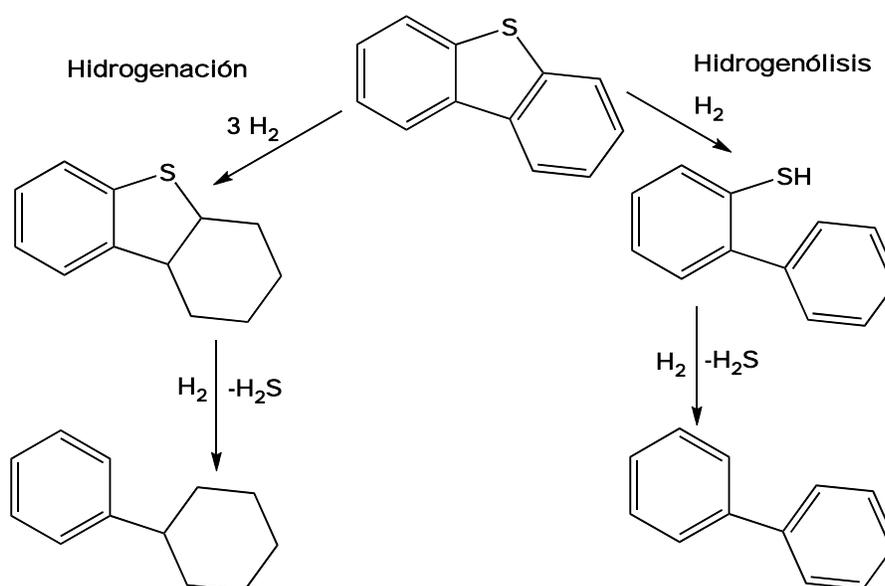
Cuando el compuesto organozazufrado y el hidrógeno son quimisorbidos en la superficie del catalizador, empiezan a interactuar uno con el otro para dar paso al proceso de HDS mediante dos caminos principales. Un camino involucra la hidrogenación de los dobles enlaces C-C y/o la hidrogenólisis del enlace C-S. El esquema 1.3.1.1 resume las reacciones comúnmente involucradas en el proceso de HDS del tiofeno.

Esquema 1.3.1.1 Principales rutas de HDS para el tiofeno^{1a}.

El modelo general se basa en el catalizador industrial Co-Mo-S para explicar los diferentes pasos de los mecanismos involucrados, se asume que el tiofeno forma un enlace con el átomo promotor, en este caso Co.

Una vez que el tiofeno ha sido adsorbido en el sitio activo, el proceso de HDS puede ocurrir por varias vías. Una de las principales vías es la hidrogenólisis del enlace C-S para formar el 1,3 butadieno, una segunda vía es la hidrogenación que forma tetrahidrotiofeno (como producto de hidrogenación total o parcial) y ácido sulfhídrico.

Los dibenzotiofenos se pueden desulfurar por vías similares; ya sea hidrogenólisis que implica como primer paso la ruptura del enlace C-S para formar el derivado tiol, el cual posteriormente puede llevar a cabo una segunda ruptura del enlace C-S para dar origen a bifenilo y H_2S . El otro mecanismo 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 presentan en el esquema 1.3.1.2^{4a}.



Esquema 1.3.1.2 Mecanismos propuestos para la HDS de DBT.

Existe una dependencia entre la actividad y la posición del metal en la tabla periódica, siendo los catalizadores más activos los que se encuentran en la segunda serie de transición (como Ru y Rh) y los de la tercera serie de transición (como Re, Os e Ir).

Esta tendencia puede tener diferentes explicaciones en términos de la longitud del enlace azufre-metal. Dos diferentes modelos pueden ser considerados:

- a) De acuerdo con Topsøe *et. al.*^{1d} la tendencia en las actividades se encuentra muy cercana con la tendencia en las energías de enlace M-S, presentándose las actividades más altas para los sulfuros metálicos menos estables.
- b) En un modelo alternativo Toulhoat *et. al.*^{4c} sugiere que la máxima actividad está relacionada con una longitud de enlace M-S óptima. Lo anterior concuerda con Sabatier^{1a}, el cual propone que las longitudes de enlace M-S muy largas o muy pequeñas son prácticamente inactivas, mientras que longitudes intermedias son activas.

En conclusión, ambos modelos consideran la idea de que la catálisis toma lugar en los sitios de coordinación insaturados. Asumiéndose que la actividad en HDS está directamente relacionada con el número de vacancias presentes en la superficie.

1.4. Modelaje de la reacción de HDS con compuestos organometálicos homogéneos

El proceso de HDS se lleva a cabo utilizando catalizadores heterogéneos pero el seguimiento de los intermediarios formados durante dicho procesos es muy difícil debido a que su estudio está relativamente limitado por las pocas técnicas analíticas disponibles para este fin. Como consecuencia hay un conocimiento modesto limitado acerca de la naturaleza de los sitios activos y mecanismos de ruptura de enlace, lo que dificulta encontrar una mejora en el desarrollo de catalizadores.

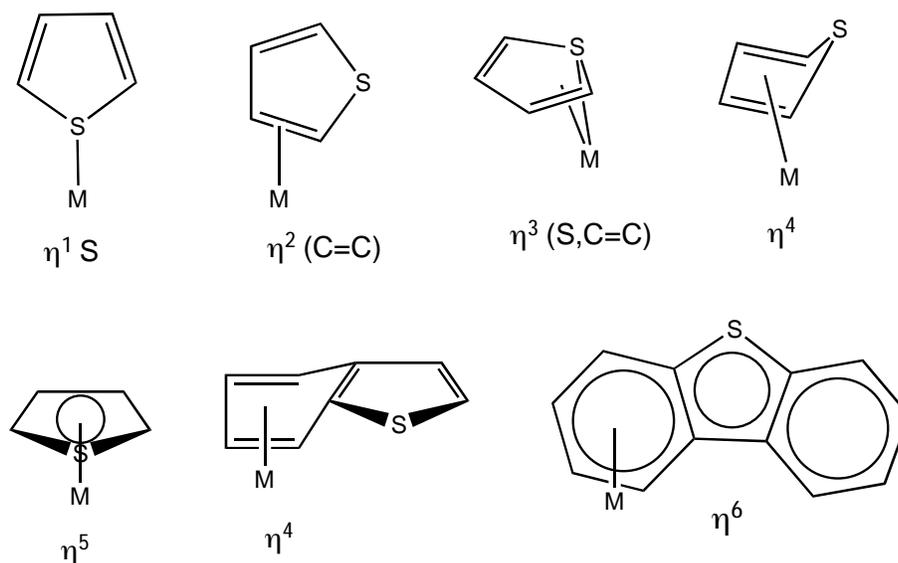
Como alternativa se han utilizado un gran número de complejos organometálicos homogéneos para modelar lo que puede suceder en el proceso industrial, debido a que este tipo de compuestos son fáciles de seguir por medio de técnicas analíticas convencionales; lo

cual facilita el estudio de mecanismos de reacción que pueden ser aplicados directamente al proceso de HDS.

1.4.1 Coordinación de tiofenos a centros metálicos

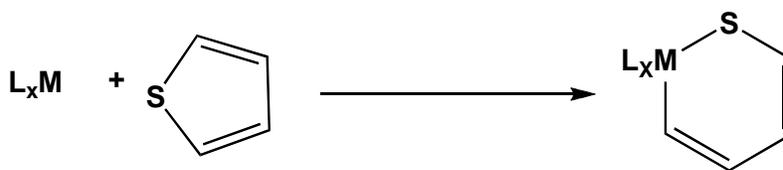
Para un mejor entendimiento del proceso de HDS es importante considerar la forma en que las moléculas son activadas a través de sus interacciones con los centros metálicos. Los tiofenos se enlazan a través de las áreas de mayor densidad electrónica, por ejemplo los dobles enlaces C-C y los pares electrónicos del átomo de azufre.

En el esquema 1.4.1.1 se muestran los principales de tipos de coordinación del tiofeno a los centros metálicos¹.



Esquema 1.4.1.1 Modos de coordinación de tiofenos a centros metálicos^{1a}.

También se conoce que los tiofenos se pueden coordinar a complejos metálicos ricos en electrones que se insertan en el enlace C-S para formar lo que se conoce como metalaciclos (esquema 1.4.1.2)^{6a}.

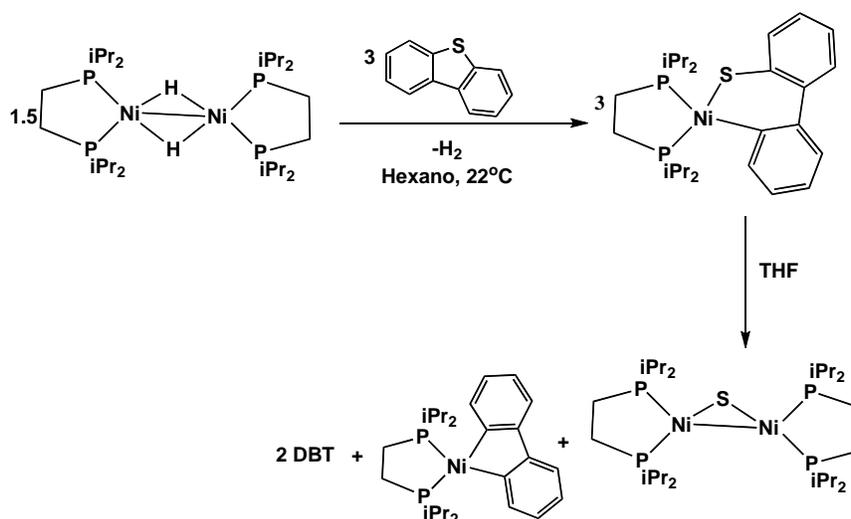


Esquema 1.4.1.2 Inserción de complejos metálicos en el enlace C-S.

1.5 Desulfuración de DBT con metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt).

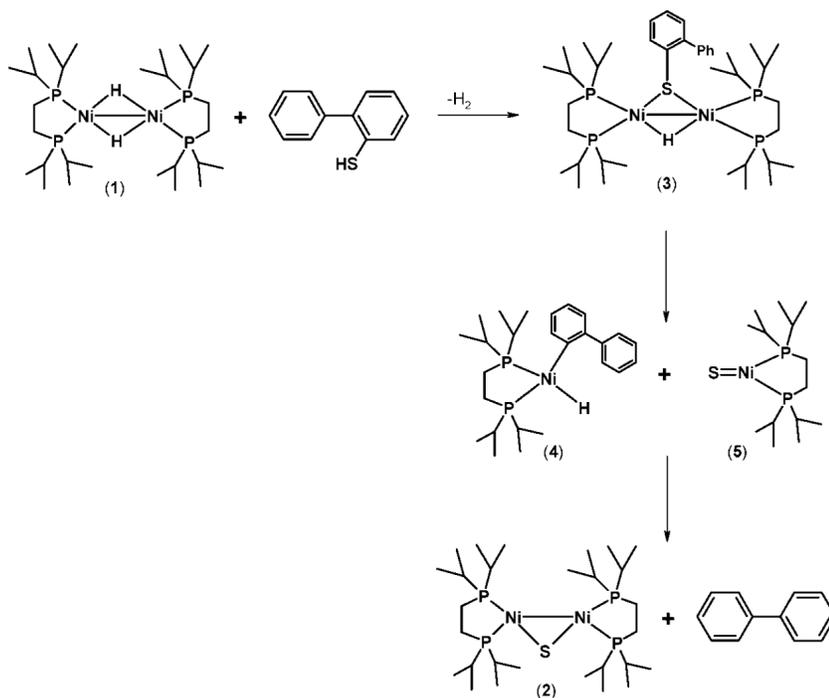
1.5.1 Desulfuración de DBT con níquel

El grupo de Jones^{8a} ha reportado el uso del dímero de Ni (I) [(dippe)NiH]₂ en reacciones de desulfuración, se propone que la reacción ocurre bajo condiciones poco severas liberándose hidrógeno y dando paso a la formación del fragmento de 14 e⁻ [(dippe)Ni(0)] que se inserta rápidamente en el enlace C-S para dar paso a la formación del metalaciclo correspondiente.

Esquema 1.5.1.1 Formación del metalaciclo con el dímero de Ni (I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂.

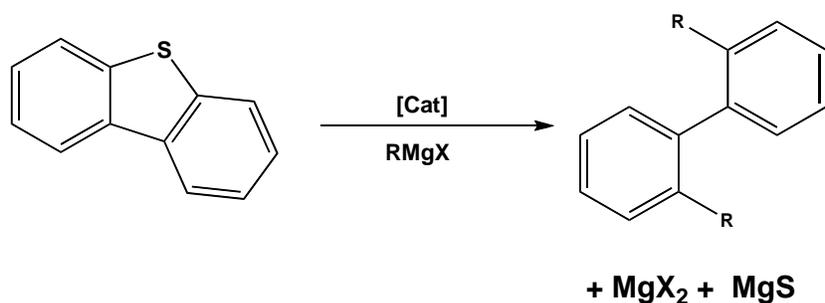
Recientemente, nuestro grupo de trabajo^{4a}, reportó la reacción de desulfuración de DBT con el dímero de níquel (I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂ usando como substrato modelo el bifenil-2-tiol con la

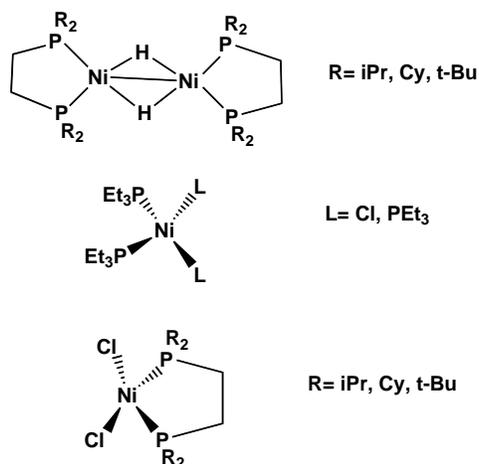
finalidad de explorar el paso clave de la extrusión de azufre durante la reacción.



Esquema 1.5.1.2 Intermediarios formados durante la HDS de bifenil-2-tiol.

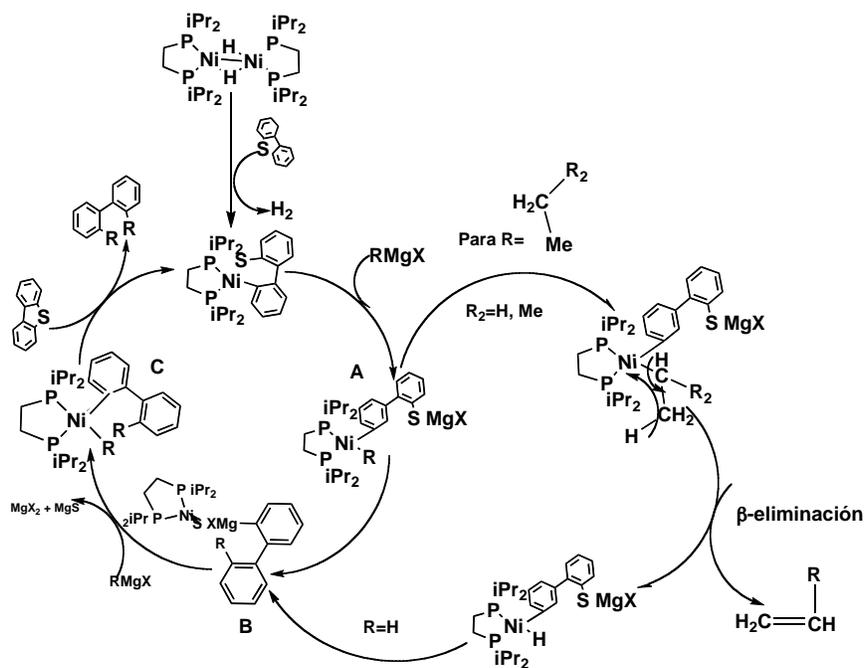
Aunado a lo anterior, el grupo de trabajo⁹ ha reportado el uso de compuestos de níquel con fosfinas (esquema 1.5.1.3) que en presencia de compuestos de Grignard promueven la desulfuración de dibenztiofenos y sus análogos metilados más impedidos en condiciones catalíticas y rendimientos mayores al 90% en condiciones catalíticas (1-0.1 mol% de catalizador).





Esquema 1.5.1.3 Precursores catalíticos de Ni usados en la desulfuración de DBT en presencia de reactivos de Grignard.

La propuesta mecanística para este tipo de reacciones se muestra en el esquema 1.5.1.4.

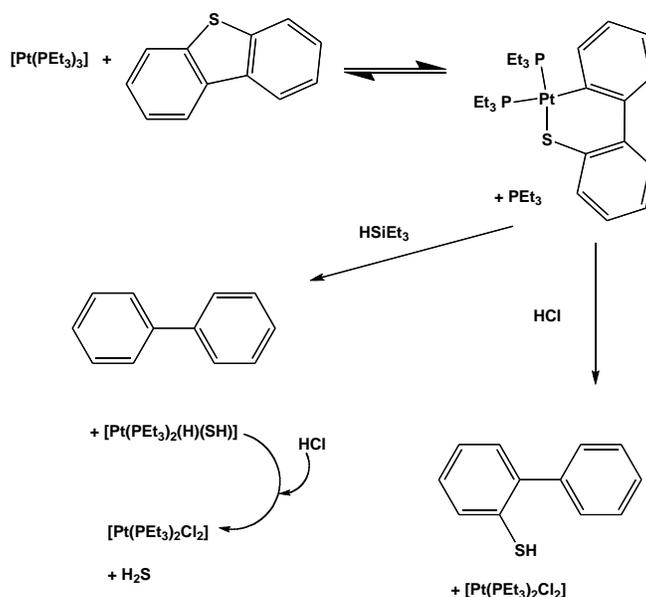


Esquema 1.5.1.4 Mecanismo propuesto para la desulfuración de DBT.

1.5.2 Desulfuración de DBT con compuestos de Pt.

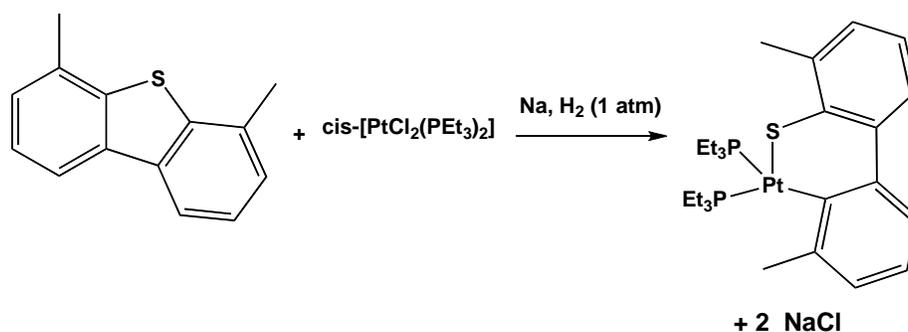
La desulfuración con compuestos de platino ha sido reportada por el grupo de trabajo⁹ utilizando reactivos de Grignard en condiciones catalíticas (1 mol%) con rendimientos entre 20-75%, los cuales son menores en comparación con los compuestos de Ni bajo las mismas condiciones de reacción. Lo anterior es debido a que el enlace M-C es el más fuerte de la triada. Sin embargo, el platino ha sido utilizado para modelar intermediarios del proceso de HDS, dado que provee una mayor estabilidad que con Ni.

El grupo de García y Maitlis¹⁰ reportaron que fragmentos de 14 e⁻ del tipo [PtL_n] (L=PEt₃, PMe₃, L₂= Ph₂PCH₂CH₂PPh₂, dppe) se insertan en el enlace C-S de T, BT y DBT (así como los análogos metilados más impedidos) para formar el metalaciclo correspondiente (esquema 1.5.2.1).



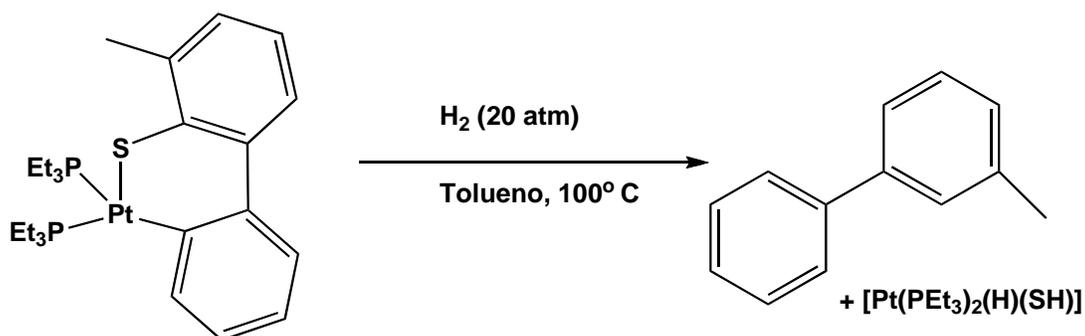
Esquema 1.5.2.1 Reacción de formación del tiametalaciclo con platino.

Así mismo reportaron que en presencia de un exceso de HSiEt_3 (una fuente de hidruros) ocurre el rompimiento del enlace Pt-C y C-S dando paso a la formación de bifenilo y el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{SH})]$. La reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ ¹¹ con los sistemas más impedidos como el 4,6-DMDBT ha sido reportada por algunos autores utilizando sodio bajo atmósfera de hidrógeno a baja presión.



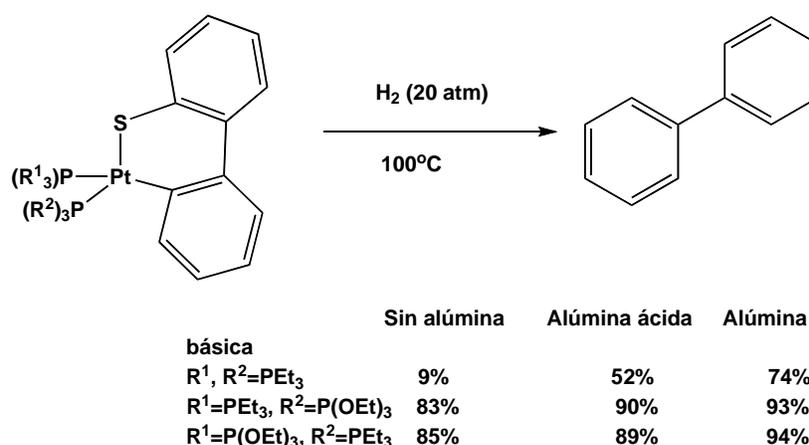
Esquema 1.5.2.2 Formación del tiaplatinaciclo del 4,6-DMDBT.

Por otro lado, al utilizar fosfinas del tipo PMe_3 y dppe se puede llevar a cabo la completa hidrodesulfurización de DBT y 4,6-DMDBT para formar bifenilo y 3-metil-bifenilo bajo 20 atm de H_2 y 100°C , en presencia de alúmina lavada previamente con ácido.



Esquema 1.5.2.3 Obtención de 3-metilbifenilo con compuestos de platino.

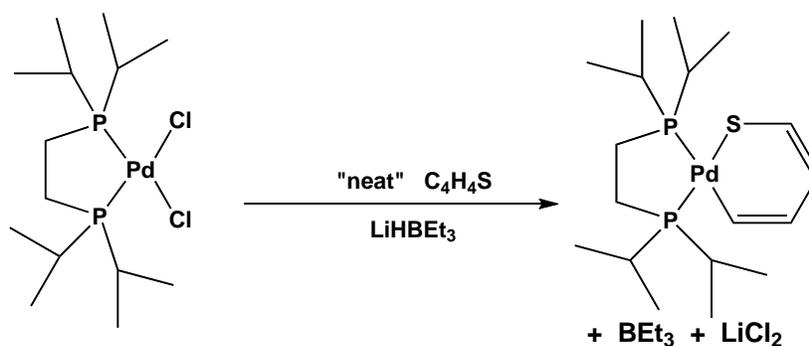
El grupo de trabajo ha reportado que algunos tiaplatinaciclos¹² derivados de DBT pueden llevar a cabo la reacción de HDS en presencia de H₂ (g). En estos experimentos, se demostró que la presencia de alúmina mejora sustancialmente la reacción de HDS de este tipo de compuestos. En estos experimentos se 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. Esta reactividad se muestra en el esquema 1.5.2.4.



Esquema 1.5.2.4 HDS de DBT utilizando compuestos de platino y alúmina.

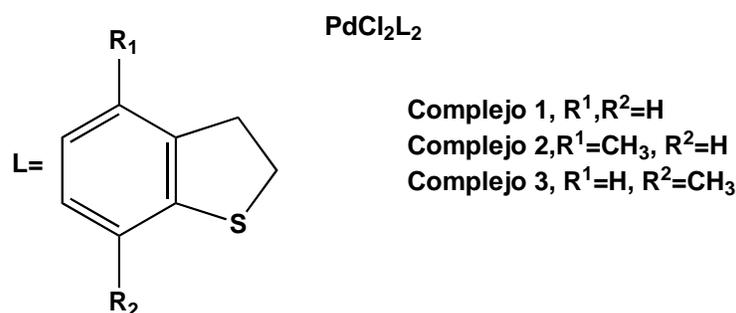
1.5.3 Desulfuración de DBT con compuestos de Pd.

El grupo de Jones⁷ reportó la síntesis del metalacido de tiofeno con Pd utilizando el complejo [Pd(dippe)(μ-H)₂] como precursor, este precursor fue sintetizado vía la adición de LiHBEt₃ a una mezcla de [Pd(dippe)Cl₂] en THF. Sin embargo, su aislamiento no fue exitoso debido a que descompone cuando el disolvente es removido y secado a vacío. La formación del metalacido sólo se logró agregando *in situ* el tiofeno como se ilustra en el esquema 1.5.3.1, el cual es estable a -30°C y pierde el tiofeno a temperatura ambiente.



Esquema 1.5.3.1 Formación del metalacido de Pd con tiofeno.

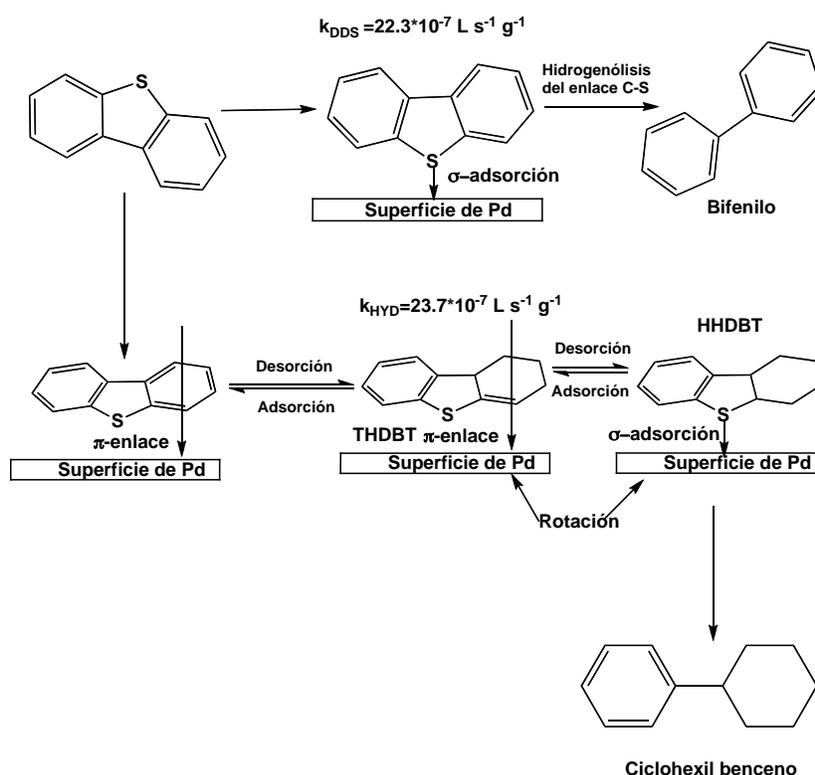
Existen poco reportes de desulfuración de DBT utilizando compuestos de paladio, pues este metal favorece en mayor proporción la hidrogenación del sistema. Un ejemplo de lo anterior fue reportado por el grupo de Clark¹³ en el cual realizó la síntesis de compuestos trans-Diclorobis(2,4-dihidro-4 y 7-metilbenzotiofeno) paladio (II), encontrando que estos compuestos son inestables en atmósfera de hidrógeno promoviendo la liberación dihidrodibenzotiofenos y formando Pd(0), lo anterior también ocurre en presencia de un donador de hidrógenos.



Esquema 1.5.3.2 Complejos resultados de la reacción entre 2,3-dihidro-4 y 7-metilbenzotiofeno con cloruro de paladio (II).

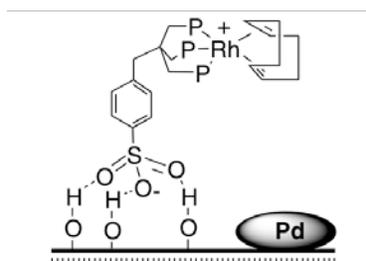
Aunado a lo anterior, el grupo de Centeno¹⁴ ha reportado la reactividad de DBT sobre Pd/ γ -Al₂O₃ encontrando que el Pd presenta una alta selectividad hacia la hidrogenación del DBT;

sin embargo, la activación con ácido sulfhídrico y la adición de naftaleno decrece la selectividad hacia la hidrogenación. El mecanismo que se propone incluye la inicial saturación de uno de los anillos aromáticos del DBT por una continua rotación de la molécula sobre la superficie metálica para posteriormente poder llevar a cabo la extrusión de azufre de la molécula.



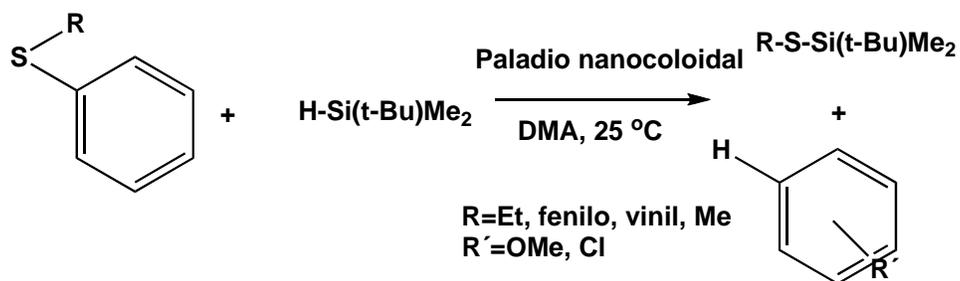
Esquema 1.5.3.3 Mecanismo propuesto para la conversión de DBT sobre Pd. Se exponen constantes de velocidad específicas para la ruta de hidrogenación (k_{HYD} por sus siglas en inglés) y la ruta de desulfuración (k_{DDS}).

En las últimas décadas, las nanopartículas metálicas se han considerado como una alternativa importante para la catálisis heterogénea dada la variedad de reacciones en las cuales pueden ser usadas^{3b}. Intentos realizados con la finalidad de realizar combinaciones de nanopartículas dispersadas y catálisis molecular han sido reportados por el grupo de Bianchini¹⁵, el cual ha encontrado que el uso de los complejos $\text{Rh}(\text{COD})(\text{sulphos})/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ($\text{Rh}^1\text{-Pd}^0/\text{SiO}_2$) en reacciones de hidrogenación de benzotiofenos muestran una alta actividad. Por ejemplo, en experimentos realizados bajo 30 bar de H_2 en octano a 170°C se observa la formación de dihidrobenzotiofeno con $\text{TOF}=20$ (correspondiendo con la actividad de los catalizadores de Pd a esta temperatura) lo que permite inferir que el BT es preferentemente adsorbido por las partículas de paladio más que por el átomo de rodio.



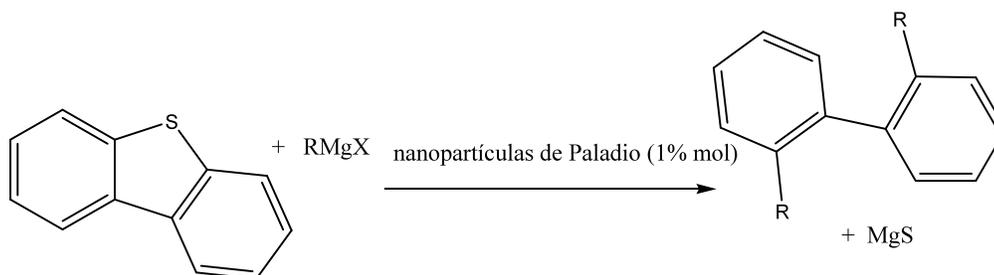
Esquema 1.5.3.4 Catalizador ($\text{Rh}^1\text{-Pd}^0/\text{SiO}_2$) utilizado en la hidrogenación de BT.

Recientemente Schlaf¹⁶ *et. al.* ha mostrado que las nanopartículas de paladio producidas por la reducción de sales de paladio como PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{dba})_3$ y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ son capaces de partir el enlace C-S de tioéteres aromáticas en presencia de silanos. La reacción produce tiosilanos y siltianos en DMA:



Esquema 1.5.3.5. Formación de sililtianos con nanopartículas de paladio.

Así mismo, García *et. al.*^{4b} recientemente reportaron el uso de nanopartículas de paladio que permiten la desulfuración de DBT y sus análogos metilados más impedidos como 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT. En este estudio se reporta que la reducción térmica de complejos metilados de paladio con ligantes fosfina anteriores forman nanopartículas de paladio y al utilizar agentes estabilizadores en las reacciones de desulfuración las conversiones aumentan hasta en un 90%.



Esquema 1.5.3.6 Desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio.

1.6 Sistemas reductores^{17,18}

Las reducciones en química orgánica son sintéticamente importantes tanto en el laboratorio como en la industria. La reducción de grupos funcionales se puede clasificar como: (i) adición de hidrógeno a grupos insaturados, por ejemplo la reducción de cetonas a alcoholes; (ii)

adición de hidrógeno a través de enlaces simples para promover el rompimiento de grupos funcionales (hidrogenólisis).

En comparación con la reducción catalítica usando hidrógeno molecular, la reducción por transferencia con donadores de hidrógeno tiene grandes ventajas pues este puede comportarse como protón, átomo o hidruro en presencia de un metal. Por ejemplo, el ácido clorhídrico gaseoso disuelto en agua transfiere un hidrógeno como protón al agua, la reacción de reducción de un grupo carbonilo con tetrahidroaluminato de litio involucra la adición de hidruros.

Hay una gran variedad de agentes donadores de hidrógeno, algunos son : el ácido fórmico y formatos, ácido fosfónico, ácido fosfórico, fosfitos, hidracinas, hidruros de boro, de aluminio, de silicio, de estaño, alcoholes, aminas e hidrocarburos. Una ventaja adicional de estos agentes es que se tiene una ganancia energética con sus productos de descomposición, pues estos tienen entalpías de formación muy negativas. Por ejemplo, el dióxido de carbono formado del ácido fórmico y N_2 de la hidrazina proveen la fuerza directriz de las reacciones al utilizarse como donadores de hidrógeno.

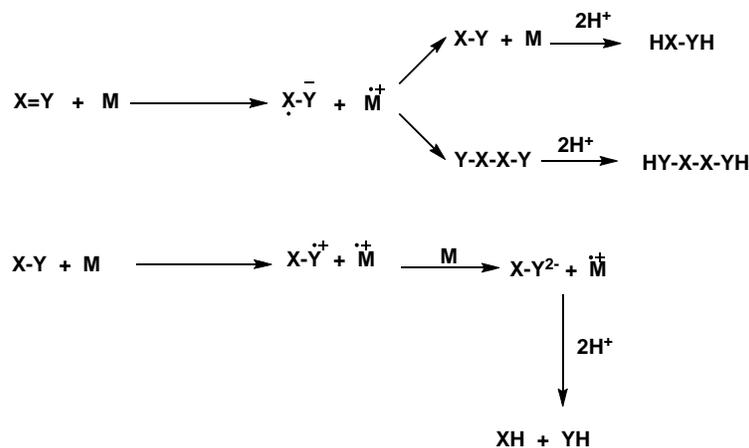
Existen diferentes tipos de reacciones de transferencia de hidrogeno con la finalidad de reducir diferentes sustratos, en especial del tipo orgánico.

(a) Adición de electrones seguida por protones (transferencia de electrones)

Este tipo de hidrogenaciones puede llevarse a cabo a través de la transferencia de electrones de un sustrato como un metal o a través de la electrólisis^{18b}.

La reducción con este tipo de sistemas se presenta en el esquema 1.6.1, donde M representa a un metal o una sal metálica con un adecuado estado de oxidación, $X=Y$ y $X-Y$ representa moléculas con enlace simple o doble. El disolvente puede proveer de protones

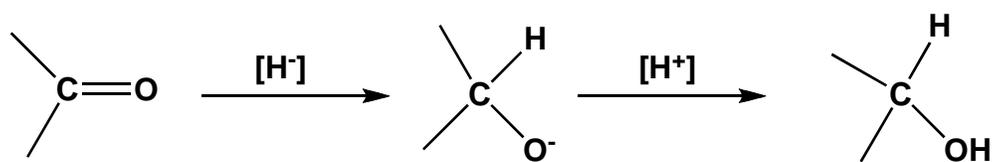
necesarios o se pueden añadir. Los metales más frecuentemente utilizados son Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Sn, Fe y Ni.



Esquema 1.6.1 Reducción de substratos orgánicos utilizando transferencia de electrones.

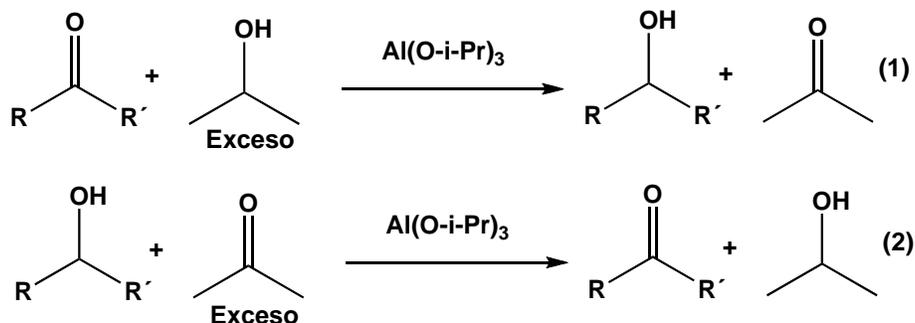
(b) Reducción por transferencia de hidruros

Una reacción típica de transferencia de hidruros se presentan en el esquema 1.6.2, se muestra que la reducción total del grupo carbonilo al alcohol. El ion hidruro se deriva de un agente de hidruros como el tetrahidroaluminato de litio o de un donador de hidruros como un alcohol o una amina. Los hidruros de aluminio $[(\text{AlH}_3)]$ o $(\text{AlH}_3)_x$ o borohidruros de sodio son los agentes que frecuentemente se utilizan como agentes de transferencia; sin embargo, también son utilizados silanos y estañatos con estos fines. El tetrahidroaluminato de sodio es el agente de transferencia más poderoso, pero su selectividad es baja; en cambio el borohidruro de sodio es menos poderoso, pero más selectivo.



Esquema 1.6.2 Ejemplo de una reacción de reducción por transferencia de hidruros.

Los alcoholes primarios y secundarios también son excelentes agentes donadores de hidruros^{18c}, por ejemplo las reacciones en que 1 mol de hidrógeno es transferido de un alcohol a una cetona se conoce desde 1925. En la versión original se usó isopropóxido de aluminio para promover la transferencia de hidrógeno del isopropanol a la cetona, este tipo de reducciones se conocen como tipo Meerwein-Ponndorf-Verlay (MPV) (1). Pero posteriormente se descubrió que la reacción ocurre en forma opuesta conocida como tipo Oppenauer (2).

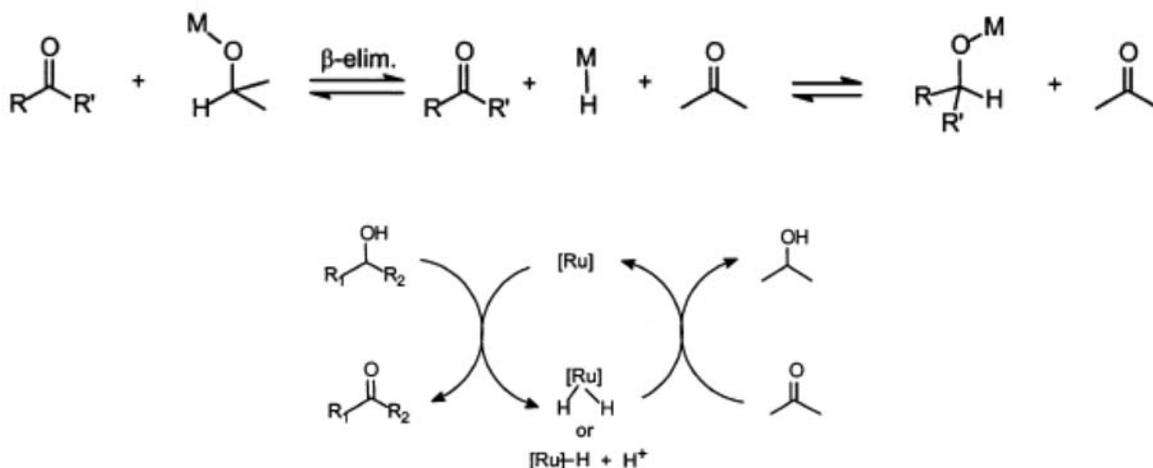


Esquema 1.6.3 Reducción de cetonas utilizando un alcohol como agente de transferencia.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno involucran reacciones de equilibrio que se pueden manipular agregando o un exceso de alcohol o cetona.

Hoy en día, se utilizan metales de transición para este tipo de reacciones, con los que se cree que involucran la formación de un intermediario tipo hidruro metálico. El primer ejemplo de este tipo de mecanismo fue hecho por Henbest en 1960 utilizando un complejo de iridio

en DMSO, otros ejemplos de catalizadores son los complejos de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ¹⁹ que han sido reportados como los catalizadores más activos para este tipo de reacciones.



Esquema 1.6.4 Mecanismo para la transferencia de hidrógeno utilizando metales de transición para la reducción de cetonas¹⁹.

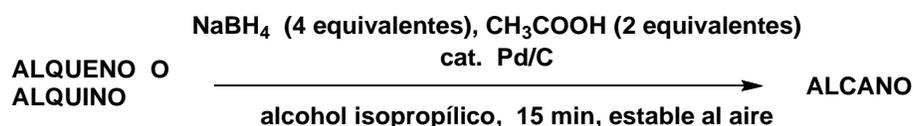
1.6.1. Sistemas reductores utilizando Pd

Se conoce que el paladio y platino²⁰ catalizan la reacción de hidrólisis del borohidruro de sodio en la superficie del metal para producir hidrógeno (g) y un compuesto borato del cual también se puede producir hidrógeno. La reacción de generación de hidrógeno se presenta en el esquema 1.6.1.1.



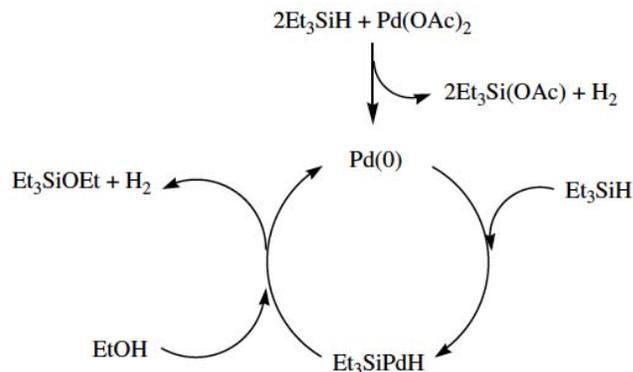
Esquema 1.6.1.1 Reacción entre borohidruro de sodio y metano para la generación de hidrógeno.

Con base en este antecedente, el grupo de Cordes²¹ recientemente reportó la reducción de alquenos y alquinos al correspondiente alcano usando borohidruro de sodio y ácido acético en la presencia de pequeñas cantidades de paladio. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con conversiones del 98% en 15 min utilizando isopropanol.



Esquema 1.6.1.2 Reducción de alquenos y alquinos utilizando borohidruro de sodio y Pd/C.

Otro reporte utilizando agentes de transferencia de hidruros ha sido reportados por el grupo de trabajo de Aghayan²² que reportó un sistema utilizando acetato de paladio (II) con el sistema trietilsilano-alcohol para la reducción de alquenos a temperatura ambiente. Este método involucra un intermediario hidruro metálico, similar a los sistemas utilizados con hidrógeno. Reacciones de hidrosilación no ocurren en este sistema, así mismo la simplicidad del sistema presenta varias ventajas, ya que no se utiliza disolvente lo cual es benéfico para el ambiente.

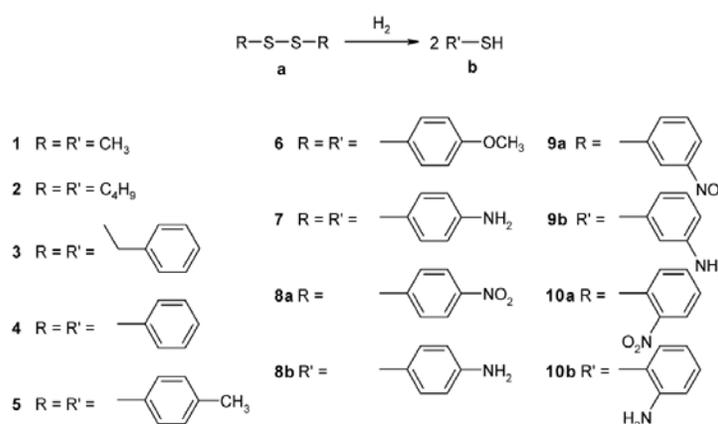


Esquema 1.6.1.3 Mecanismo propuesto para el sistema trietil-silano-alcohol para la reducción de alquenos con complejos de Pd(II).

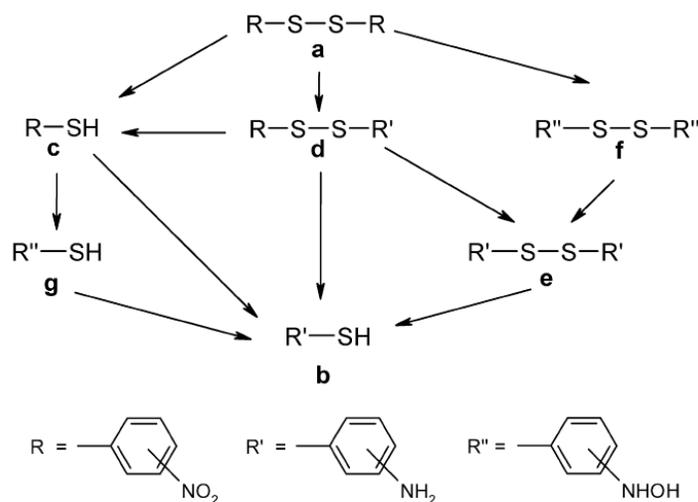
1.6.2 Sistemas reductores aplicados al rompimiento del enlace C-S con paladio

La mayoría de los procesos que involucran hidrógeno o agentes de transferencia de hidruros con Pd se aplican a reducciones de dobles y triples enlaces, halogenuros de arilo, grupos carbonilo, etc. Existe poca literatura de la aplicación de estos sistemas a enlaces C-S ó S-S ya que generalmente el catalizador es envenenado por este tipo de moléculas, un interesante estudio en este rubro fue reportado por el grupo de Hardacre²³, pues realizó la hidrogenación e hidrogenólisis de moléculas que contienen azufre con catalizadores de Pd (conversiones entre 60-90%). Así mismo los catalizadores usados pudieron ser utilizados durante varios ciclos de reacción sin decrecer en gran medida su actividad.

Además, en el estudio se realizaron experimentos utilizando dinitrodifenilsulfuros con diferentes sustituyentes en *orto*, *meta* y *para*; el mecanismo sigue dos vías principales una a través del rompimiento inicial del enlace S-S o la reducción de los grupos nitro para la posterior reducción de la molécula a su correspondiente aminotiofenol. Sin embargo, la ruta que involucra el rompimiento del enlace S-S es influenciada por la proximidad de los grupos nitro al enlace.



Esquema 1.6.2.1 Substratos utilizados en las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis empleando catalizadores de Pd/C.



Esquema 1.6.2.2 Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de los dinitrodifenilsulfuros.

2. Alquilación de aminas²⁴

El desarrollo de los catalizadores organometálicos ha tenido una gran influencia en la química orgánica en las décadas pasadas. Durante este tiempo, se han tenido avances significativos en la catálisis de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces aril-carbono y aril-heteroátomo, estos avances han permitido protocolos de síntesis más eficientes para muchos compuestos con importancia biológicas, farmacéutica y materiales^{24c}. Uno de los avances más importantes en este campo ha sido el desarrollo de la catálisis de acoplamiento cruzado utilizando paladio (0).

La formación catalítica de enlaces carbono-nitrógeno es de gran interés debido a que un amplio número de moléculas con este tipo de enlace son importantes para la industria de la química fina, por ejemplo, para la producción de disolventes y emulsificantes. Además, existe una variedad de compuestos bio-activos como alcaloides, aminoácidos y nucleótidos, que

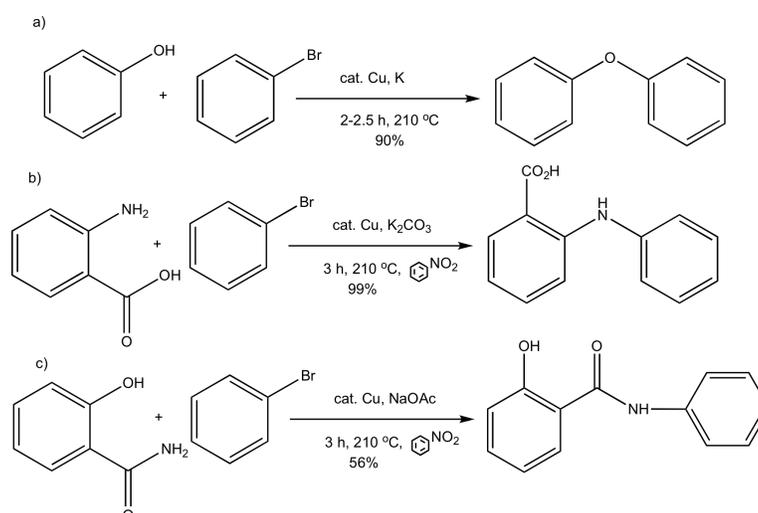
contienen grupos amino, los cuales son utilizados para el desarrollo de nuevos fármacos y agroquímicos. De este modo el desarrollo y mejoramiento de métodos de síntesis de aminas continúa siendo un reto y es un área activa de investigación.

Algunos de los métodos de aminación catalítica conocidos son:

- Aminación de halogenuros de arilo catalizada por paladio.
- Aminación reductiva

2.1 Aminación de halogenuros de arilo.

La definición de acoplamiento cruzado ha sido ampliada para incluir la combinación de halogenuros de arilo, vinilo y pseudohalogenuros con nucleófilos heteroatómicos. Entre las reacciones más conocidas se encuentran las de Ullman y Goldberg²⁵ (1900), en las cuales una amina, amida o alcohol es acoplado con un halogenuro de arilo usando una cantidad estequiométrica o cuantitativa de complejo de cobre con la finalidad de formar un enlace carbono-heteroátomo.

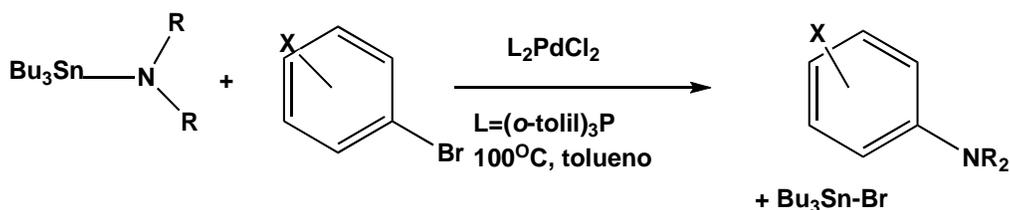


Esquema 2.1.1 Ejemplos de las reacciones de Ullman y Goldberg. (a) Reacción de Ullman (1905), (b) y (c) Reacción de Goldberg (1906).

Cabe destacar el desarrollo de las reacciones de acoplamiento cruzado con un enfoque verde y amigable con el ambiente. Esto incluye el empleo de catalizadores basados en metales de la primera serie de transición, así como el uso de agua o líquidos iónicos como disolventes.

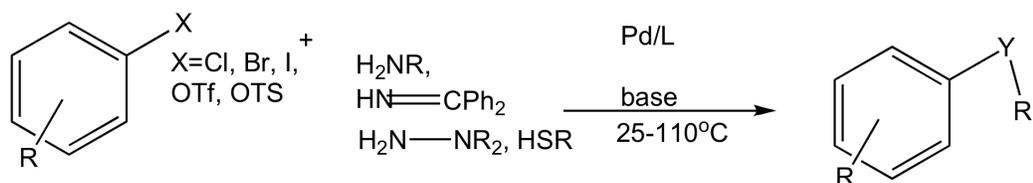
2.1.1 Aminación de halogenuros de arilo por paladio (Reacciones tipo Buchwald-Hartwig).

Los primeros estudios modernos de la química de acoplamiento catalizada por paladio para formar aminas fueron presentados por Kosugi, Kameyama y Migita en 1983²⁶. La reacción consiste en un acoplamiento cruzado entre bromobenceno con N,N-dietilaminotributil estaño para preparar N,N-dietilaminobenceno utilizando paladio en cantidades catalíticas. La desventaja de este método es el uso de aminoestannatos, los cuales son tóxicos e inestables (Esquema 2.1.1.1).



Esquema 2.1.1.1 Reacción de acoplamiento realizada por Kosugi y Migita (1983)

En 1995, Buchwald y Hartwig^{26b} (esquema 2.1.1.2) descubrieron en forma independiente la metodología directa de formar un enlace C-N con halogenuros de arilo y vinilo en presencia de cantidades estequiométricas de una base.



Primera generación de catalizadores: Pd/P(o-tolil)₃

Segunda generación de catalizadores: Pd/fosfinas quelato aromáticas

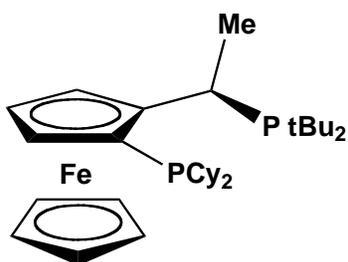
Tercera generación de catalizadores: Pd/alquilfosfinas y carbenos con impedimento estérico.

Cuarta generación de catalizadores: Pd/bifosfinas alquílicas con impedimento estérico.

Esquema 2.1.1.2 Reacción de acoplamiento tipo Buchwald-Hartwig.

En los últimos años, el grupo de Hartwig²⁷ ha desarrollado diferentes generaciones de catalizadores. Los ligantes de la cuarta generación combinan las propiedades quelato de las bifosfinas aromáticas de la segunda generación, así mismo se combinan las propiedades estéricas y donadoras de las alquilfosfinas impedidas de los sistemas de la tercera generación.

El catalizador con mayor reactividad de la generación actual contiene paladio y el ligante “Josiphos” (esquema 2.1.1.3) que poseen un ligante ferrocenil-1-etilo, un grupo di-terbutilfosfino y un grupo dicitclohexilfosfino. Este sistema cataliza tanto el acoplamiento de cloruros y yoduros de arilo con aminas primarias, iminas, como el acoplamiento de tioles con haloarenos para formar enlace C-S.



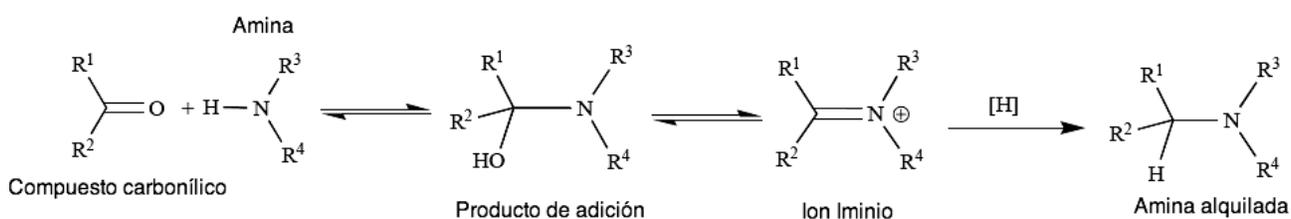
Esquema 2.1.1.3 Ligante tipo Josiphos utilizado en la cuarta generación de catalizadores.

2.2 Aminación reductiva²⁸

La reacción de aldehídos y cetonas con amoníaco o aminas (primarias o secundarias), en presencia de un agente reductor para dar aminas primarias, secundarias o terciarias respectivamente, es conocida como aminación reductiva de compuestos carbonílicos o alquilación reductiva de aminas.

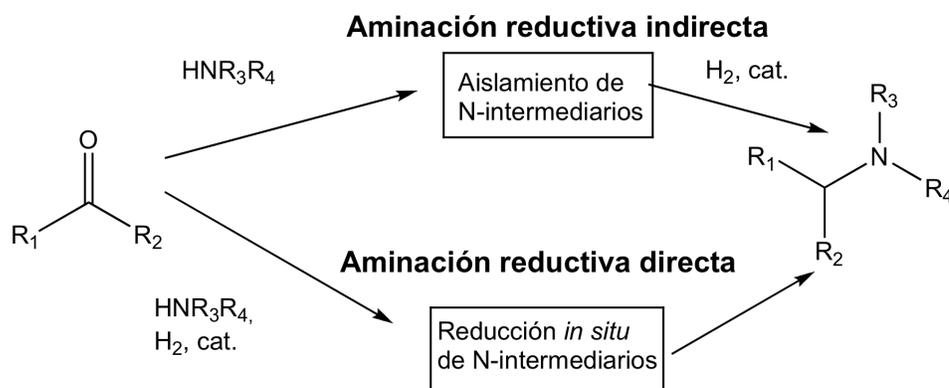
La reacción involucra la formación inicial de un producto de adición (intermediario aminol o amina carbinol), que bajo condiciones de reacción adecuadas se deshidrata para formar una imina. El ion amonio (forma protonada de la imina) que se forma subsecuentemente resulta en la respectiva amina alquilada.

La formación del enlace en la imina procede vía la deshidratación de una sola molécula o entre dos moléculas que contengan grupos amino y carbonilo para dar lugar a la formación de un enlace C=N ya sea intra o intermolecularmente (esquema 2.2.1).



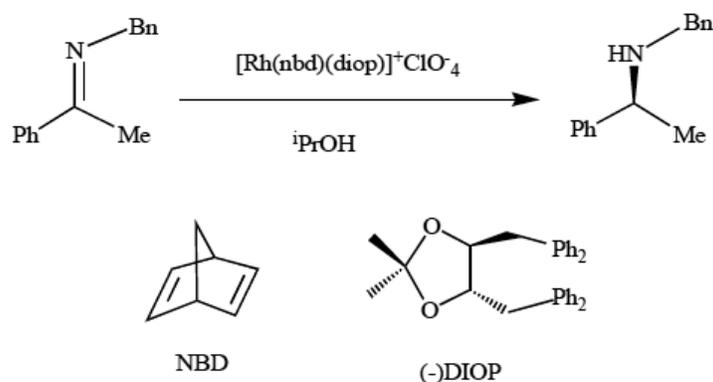
Esquema 2.2.1 Mecanismo general para la reacción de aminación reductiva.

La aminación reductiva es descrita como una reacción directa cuando el compuesto carbonílico y la amina son mezclados con el agente reductor sin la formación de intermediarios como una imina o una sal de iminio. Una reacción indirecta involucra la preformación de un intermediario imina seguida de la reducción en un paso separado.



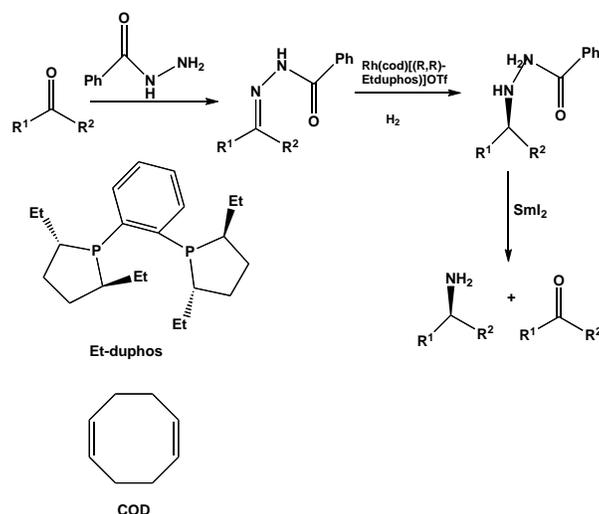
Esquema 2.2.2 Tipos de aminación reductiva.

Con el avance de la química organometálica, complejos de Ru, Ir y Rh se han utilizado para las reacciones de aminación reductiva. Por ejemplo, la hidrogenación asimétrica de iminas usando el complejo quiral $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{diop})]\text{ClO}_4$ en condiciones catalíticas ha sido reportado por el grupo de Scorrano^{28b} (esquema 2.2.3).



Esquema 2.2.3 Hidrogenación asimétrica de iminas por el complejo $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{diop})]\text{ClO}_4$.

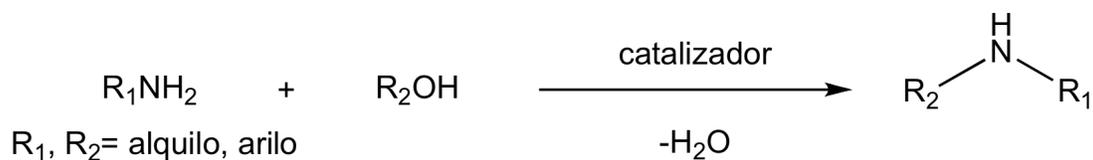
Así mismo, el grupo de Burk^{28c} desarrolló el catalizador Rh(I)-DuPHOS el cual es capaz de catalizar la hidrogenación enantioselectiva de N-acilhidrazonas derivadas de acetofenonas, piruvatos o benzoilhidrazinas.



Esquema 2.2.4 Hidrogenación enantioselectiva por el complejo Rh(I)-DuPHOS.

2.3 Alquilación de aminas con alcoholes

Respecto a otras metodologías sintéticas ha habido menos desarrollo en las reacciones de alquilación catalítica de aminas²⁹ usando alcoholes primarios y secundarios en comparación con la investigación sobre la N-alquilación con halogenuros de arilo y aminaciones reductivas (Esquema 2.3.1).



Esquema 2.3.1 N-alquilación catalítica de aminas con alcoholes

Estas reacciones consisten en la deshidrogenación inicial de un alcohol, seguida de la formación de una imina para dar paso a una seguida reducción con hidrógeno inicialmente formado.

Las ventajas de este método son la disponibilidad de alcoholes y la alta eficiencia atómica, así mismo, no hay formación de sales y el único subproducto es agua.

La metilación de aminas alifáticas de cadena corta con metanol empleando este método es incluso llevada a cabo a nivel industrial^{29b}, por lo cual esta área representa un reto, en especial en el desarrollo de catalizadores más activos que trabajen bajo condiciones más suaves y permitan un uso más amplio de sustratos.

Los principales puntos de demanda para la N-alquilación de aminas con alcoholes son:

- 1) Tener una alta actividad para la deshidrogenación de alcoholes a cetonas y la hidrogenación de las iminas resultantes a aminas vía un proceso de transferencia de hidrógeno.
- 2) Baja sensibilidad al agua y grupos funcionales presentes en el sustrato.
- 3) Desde el punto de vista ambiental, debe evitarse el uso de una base para la activación del catalizador.

2.3.1 Alquilación utilizando metales de transición.

Hasta ahora los catalizadores heterogéneos son usados para la alquilación de aminas a alta temperatura y presión. Por ejemplo, las alquilaciones de aminas arílicas son llevadas a cabo por Ni-Raney o catalizadores soportados en alúmina, silica, etc. a temperaturas mayores a los 200°C.

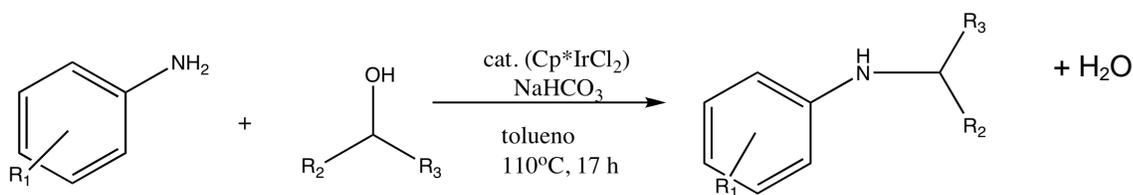
El primer catalizador homogéneo fue introducido en 1981 por Grigg³⁰ *et. al.* y Watanabe^{5a} *et.*

al, quienes realizaron este estudio con complejos del tipo halogenuro metálico-trifenilfosfina, para generar complejos con ligantes fosfina *in situ*, usados como catalizadores para la reacción de N-metilación de pirrolidona por metanol. En su estudio encontraron que la actividad catalítica usando metales de transición decrece de la siguiente forma $\text{IrCl}_3\text{-H}_2\text{O-PPh}_3 > \text{Na}_2\text{IrCl}_6\text{-PPh}_3 > \text{RhCl}_3\text{-3H}_2\text{O-PPh}_3 > \text{RuCl}_3\text{-3H}_2\text{O-PPh}_3$ (conversiones $> 90\%$) $>> 5\%$ Pd/C (conversión del 6%). Como consecuencia se han desarrollado complejos de rutenio, rodio, platino e iridio.

En 1986 Watanabe³¹ y otros reportaron que el complejo $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ en presencia de $\text{SnCl}_2\text{-2H}_2\text{O}$ catalizan la reacción de alquilación de anilina con etanol para obtener como producto la N,N-dietilanilina en altos rendimientos (90-100%).

Al igual que en los sistemas heterogéneos, los inconvenientes de la catálisis homogénea son las altas temperaturas (mayores a los 215 °C) y los largos tiempos de reacción. Además, se deben utilizar principalmente alcoholes primarios como substratos, los cuales son más reactivos que los alcoholes secundarios. Con la excepción del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]$, el cual fue introducido por Fujita³² *et. al.*, ningún catalizador conocido es eficiente para la alquilación de aminas con alcoholes secundarios.

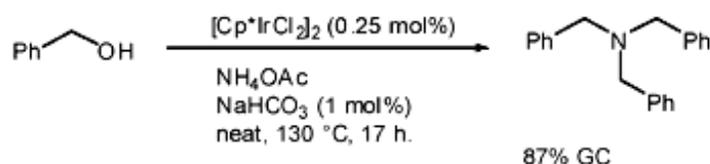
Recientemente el grupo de Fujita³³ reportó un estudio con este mismo complejo, el cual es un catalizador comercial, usando diferentes tipos de anilinas y alcoholes tanto primarios como secundarios, obteniendo la alquilación de aminas en excelentes rendimientos ($>90\%$) y teniendo una selectividad hacia la monoalquilación con cargas de catalizador de 1% mol.



Entrada	Amina	Alcohol	Catalizador (% mol)	Rendimiento (%)
1			1.0	94
2			1.0	93
3			1.0	93

Esquema 2.3.1.1 Alquilación de aminas con el complejo $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]$.

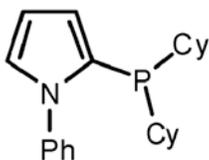
Con este método la adición secuencial de dos alcoholes a la benzilamina permite la obtención de aminas terciarias. Las reacciones de alquilación múltiple son desarrolladas usando este catalizador, un ejemplo se ilustra en el esquema 2.3.1.1, donde la reacción se lleva a cabo entre un alcohol bencílico y acetato de amonio para formar la tribenzilamina.



Esquema 2.3.1.2 Multialquilación de aminas por un complejo de Iridio.

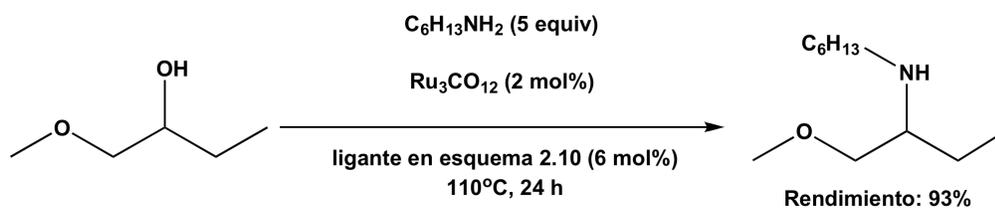
Beller³⁴ *et. al.* han explorado la combinación del cúmulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con fosfinas impedidas

estéricamente con la finalidad de ampliar el rango de alcoholes que se pueden utilizar (esquema 2.3.1.3).



Esquema 2.3.1.3 Ligante utilizado en combinación con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

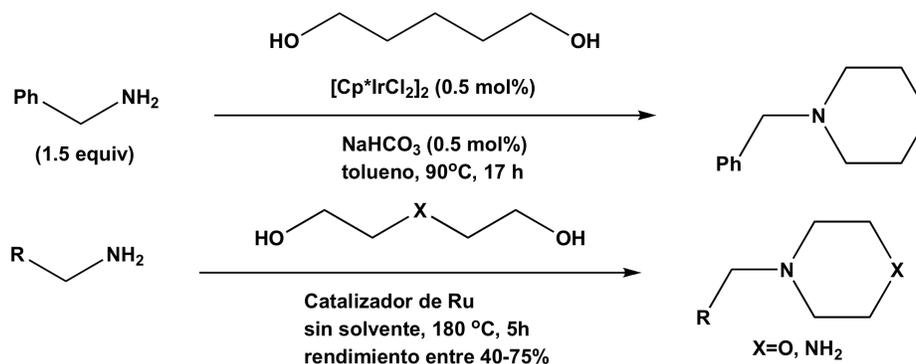
La combinación del cúmulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y el ligante anterior es el catalizador más activo con base de rutenio para las reacciones que involucran la aminación de alcoholes secundarios. En muchos casos el uso de este ligante provee un beneficio como un aumento en el rendimiento y empleo de menores cargas de catalizador (esquema 2.3.1.4).



Esquema 2.3.1.4 Catalizador desarrollado por Beller para reacciones de aminación.

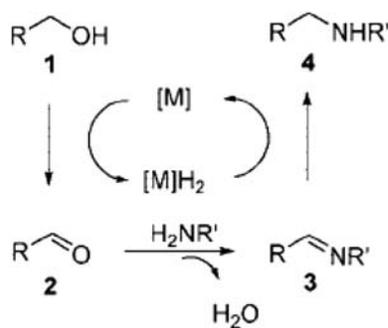
Una de las aplicaciones más recientes de la alquilación de aminas ha sido el empleo de la metodología conocida como “préstamo de hidrógeno”, la cual permite convertir aminas primarias en N-heterociclos vía doble alquilación con dioles. Fujita y Yamaguchi³⁵ han reportado el uso del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]$ para reacciones entre benzilamina y anilina con varios dioles para formar aminas cíclicas de 5, 6 y 7miembros. El complejo con rutenio también cataliza este tipo de reacciones, así como reacciones con sustratos con un

heteroátomo adicional (Esquema 2.3.1.5).



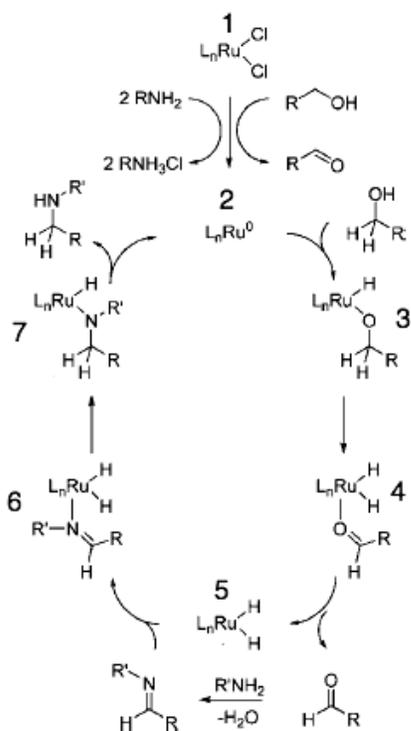
Esquema 2.3.1.5 Reacciones de heterociclación de aminas.

En la metodología de préstamo de hidrógeno³⁶, el catalizador remueve hidrógeno del alcohol para generar un intermediario aldehído o cetona que sufre una transformación a un alqueno o imina. El hidrógeno regresa para permitir el proceso de redox, que generalmente produce agua como único subproducto. Actualmente, los catalizadores que se aplican a este tipo de mecanismo no funcionan a temperatura ambiente y representa un reto a futuro.



Esquema 2.3.1.6 Mecanismo general para la alquilación de aminas con alcoholes mediante “préstamo de hidrógeno”.

El grupo de Williams³⁶ ha reportado un mecanismo para este tipo de reacciones utilizando el



Esquema 2.3.1.7 Propuesta mecanística para la alquilación de aminas con alcoholes.

complejo $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]$ en combinación con difosfinas. Como se muestra en el esquema 2.3.1.7 la combinación del complejo de rutenio y difosfinas genera *in situ* el complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{P-P})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]\text{Cl}$ **(1)**. El complejo **(1)** genera el complejo **(2)** como consecuencia del intercambio de cloruro con el alcohol, perdiéndose en forma de HCl. La adición oxidativa del alcohol da origen al complejo **(3)**. Una reacción de β -transferencia de hidruros da origen al compuesto carbonílico correspondiente y el complejo **(4)**.

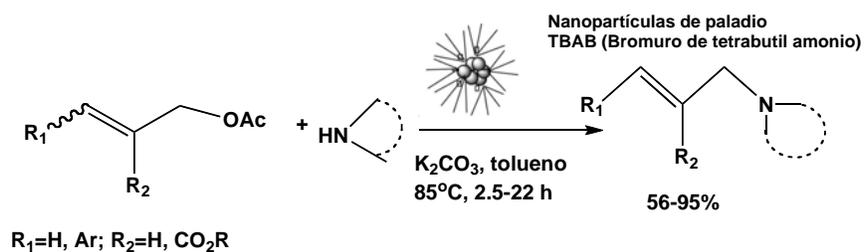
El compuesto carbonílico se disocia y se forma

el complejo **(5)**, el carbonilo se acopla con la amina para formar la imina, esta se coordina al centro metálico para dar origen al complejo **(6)**. Ocurre una nueva β -transferencia de hidruros y por eliminación reductiva se forma la amina secundaria y se regenera el complejo catalíticamente activo **(2)**.

2.3.1.1 Formación de enlaces C-N por nanopartículas de paladio.

En la actualidad el uso de nanopartículas metálicas en catálisis de reacciones orgánicas se ha incrementado en forma importante. El uso de nanopartículas de paladio provee un amplio número de sitios activos por unidad de área comparado con su contraparte homogénea.

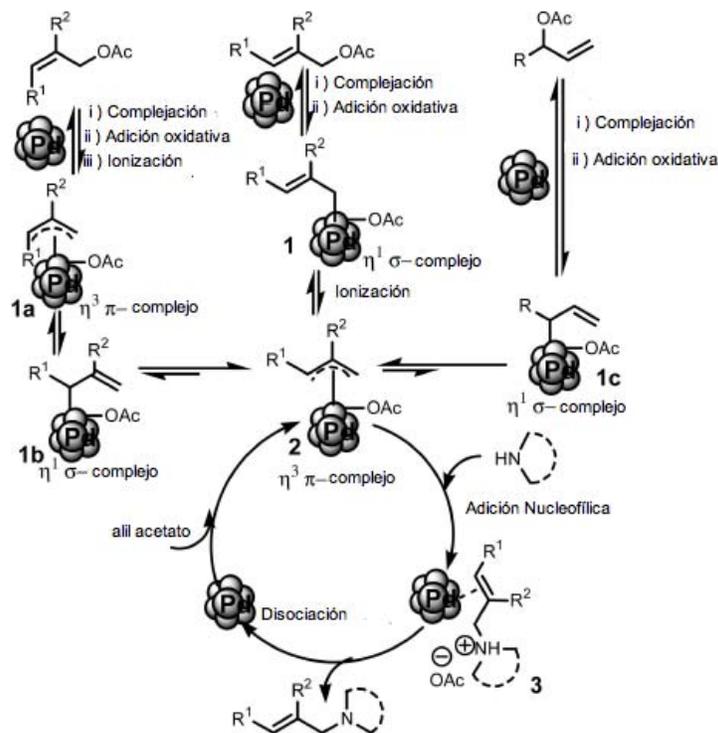
Por otro lado, existen poco reportes sobre el uso de nanopartículas de paladio para la formación de enlaces C-N uno de los trabajos que reporta la literatura fue el realizado por el grupo de Ranu³⁷, el cual reportó el uso de nanopartículas de paladio en las reacciones de aminación alílica en presencia de una base. Las reacciones fueron llevadas a cabo en diferentes solventes utilizando diferentes sales de paladio como precursores, bases y estabilizadores; la reacción modelo que utilizaron fue la aminación de anilina y acetato alílico. Encontraron que las mejores conversiones se dieron al utilizar tolueno como disolvente y PdCl₂ como precursor, así como bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como estabiizador en presencia de K₂CO₃. La cantidad de cloruro de paladio óptima fue 4.5% mol a 85°C y 12 h.



Esquema 2.3.1.1.1 Aminación de acetato alílicos con nanopartículas de Pd(0)³⁸.

El mecanismo propuesto para este tipo de reacciones se basa en que un acetato alílico se adiciona oxidativamente a la nanopartícula para formar el complejo $\eta^1\text{-}\sigma$ -paladio acetato alílico (1) que subsecuentemente cambia a un complejo alílico $\eta^3\text{-}\pi$ (2). Por adición nucleofílica de la amina da paso a la formación del complejo (3) que por acción de la base se decordina para formar la amina-*trans*-alílica y regenera las nanopartículas de Pd que se utilizarán en el siguiente ciclo; este mecanismo se aplica para el caso de *trans*-alil acetatos. Para el caso de *cis*-alil acetatos en el complejo $\eta^3\text{-}\pi$ se produce un cambio en la hapticidad

para dar paso a la formación del complejo 1b o 1c, estos intermediarios se isomerizan a un intermediario más estable (2) y formar la amina alílica correspondiente.



Esquema 2.3.1.1.2 Mecanismo propuesto para la aminación de acetatos alílicos por nanopartículas de paladio³⁷.

CAPÍTULO II.

OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

-Explorar la reactividad de las nanopartículas de Pd(0) en reacciones de desulfuración de dibenzotiofeno utilizando sistemas reductores.

-Desarrollar sistemas de alquilación de aminas con alcoholes utilizando nanopartículas de paladio.

2.2 Objetivos particulares

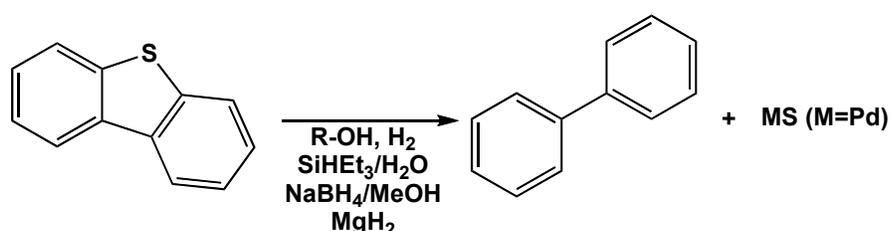
-Desarrollar sistemas reductores adecuados que promuevan la escisión del enlace C-S del DBT a través de reacciones de transferencia de hidruros.

-Optimización del proceso de alquilación de aminas utilizando alcoholes como agentes alquilantes en condiciones “neat” (el alcohol es reactivo y disolvente) a nivel estequiométrico y catalítico.

CAPÍTULO III. HIPÓTESIS

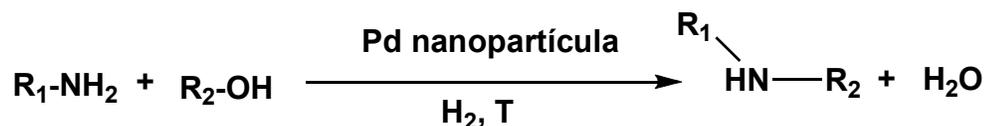
3. HIPÓTESIS

- 1) Si la coordinación del enlace C-S del dibenzotiofeno a las nanopartículas de Pd(0) se lleva a cabo y los sistemas reductores son capaces de realizar la transferencia de hidruros, entonces se favorecerá la reacción de desulfuración de este, dando lugar a los productos libres de azufre, en este caso bifenilo.



Esquema 3.1 Desulfuración de DBT utilizando nanopartículas de Pd en presencia de sistemas reductores.

- 2) Si las nanopartículas de paladio son capaces de llevar un proceso de oxidación-reducción del alcohol y la amina primaria, entonces podría promoverse la reacción de alquilación de la amina por el alcohol para dar lugar a la formación de la amina alquilada (secundaria o terciaria).



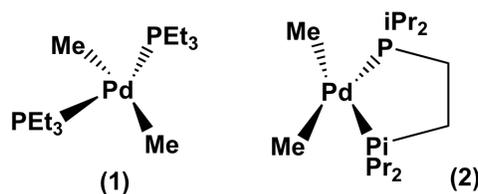
Esquema 3.2 Alquilación de aminas por alcoholes utilizando nanopartículas de Pd.

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

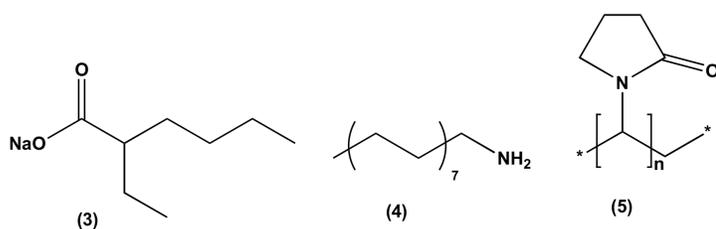
4.1 Desulfuración de dibenzotiofenos (DBT) con compuestos de paladio.

Para llevar a cabo las reacciones de desulfuración de DBT, se utilizaron precursores catalíticos de Pd (II) con ligantes fosfina, con la finalidad de evaluar su efecto al unirse al centro metálico. Los precursores catalíticos paladio se presentan en el esquema 4.1.1.



Esquema 4.1.1 Precursores catalíticos de paladio utilizados en la reacción de desulfuración.

En la literatura se ha reportado ampliamente el uso de agentes estabilizadores en reacciones que son catalizadas por nanopartículas metálicas^{3b}, un ejemplo de aplicación de estabilizadores en reacciones de desulfuración se mencionó en la sección 1.5.3 de los antecedentes. Dichos agentes generalmente contienen una cadena alquílica grande y un grupo funcional coordinante (fosfina, amina, alcohol), que permiten una mejora en las reacciones que catalizan, pues impiden su aglomeración y posterior precipitación del medio de reacción, así como una reducción en el tamaño de la nanopartícula, lo que la vuelve más activa. En base en lo anterior, los experimentos fueron llevados a cabo usando los agentes estabilizadores comerciales que se muestran en el esquema 4.1.2

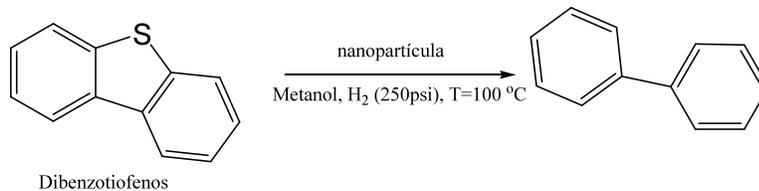


Esquema 4.1.2 Estabilizadores utilizados en la desulfuración de DBT con nanopartículas de paladio.

Con base en el antecedente presentado por el grupo de trabajo para la reducción de iminas primarias con el sistema MeOH/H₂^{17b}, en este estudio se buscó aplicar la sinergia del sistema alcohol/H₂ para llevar a cabo reacciones de desulfuración. Los valores iniciales de presión, temperatura y tiempo se basan en este mismo reporte.

4.1.1 Reactividad de las nanopartículas de paladio en las reacciones de desulfuración con el sistema metanol/H₂

La primera variable estudiada fue determinar el mejor precursor catalítico para este tipo de sistema. Los experimentos de desulfuración de DBT utilizando los precursores 1 y 2 fueron llevados a cabo en metanol durante 3 días en condiciones estequiométricas a P_{H₂}=250 psi y T= 100 °C; así mismo se utilizó la hexadecilamina (4) como estabilizador en una relación precursor: estabilizador (1:5). Los resultados se resumen en la tabla 4.1.1.1



Entrada	Precursor (equiv)	DBT (equiv)	Estabilizador (equiv)	Conversión (%)
1	1(1)	1	4 (5)	0 ^a %
2	2 (1)	1	4 (5)	17%

^a Las reacciones se llevaron a cabo en metanol durante 3 días. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Tabla 4.1.1.1 Desulfuración de DBT utilizando diferentes precursores de nanopartículas.

Como se observa en la tabla 4.1.1.1, la mejor actividad fue obtenida al utilizar el precursor 2. De la literatura es conocido que los ligantes como las fosfinas presentan una interacción estable y fuerte con los metales al ser σ -donadoras. Éstas también pueden estabilizar a las nanopartículas. En los experimentos realizados tanto los precursores 1 y 2 tienen ligantes fosfinas donadoras. Sin embargo, el precursor 2 presenta un mejor desempeño, debido a que tiene una fosfina quelato, por lo que actúa como un mejor estabilizador de la nanopartícula.

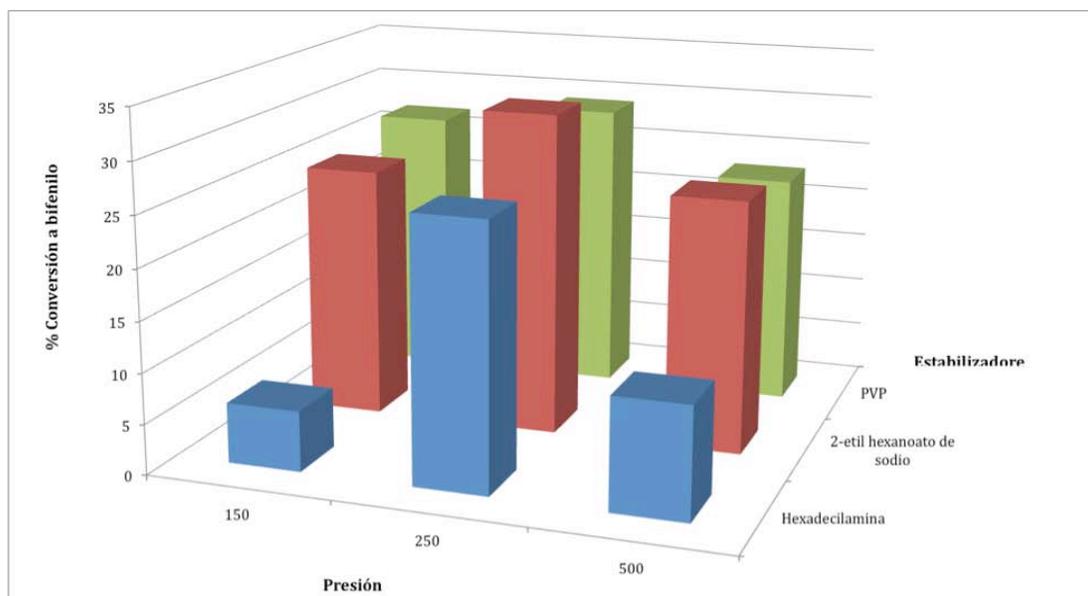
4.1.1.1 Efecto de la presión y uso de diferentes agentes estabilizadores

Una vez establecido el mejor precursor catalítico, se evaluó como variables el uso de diferentes agentes estabilizadores así como el efecto de la presión, los resultados se presentan en la gráfica 4.1.1.1.1 y tabla 4.1.1.1.1.

Entrada	Precursor (equiv)	Presión (psi)	Estabilizador (5 equiv)		
			2-etil hexanoato de sodio (3)	Hexadecilamina (4)	PVP (5)
1	2 (1)	150	22	6	27
2	2 (1)	250	32	26	29
3	2 (1)	500	25	11	23

Las reacciones fueron llevadas a cabo en metanol durante 3 días a 100 °C en condiciones estequiométricas. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

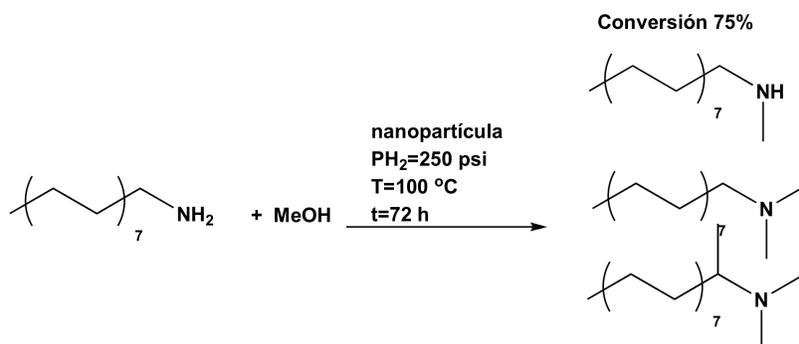
Tabla 4.1.1.1.1 Desulfuración de DBT utilizando diferentes agentes estabilizadores y presiones en metanol



Gráfica 4.1.1.1.1 Reacción de desulfuración de DBT utilizando diferentes estabilizadores y presiones en metanol.

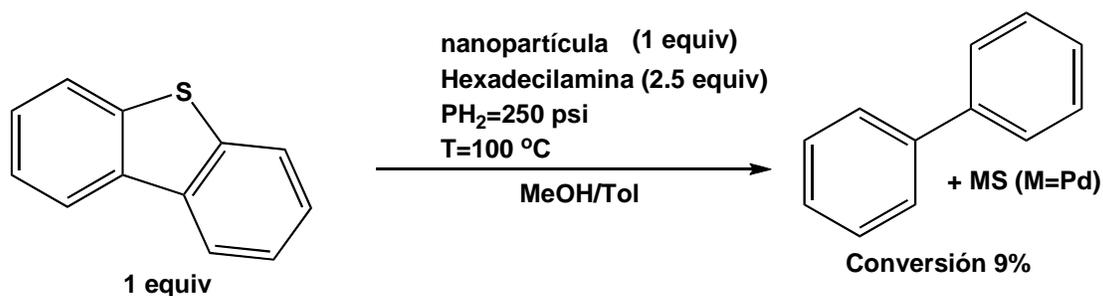
Como se puede observar en la gráfica 4.1.1.1.1, los mejores resultados se obtuvieron utilizando los estabilizadores 3 y 5 con conversiones entre 25 y 30%, las conversiones más bajas se obtuvieron utilizando el estabilizador 4 (6-26%). Este comportamiento puede

deberse a una reacción secundaria de alquilación de aminas por alcoholes³⁶ que afecta a la reacción principal (ver más adelante). Como consecuencia la amina no puede coordinarse al centro metálico eficientemente, pues se forman nanopartículas de mayor tamaño, lo cual disminuye su actividad.



Esquema 4.1.1.1.2 Reacción de alquilación de hexadecilamina con metanol.

Se realizó una reacción de desulfuración variando la relación precursor: estabilizador y utilizando una mezcla 1:1 de metanol y tolueno, a una $PH_2=250$ psi, $T=100$ °C y 72 horas de reacción, con la finalidad de tratar de inhibir la reacción de alquilación de aminas. El resultado se muestra en el esquema 4.1.1.1.3



Esquema 4.1.1.1.3 Reacción de desulfuración utilizando una relación precursor: estabilizador (1:2.5) en una mezcla MeOH/Tol.

Como se observa en el esquema anterior la reacción tuvo una conversión de 9%, más baja si se compara con aquella en la que se utilizó una relación 1:5 (precursor: estabilizador) y usando solo metanol se obtiene una conversión del 26%. De este modo se infiere que utilizando una menor cantidad de hexadecilamina, la nanopartícula no es estabilizada adecuadamente y su actividad baja. La alquilación presenta menos conversión pues cambia de un 75% en metanol a un 63% utilizando la mezcla con tolueno, pero aún es favorecida afectando la actividad en la reacción de desulfuración.

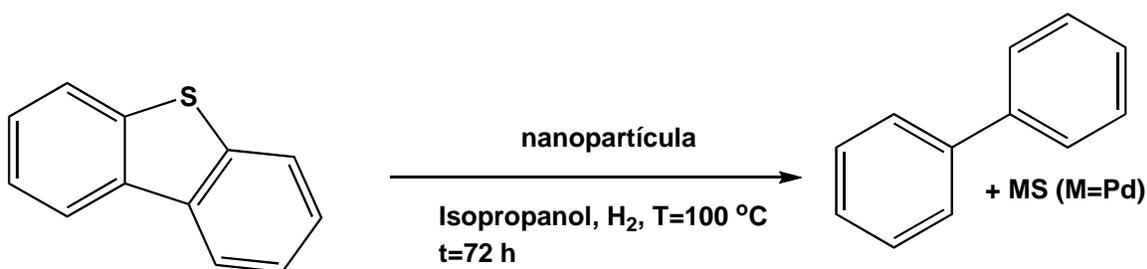
Con los estabilizadores 3 y 5, se obtienen conversiones a bifenilo muy similares independientemente de la presión. El hecho de que el estabilizador 3 sea mejor se podría deber a la generación de nanopartículas más pequeñas y un poco más activas que al utilizar el estabilizador 5.

Independientemente del estabilizador que se use, la tendencia que presenta el efecto de la presión sobre el sistema es creciente hasta alcanzar una $P_{H_2}=250$ psi. En este punto se presentan los mejores resultados de actividad de los tres estabilizadores utilizados. La tendencia es decreciente en el punto de $P_{H_2}=500$ psi, ya sea que el catalizador se descomponga o sea inhibido por el hidrógeno. De la gráfica anterior se concluye que las condiciones óptimas para la reacción de desulfuración son aquellas en las que se emplea es utilizando como estabilizador el 2-etil hexanoato de sodio y una presión de 250 psi.

4.1.2. Reactividad de las nanopartículas de paladio en las reacciones de desulfuración con el sistema isopropanol/H₂. Efecto de la presión y de diferentes agentes estabilizadores.

Se llevaron a cabo experimentos de desulfuración utilizando isopropanol con la finalidad de mejorar los resultados utilizados en el sistema anterior. Los experimentos de desulfuración de DBT utilizando el precursor 2 fueron llevados a cabo durante 3 días en condiciones estequiométricas y T= 100°C.

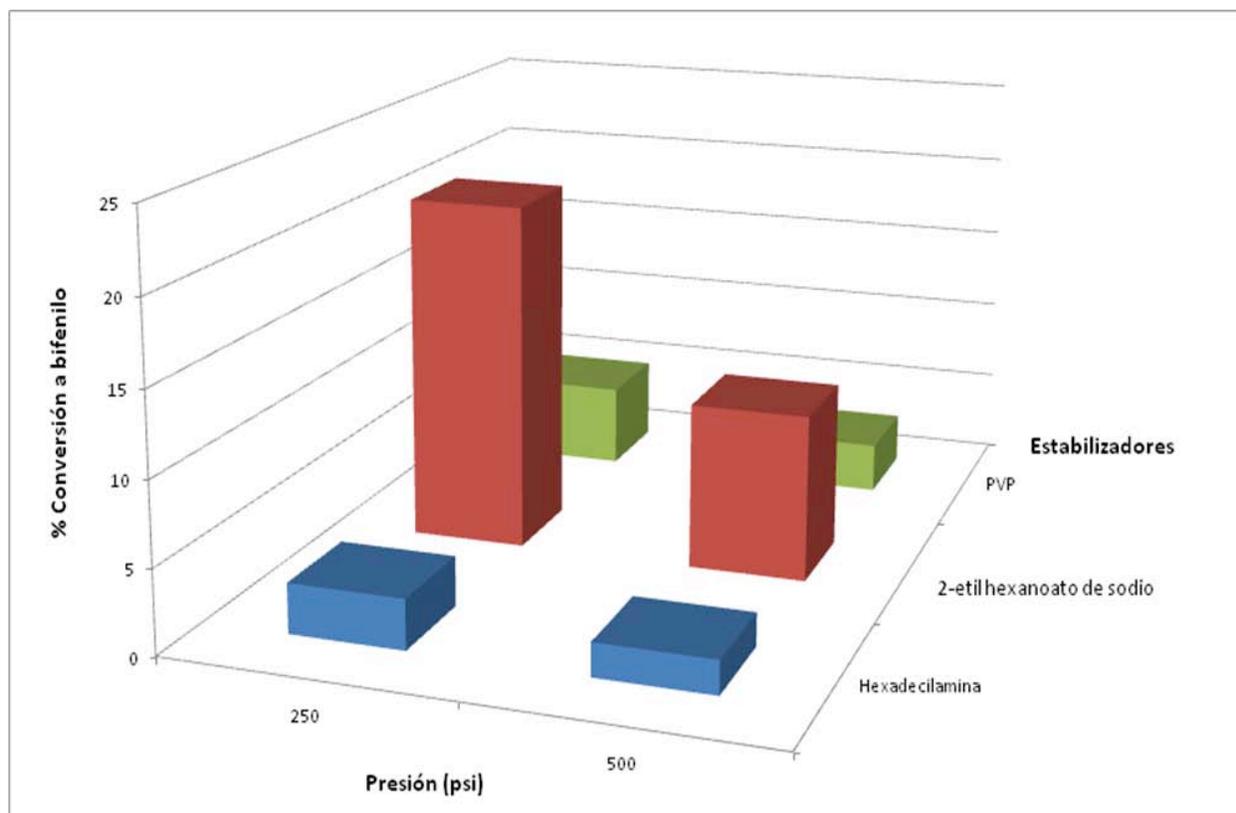
Al igual que en el sistema anterior se estudió el efecto de diferentes agentes estabilizadores y la variación de la presión. Los resultados se resumen en la tabla 4.1.2.1.



Entrada	Precursor (equiv)	Presión (psi)	Estabilizador (5 equiv)		
			2-etil hexanoato de sodio (3)	Hexadecilamina (4)	PVP (5)
1	2 (1)	250	21	3	5
2	2 (1)	500	10	2	3
Conversión a bifenilo (%)					

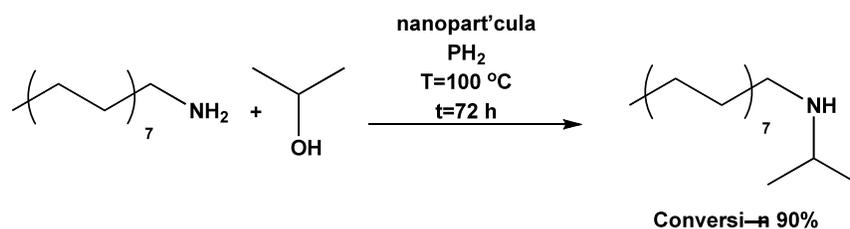
Las reacciones fueron llevadas a cabo en isopropanol durante 3 días a 100 °C en condiciones estequiométricas. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Tabla 4.1.2.1 Desulfuración de DBT utilizando diferentes agentes estabilizadores a diferentes presiones.



Gráfica 4.1.2.1 Reacción de desulfuración de DBT utilizando diferentes estabilizadores y presiones en isopropanol.

De la gráfica 4.1.2.1 se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron utilizando el estabilizador 3 con conversiones entre 10-20%. Las conversiones más bajas se obtuvieron utilizando el estabilizador 4 y 5 (3-5%). El estabilizador 4 presenta la misma reacción secundaria de alquilación de aminas con alcoholes, como sucede en el sistema del metanol; en este caso sólo se presenta el producto de monoalquilación, lo anterior se atribuye por el impedimento estérico que el grupo isopropilo presenta con una buena conversión.



Esquema 4.1.2.2 Reacción de alquilación de hexadecilamina e isopropanol

Independientemente del estabilizador que se use, las mejores conversiones se presentan utilizando una presión de 250 psi, siendo este valor el punto en que se presentan los mejores resultados de actividad de los tres estabilizadores utilizados. La actividad cambia a decreciente con una presión de 500 psi, dado que el hidrógeno inhibe la reacción o el catalizador comienza a descomponerse. De la gráfica anterior se concluye que las condiciones óptimas para la reacción de desulfuración son utilizando como estabilizador el 2-etil hexanoato de sodio y una presión de 250 psi.

4.1.2.1 Efecto de la temperatura

A partir de la tendencia observada en este sistema, se realizó un experimento en el que se varió la temperatura con la finalidad de proporcionar mayor energía al sistema para que permitiera mejorar la conversión hacia bifenilo. Se trabajó a $P_{H_2}=250$ psi y un tiempo de 72 horas de reacción. El resultado se muestra en la tabla 4.1.2.1.1.

Entrada	Precursor (equiv)	Temperatura	Estabilizador (equiv)	Conversión (%)
1	2 (1)	100	3 (5)	21
2	2 (1)	120	3 (5)	10

Las reacciones se llevaron a cabo en metanol durante 3 días. Los productos fueron cuantificados por GC-MS

Tabla 4.1.2.1 1Reacción de desulfuración de DBT en isopropanol variando la temperatura de reacción.

Como puede observarse en la tabla 4.1.2.1, el aumento en la temperatura de reacción disminuye la actividad. De acuerdo a reportes anteriores realizados por el grupo de trabajo¹⁷, esto podría ser atribuido a que a una mayor temperatura las nanopartículas se aglomeran a pesar del estabilizador, lo cual genera una baja actividad catalítica y una posible precipitación de paladio metálico.

4.1.3 Comparación entre los sistemas con la mezcla alcohol/H₂

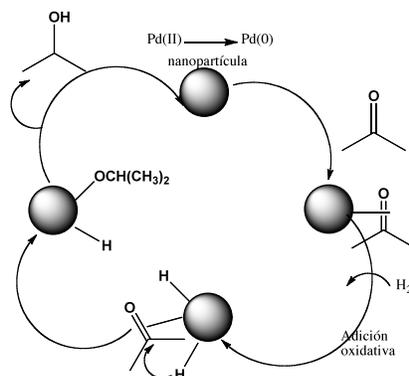
Al comparar el mejor resultado de los sistemas utilizados con la mezcla alcohol/H₂ se encontró que los sistemas con metanol (conversión del 32% bajo 250 psi de H₂) presentan mejores actividades en desulfuración que en isopropanol (conversión del 21% bajo 250 psi de presión).

De la literatura se conoce que las reacciones de transferencia de hidrógeno usando metales de transición involucran la formación de un hidruro metálico. Como se expuso en la sección, los pasos importantes en el mecanismo son la coordinación de sustrato al centro metálico y la adición oxidativa del alcohol, ya que los pasos subsecuentes dan origen al producto de

oxidación (formaldehído y acetona) del alcohol. En otro paso de importancia el hidrógeno permite obtener la reducción de formaldehído y acetona a metanol e isopropanol.

Al comparar ambos sistemas, las mejores actividades se presentan en el sistema con metanol que en isopropanol. Lo anterior se explica considerando dos factores, el primer factor es tomando en consideración los pka de los diferentes alcoholes, el metanol tiene un pka de 16 y el isopropanol tiene un pka de 18⁴⁰, en base a estos datos el metanol es más ácido por lo que se disocia más rápido que el isopropanol, esto permite que la transferencia protónica en la reacción sea más eficiente que en el caso de isopropanol.

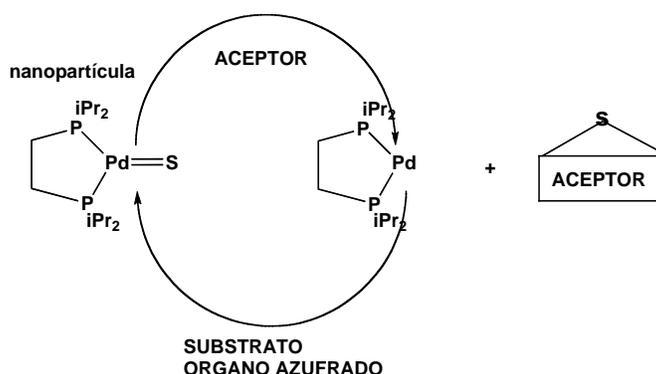
De la literatura se conoce que el isopropanol es el agente convencional de transferencia de hidrógeno pues es fácil de manejar, no tóxico, amigable con el ambiente y su producto de oxidación son muy estables (acetona $\Delta_f H^0 = -248.4$ kJ/mol)⁴¹. Por otro lado en el mecanismo de reacción, los productos de oxidación necesitan coordinarse al centro metálico para que se pueda llevar a cabo el proceso de reducción y regenerarse al alcohol correspondiente, como se presenta en el esquema 4.1.3.1. Una explicación para la baja de actividad en el isopropanol es que la acetona (producto de oxidación), al contener grupos metilo presenta impedimento estérico, lo que no le permite coordinarse de forma eficiente y llevar a cabo el ciclo de oxidación-reducción adecuadamente. En comparación con el formaldehído, el cual sólo tiene protones, la coordinación es más eficiente. El efecto de los estabilizadores también es importante ya que tanto los estabilizadores 4 y 5 no estabilizan a la nanopartículas eficientemente, lo que produce a una aglomeración de las mismas o posible precipitación de paladio metálico.



Esquema 4.1.3.1 Ciclo propuesto para la reacción reducción de la acetona.

4.1.4 Destino final del azufre durante los experimentos de desulfuración de DBT

Con base a los antecedentes reportados por el grupo de trabajo⁴ (ver el esquema 1.5.1.2 en los antecedentes) y reportes realizados por el grupo e Jones^{8b} se ha encontrado que la formación del complejo sulfido, que es un intermediario en reacciones de desulfuración catalíticas requiere la transferencia del átomo de azufre a un átomo de azufre aceptor como se muestra en el esquema 4.1.4.1. Atrapar los intermediarios sulfido con hidrógeno u otros aceptores es un punto crucial ya que estos agregados estables promueven el proceso catalítico.



Esquema 4.1.4.1 Paso crítico en la reacción de HDS de DBT (Analogía con el modelo presentado por Jones)^{8b}.

La prueba con $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ para gases (H_2S (g)) no dio positivo en ninguna ocasión, tomando en cuenta las entalpías de formación del ácido sulfhídrico y el sulfuro de paladio (II) (tabla 4.1.4.1), se propone que en las reacciones de desulfuración con el sistema alcohol/ H_2 el aceptor de azufre es el mismo centro metálico. Como se mencionó en los antecedentes García *et. al.*^{4b} presentaron un estudio de nanopartículas de paladio en reacciones de desulfuración de DBT en presencia de agentes nucleofílicos como el reactivo de Grignard (MeMgBr), llegando a buenas conversiones catalíticas ($\leq 90\%$), lo anterior se explica dado que el aceptor de azufre es el MgS presentando una estabilidad termodinámica alta⁴¹. Utilizando un agente aceptor de azufre con tales características, se podrían mejorar las conversiones hacia bifenilo no sólo a nivel estequiométrico, sino a nivel catalítico.

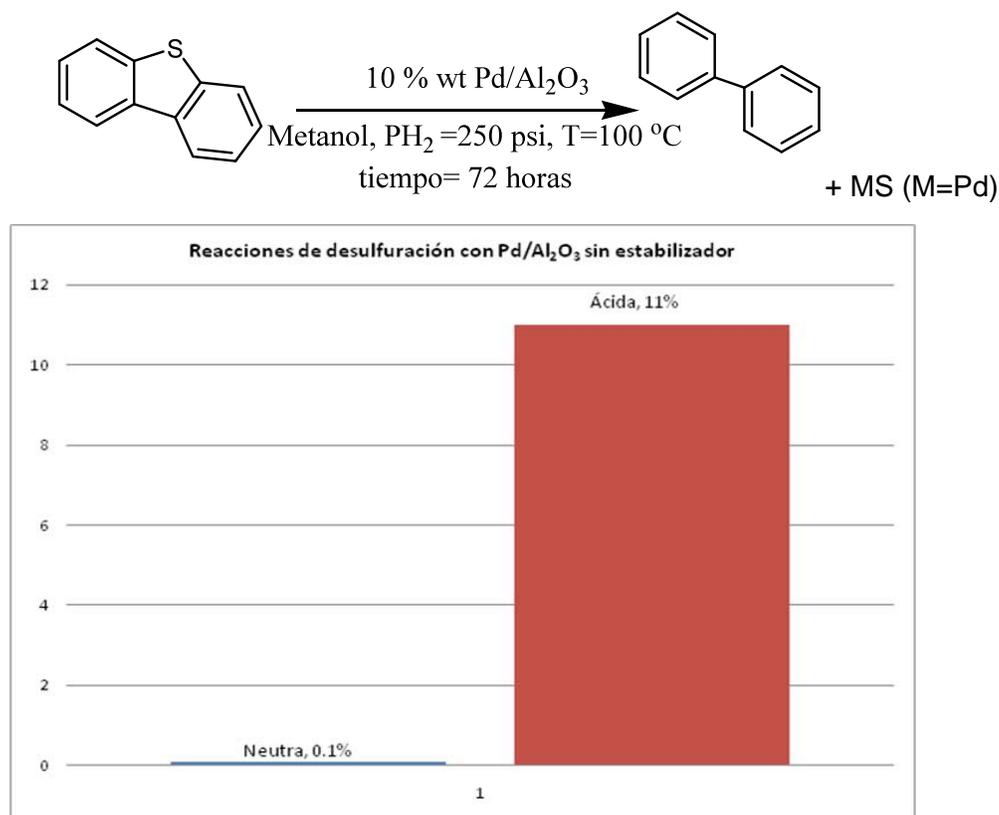
MS	(ΔH_f^0) Kj/mol
H_2S	-20.6
PdS	-75
MgS	-346

Tabla 4.1.4.1. Entalpías de formación de diferentes sulfuros.

4.1.3 Reacciones de desulfuración de DBT en el sistema Pd/Al₂O₃.

4.1.3.1 Reacciones de desulfuración con diferentes alúminas

Las reacciones con nanopartículas de paladio soportadas en alúmina fueron llevadas a cabo utilizando el precursor 2 con una carga de catalizador de 10% en peso de Pd/Al₂O₃ a una presión de 250 psi, t=72 h y T=100 °C. El disolvente utilizado fue metanol. La primera variable a estudiar fue actividad de las nanopartículas sobre alúmina neutra y ácida. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 4.1.3.1.1



Las reacciones se llevaron en metanol durante 3 días. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Gráfica 4.1.3.1.1 Reacciones de desulfuración de DBT con el sistema 10% Pd/Al₂O₃, utilizando dos tipos de alúmina en metanol.

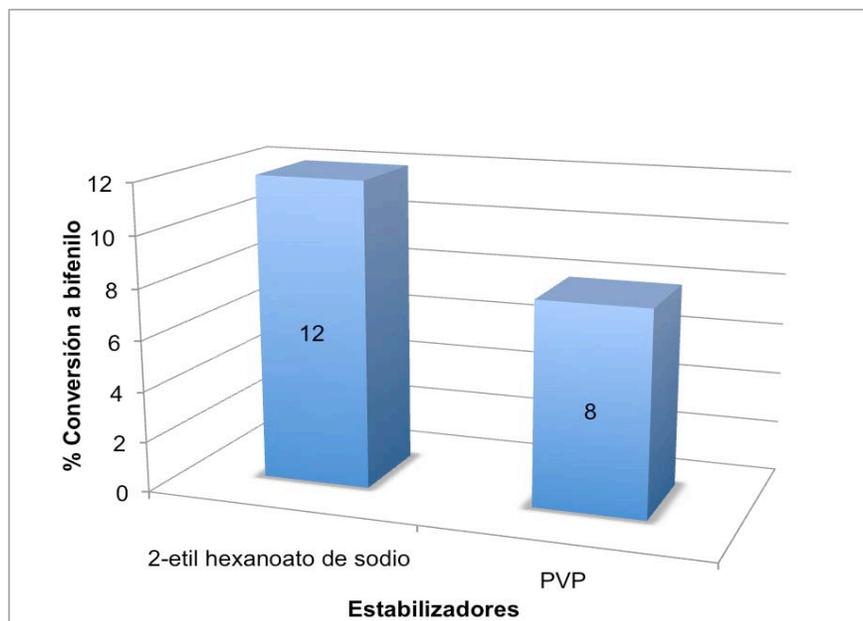
El uso de alúmina ácida como soporte exhibe el mejor rendimiento con un 11% de conversión a bifenilo en comparación con la alúmina neutra con un 0.1% de conversión, se podría inferir incluso que la alúmina ácida es la única que presenta actividad. En estos experimentos no se usó estabilizador, pues la misma alúmina puede actuar como estabilizador de las nanopartículas.

De la literatura⁴² se conoce que la alúmina es usada industrialmente en procesos catalíticos, tanto como catalizador y como soporte. Muchas investigaciones han atribuido la actividad catalítica de este soporte a la acidez o sitios activos ácidos que posee intrínsecamente. Por ejemplo, la combinación de dos vecinos OH^- forma agua durante el proceso de deshidratación, lo que deja expuestos iones Al^{3+} , los cuales por su deficiencia electrónica actúan como sitios ácidos de Lewis. Considerando lo anterior se puede inferir que la acidez intrínseca de la alúmina permite una mejor conversión al actuar como un mejor promotor que en la neutra, la cual tiene menos sitios ácidos que contribuyan a la reacción.

4.1.3.2 Reacción de desulfuración utilizando alúmina neutra usando diferentes agentes estabilizadores.

Con la finalidad de mejorar la actividad presentada al utilizar la alúmina neutra en el experimento anterior, se llevaron a cabo experimentos utilizando diferentes agentes estabilizadores. Las reacciones fueron llevadas a cabo utilizando el precursor 2 con una carga de catalizador de 10% en peso de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, alúmina neutra, a una presión de 250 psi, $t=72$ h, $T=100$ °C y metanol como disolvente. Los resultados se muestran en la gráfica

4.1.3.2.1



Las reacciones se llevaron en metanol durante 3 días. Los productos fueron cuantificados por GC-MS

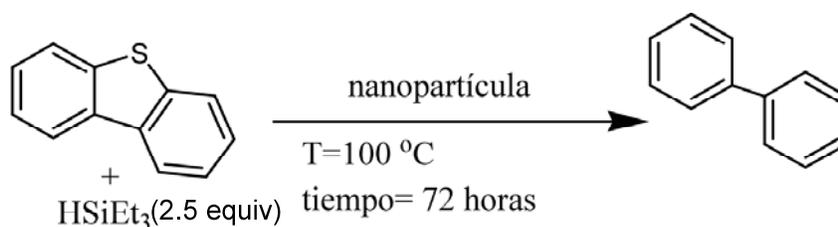
Gráfica 4.1.3.2.1. Reacciones de desulfuración de DBT con el sistema 10% Pd/Al₂O₃ (neutra), utilizando diferentes agentes estabilizadores en metanol.

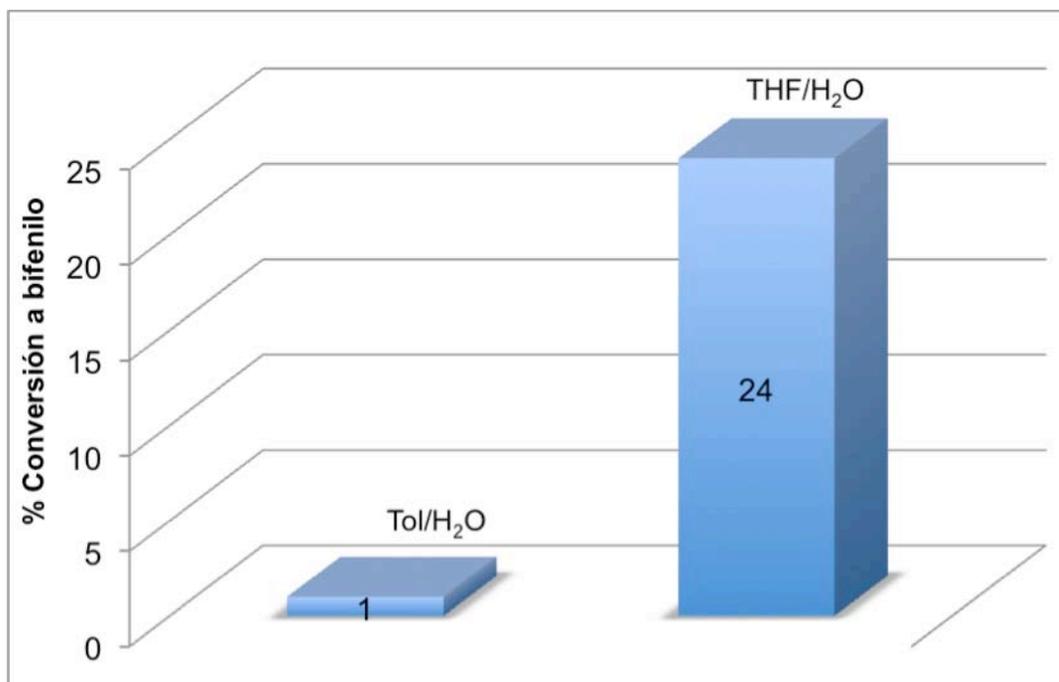
Como se puede observar en la gráfica 4.1.3.2.1, la actividad aumenta al utilizar otros diferentes agentes estabilizadores. El estabilizador 3 (2-etil hexanoato de sodio) presenta la mejor actividad catalítica con un 12% en comparación con el estabilizador 5 (PVP) con un 8%. Si se compara este resultado con el anterior en el que no se utilizó estabilizador, la conversión es prácticamente nula, debido a que la alúmina ácida posee más sitios ácidos lo que contribuye a tener una mayor conversión.

4.1.4 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$

Se realizaron experimentos utilizando un tercer sistema reductor, el cual es $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$. Este sistema ha sido reportado por nuestro grupo de trabajo para la reducción de alquinos aromáticos con buenos rendimientos dado que como consecuencia de que ambos son fuente de hidruros y por la sinergia que ambos presentan. Además, se ha reportado el uso de trietilsilano como donador de hidruros en reacciones de desulfuración de DBT con tiaplatinacilos en condiciones estequiométricas¹⁰. En base a lo anterior, se evaluó la reactividad de este sistema aplicado a la desulfuración.

La reacción se llevó a cabo utilizando el precursor 2, un 1 equivalente de DBT, 2.5 equivalentes de HSiEt_3 y una mezcla 2:1 THF/ H_2O a $T=100^\circ\text{C}$ con un tiempo total de 72 horas de reacción. La primera variable a estudiar fue el efecto del disolvente en la reacción; los resultados se presentan en la gráfica 4.1.4.1. En este sistema no se utilizaron estabilizadores, pues el trietilsilano puede realizar la función tanto de estabilizador como agente de transferencia de hidruros.





Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Gráfica 4.1.4.1 Desulfuración de DBT con el sistema reductor $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$, utilizando diferentes disolventes

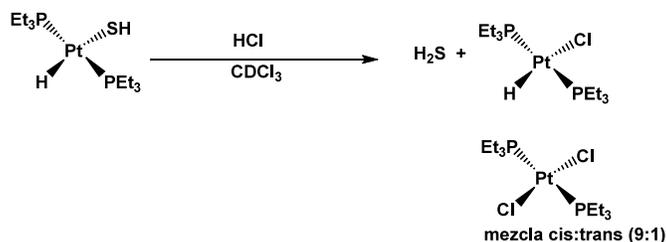
Como se observa en la gráfica anterior, la mejor conversión se obtuvo al utilizar THF como disolvente. El tolueno es un disolvente menos polar y por lo tanto es menos coordinante que el THF por lo que se esperaba que no participe en el mecanismo de reacción y pudiera mejorar la conversión. Sin embargo, al disminuir en una forma importante la actividad se puede deber a problemas de transferencia de masa, pues el sistema es inmiscible y el sistema con THF es miscible lo que permite una mejor transferencia de masa a pesar de ser un disolvente más coordinante.

4.1.4.1 Combinación de sistemas de $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$ con sistemas anteriores.

Con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos con este sistema, se busco combinar el uso de los mejores resultados de los sistemas anteriores con este, para que a través de una sinergia entre ellos, se aumentara la conversión a bifenilo.

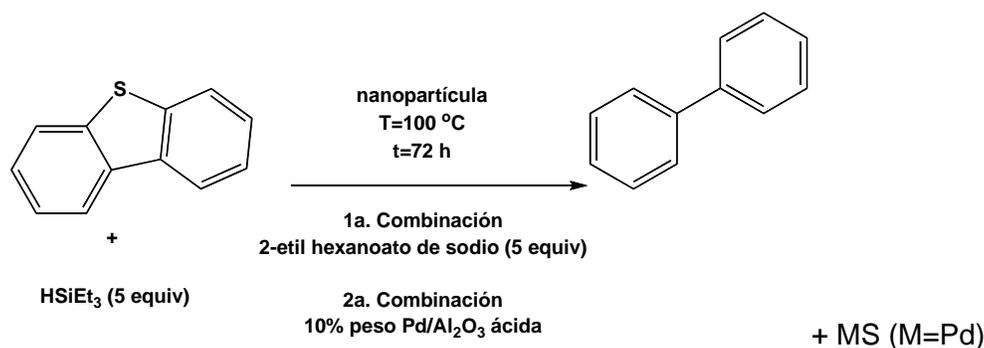
La primera combinación fue el uso de un agente estabilizador en la reacción, con la finalidad de reducir el trietilsilano se coordine a la nanopartícula y que la mayor cantidad de ésta se use en la transferencia de hidruros. Con base a los sistemas de alcohol/ H_2 , el mejor estabilizador que funcionó fue el 2-etil hexanoato de sodio (3), el cual se usó en este sistema. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones utilizadas para el sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$, la relación precursor: estabilizador fue (1:5) y se aumentaron los equivalentes de trietilsilano a 5.

La segunda combinación fue el uso del precursor 2 (10% en peso) soportado sobre alúmina ácida utilizando las condiciones anteriores, a excepción del uso de agente estabilizador. En base a reportes realizados por el grupo de trabajo¹⁰ se conoce que la adición de HCl (g) al complejo $\text{trans}[\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ en CDCl_3 genera ácido sulfhídrico (esquema 4.1.4.1.1).



Esquema 4.1.4.1.1 Reacción del complejo $\text{trans}[\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ con HCl para formar ácido sulfhídrico

Así mismo se conoce que los tiaplatinaciclos derivados de DBT pueden llevar a cabo la reacción de HDS mejorando los rendimientos con la presencia de alúmina¹². Con base en lo anterior, en este sistema se espera que el uso de alúmina ácida a través de sus sitios activos pueda favorecer la escisión del enlace C-S e incrementar la conversión a bifenilo. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.4.1.1.



Entrada	Sistema	Disolvente (2:1)	% Conversión a bifenilo	% Conversión a bifenilo (sistema original)
1	Combinación 1	THF/H ₂ O	22	32 (en presencia de metanol e hidrógeno)
2	Combinación 2	THF/H ₂ O	12	11 (en presencia de metanol e hidrógeno)

Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

Tabla 4.1.4.1.1 Resultados de las reacciones de desulfuración del sistema trietilsilano-agua en combinación con otros sistemas.

Como se puede observar en la tabla 4.1.4.1.1 la mejor conversión de ambas combinaciones se obtiene al utilizar un estabilizador (22 %), pero esta conversión no es mejor que el sistema de trietilsilano-agua sin estabilizador (24%). Así mismo, si se compara cada una de las combinaciones con los resultados previos de los sistemas de alcohol/H₂ (tabla 4.1.1.1.1) y

alcohol/H₂/alúmina (gráfica 4.1.3.1.1) se obtiene una menor conversión para ambos casos, a excepción del sistema con alúmina que presenta una ligera mejoría.

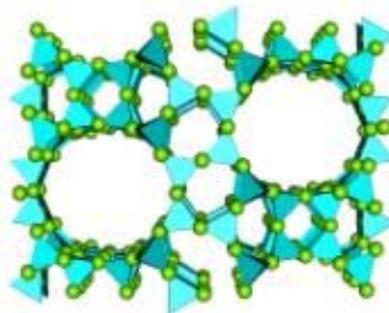
Se puede concluir que la reducción de DBT con estas combinaciones no funcionó adecuadamente, pues la sinergia esperada no se favorece del todo. Se encontraron subproductos adicionales a bifenilo como silanol y disiloxano, pues el silano es el agente de sacrificio del oxígeno.

4.1.4.2 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema Et₃SiH/H₂O y mallas moleculares.

Las mallas moleculares son sólidos porosos con tamaño de poro entres 3–20 Å. Algunos ejemplos son: zeolitas, carbones, vidrios y óxidos. La fórmula empírica de estas moléculas es:



n: Valencia, y: 2-10 y w: contenido de agua en las cavidades de la zeolita o malla molecular.



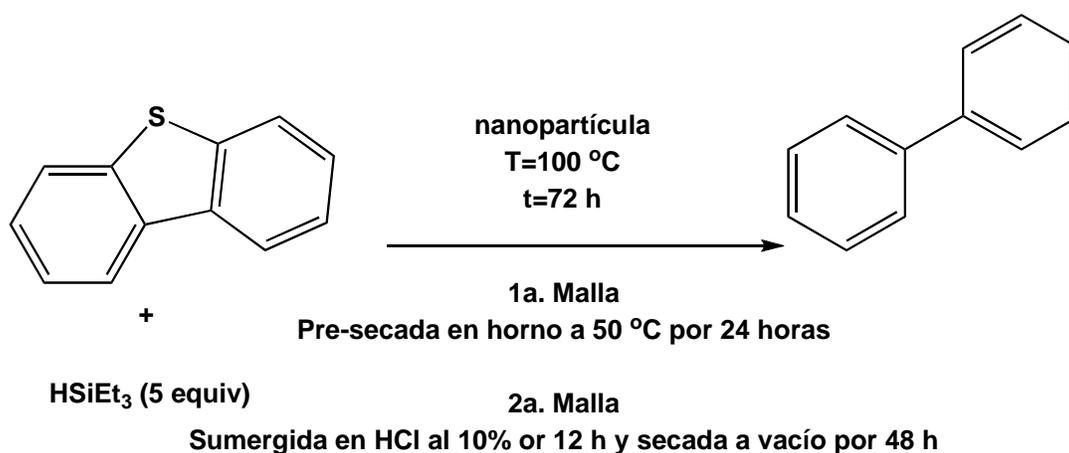
Esquema 4.1.4.2.1 Estructura de una malla molecular.

Las mallas moleculares⁴³ presentan características muy similares con las zeolitas, estas se han utilizado recientemente como soportes para las reacciones de HDS debido a que tienen

una gran área superficial, propiedades ácidas y una estructura de poro definida. Comúnmente se utilizan como soporte de metales como CoMo/NiMo.

El grupo de Isoda⁴⁴ estudio la isomerización de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con catalizadores de níquel que utilizaban zeolitas tipo Y como soportes a 270 °C y 2.5 MPa de presión de hidrógeno, los productos fueron el 4-DMDBT y el 3,6-DMDBT formados como de la demetilación y migración de un grupo metilo. Bataille⁴⁴ y colaboradores realizaron un estudio comparativo entre soportes (zeolitas y alúmina) utilizados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, encontrando que productos vía desulfuración directa o pre-hidrogenación de los anillos aromáticos se obtienen en mejores rendimientos al utilizar zeolitas como soporte en lugar de alúmina. Así mismo el grupo de Rozanska^{3a} reportó un estudio teórico usando DFT de la reacción de desulfuración de DBT por una zeolita con sitios ácidos, encontrando que esta puede llevar a cabo tanto la desulfuración directa como la hidrogenación de los anillos aromáticos.

Con base en este antecedente, se realizaron experimentos en los que se añadieron mallas moleculares, utilizando las condiciones de reacción del sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$ sin uso de estabilizadores, con la finalidad de que las propiedades ácidas de la malla molecular sirvieran como promotor y así se obtuvieran mejores conversiones a bifenilo. Se utilizaron dos tipos de malla molecular, una pre-secada en horno por 24 h a 50°C y otra previamente sumergida en HCl al 10% por 12 h y secada a vacío por 48 h. El sistema utilizado se muestra en el esquema 4.1.4.2.2 y los resultados se muestran en la tabla 4.1.4.2.1.

Esquema 4.1.4.2.2 Sistema de Et₃SiH/H₂O con mallas moleculares.

Entrada	Sistema	Disolvente (2:1)	% Conversión a bifenilo
1	Malla 1	THF/H ₂ O	20
2	Malla 2	THF/H ₂ O	5

Tabla 4.1.4.2.1 Resultados del sistema de trietilsilano-agua con mallas moleculares.

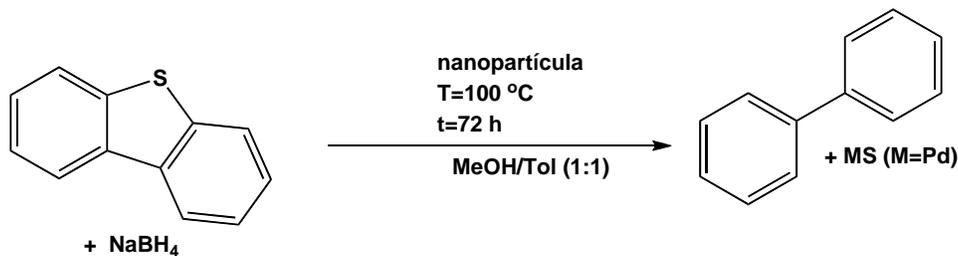
Como se observa en la tabla anterior la conversión utilizando la malla molecular decae ligeramente en comparación con el sistema en el que ésta no se usa, además, durante el experimento se observó que al calentar la malla molecular por un periodo prolongado, (más de 1 día) se descompone lo que provoca que pierda su estructura y los sitios ácidos no puedan promover la reacción adecuadamente.

Al observar este fenómeno se decidió pre-tratar la malla con HCl con la finalidad de que ésta soltara pequeñas cantidades de ácido ocluidas para generar un ambiente ácido en el medio de reacción y promover la conversión a bifenilo, a pesar de la descomposición presentada

por ésta durante el proceso. Sin embargo, este objetivo no fue conseguido pues sólo se obtuvo un 5% de conversión, incluso más bajo que al utilizar la malla no pre-tratada.

4.1.5 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$

El borohidruro de sodio es un compuesto que se usa generalmente para la reducción de grupos funcionales carbonílicos como aldehídos, cetonas o esteres²⁰. Es de particular interés, dado que es de bajo costo, fácil de trabajar y como se mencionó en la sección 1.6.1 la presencia de MeOH^{20} y un catalizador genera H_2 . Por otro lado, se ha reportado el uso de borohidruro con platino en la desulfuración, además el metanol tiene protones suficientemente ácidos para reaccionar con los hidruros y de esta forma generar hidrógeno *in situ*. En este estudio se variaron los equivalentes de NaBH_4 añadidos al sistema y se analizó el comportamiento de acuerdo a esto. El sistema de estudio se muestra en el esquema 4.1.5.1 y los resultados se muestran en la tabla 4.1.5.1.



Esquema 4.1.5.1 Desulfuración de DBT con el sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$.

Entrada	Proporción de NaBH₄	% Conversión a bifenilo
1	2	8
2	4	7

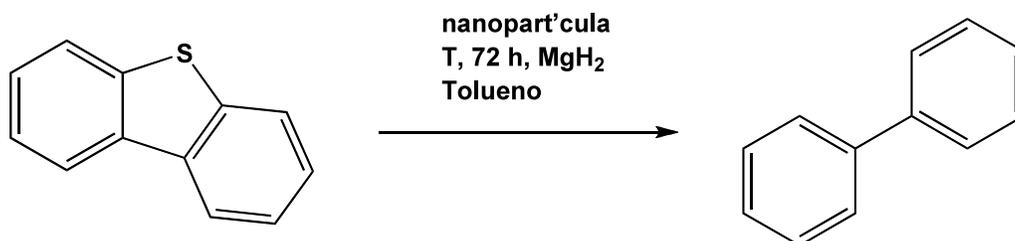
Tabla 4.1.5.1. Resultados del sistema con NaBH₄/MeOH variando el número de equivalentes

De la tabla anterior se puede concluir que el aumento en la cantidad de equivalentes utilizados de borohidruro no tiene un efecto significativo en la conversión a bifenilo, pues se mantiene casi idéntica. Además, al comparar estas conversiones con otros sistemas reductores utilizados anteriormente, este sistema presenta las más bajas conversiones.

Lo anterior puede deberse a que el enlace C-S no está lo suficientemente polarizado por el sistema metal-reductor y no se puede proceder a la extrusión de azufre de la molécula. Así mismo, de la literatura se conoce que por estudios de DFT el paladio es el que presenta la interacción más débil con el tiofeno (molécula modelo)⁷ para la formación de tiametalaciclos, presentando la reactividad más baja de los metales del grupo del platino. La formación de tales complejos es un paso importante para que la reacción proceda, además la reacción de generación de hidrógeno entre el borohidruro y el metanol es inmediata, por lo que se propone que la formación de hidrógeno es más rápida que la coordinación del azufre al centro metálico y la transferencia de hidruros al DBT no se favorece eficientemente para generar bifenilo. Por lo tanto se obtiene una baja conversión a bifenilo a pesar de tener una mayor cantidad de borohidruro presente en el medio.

4.1.6 Desulfuración de DBT utilizando MgH₂

El hidruro de magnesio (MgH₂)^{45a} es uno de los materiales generadores de hidrógeno más atractivos en la actualidad pues se forma directamente de la unión de Mg con H₂(g) y alcanza elevados niveles de almacenamiento de éste (7.6% en peso). Sin embargo, la reacción de liberación de hidrógeno es lenta y necesita altas temperaturas (>300 °C); en este estudio se utilizó el hidruro con la finalidad de que pudiera actuar como agente reductor, pues dado que posee dos hidruros se consideró que estos podrían ayudar a reducir el DBT y el átomo de Mg fungiera como agente receptor de azufre para formar MgS cuya entalpía de formación es altamente favorecida (ver sección 4.1.4). Las reacciones se llevaron a cabo bajo las condiciones de reacción anteriores en condiciones estequiométricas, los resultados se muestran en la tabla 4.1.6.1.



Esquema 4.1.6.1 Condiciones generales de desulfuración en presencia de MgH₂.

Entrada	DBT (equiv)	MgH ₂	T (°C)	%Conversión
1	1	1	100	2
2	1	10	130	1

Tabla 4.1.6.1 Resultados de desulfuración con el sistema de hidruro de magnesio, utilizando diferente número de equivalentes y temperatura.

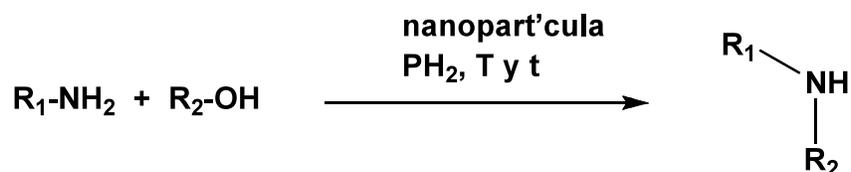
Como se puede observar en la tabla anterior las conversiones son muy bajas a pesar de haber aumentado el número de equivalentes y la temperatura, lo anterior con la finalidad de favorecer la reacción de transferencia de hidruros (entrada 2). Este resultado puede deberse el hidruro de magnesio es prácticamente insoluble en cualquier disolvente orgánico, por lo tanto al no ser soluble la transferencia de hidruros no se puede llevar a cabo en forma eficiente reflejándose esto en las conversiones. En la literatura^{45b} se reporta que la solubilidad del hidruro de magnesio puede darse si el sistema consta de magnesio metálico, un halogenuro de magnesio bajo una atmósfera de hidrógeno y en THF de preferencia. Se propone este sistema como una alternativa para que al volver al hidruro de magnesio soluble se favorezca la reacción y se aumente la conversión, no sólo a nivel estequiométrico, sino catalítico.

4.2 Alquilación de aminas con nanopartículas de paladio.

Como se explicó en la sección 4.1.1.1, al llevar a cabo reacciones de desulfuración en el sistema MeOH/H₂ y utilizando hexadecilamina como estabilizador se encontró una reacción secundaria, la cual corresponde a la metilación de la amina por efecto del metanol para dar productos de mono, di y trialquilación.

Como consecuencia de este resultado se decidió estudiar la reactividad de los complejos de paladio en reacciones de alquilación de aminas. Para llevar a cabo la reacciones se utilizó como precursor catalítico el complejo [Pd(dippe)Me₂].

El esquema 4.2.1 ilustra el sistema general de estudio para este tipo de reacciones:



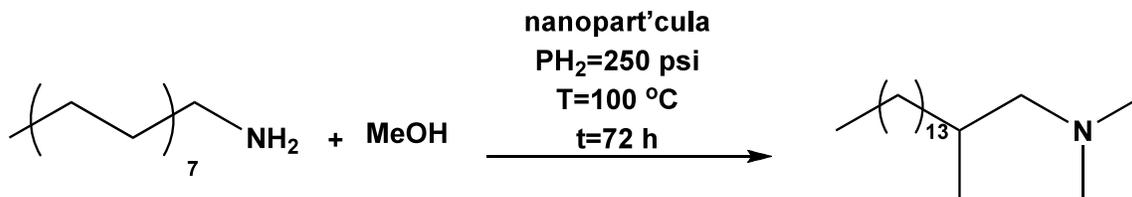
Esquema 4.2.1 Esquema general de la reacción de alquilación de aminas con alcoholes.

Cabe destacar que en este estudio se utiliza el alcohol en condiciones “neat”, lo que indica que funciona tanto como agente alquilante y como disolvente en las diferentes reacciones.

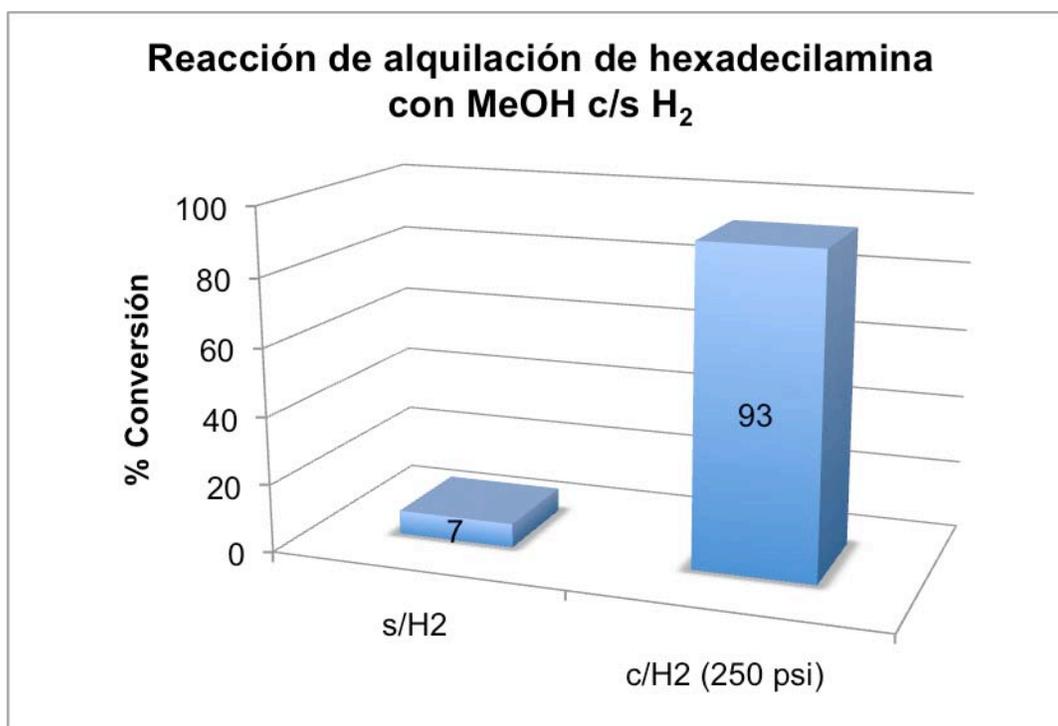
4.2.1 Reacciones de alquilación de aminas con el sistema MeOH/H₂

Se evaluó la reactividad del precursor catalítico (1 equivalente) con la hexadecilamina (5 equivalentes), utilizando metanol como disolvente a T=100 °C y un tiempo total de reacción de 72 horas. En este experimento se evaluó el efecto de la presencia de hidrógeno en la reacción, por lo que se realizaron dos experimentos, uno en el que no se empleó hidrógeno y el otro que se llevó a cabo bajo 250 psi de H₂. El análisis cuantitativo de los productos de

reacción se realizó mediante GC-MS y resonancia magnética de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Los resultados se muestran en la gráfica 4.2.1.1



Esquema 4.2.1.1 Reacción de alquilación de hexadecilamina (estructura propuesta en base a la patente US Patent 7227040)^{29b}



Gráfica 4.2.1.1 Resultados de alquilación de hexadecilamina c/s H_2 .

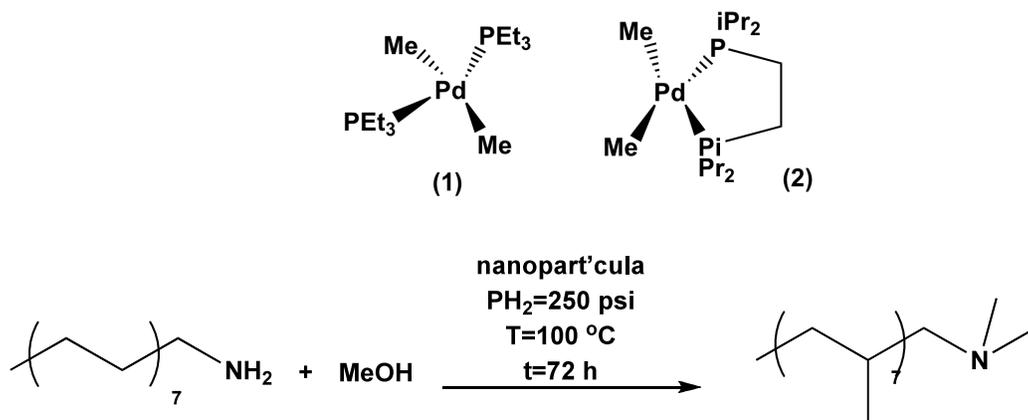
En la gráfica 4.2.1.1 se observa que la reacción de alquilación se favorece con la presencia de hidrógeno, ya que la conversión al producto de alquilación es mayor al 90% que en

comparación con el sistema sin hidrógeno que sólo presenta una conversión del 7% bajo las mismas condiciones de reacción. En las reacciones de desulfuración se observaban varios productos de alquilación, en cambio en este sistema sólo se observa la amina trialquilada, lo anterior puede deberse a que en el sistema con DBT existe una competencia entre ambas reacciones y la alquilación no se ve favorecida por completo resultando en una mayor actividad y en consecuencia en varios productos de alquilación.

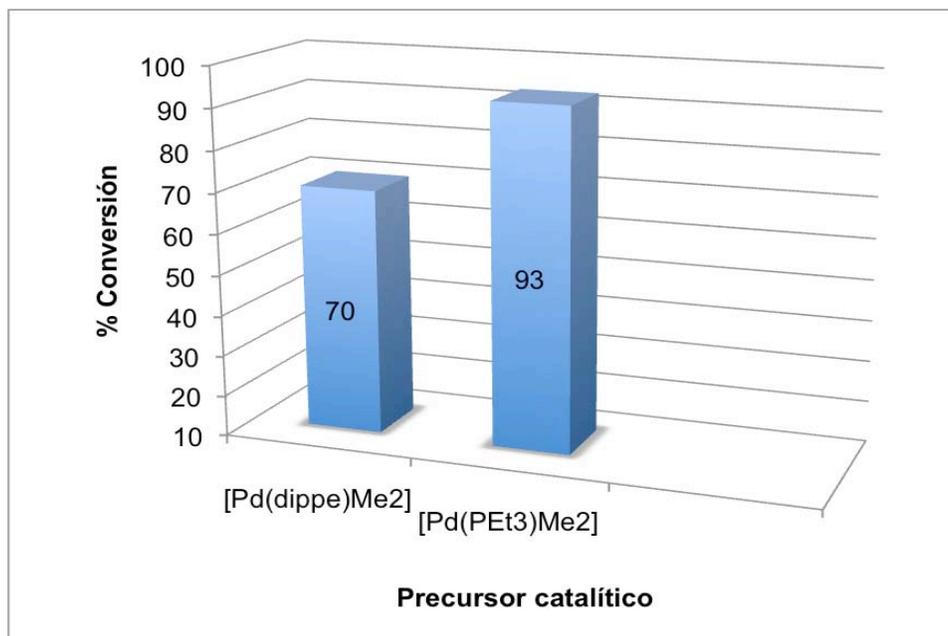
4.2.2 Reacciones de alquilación utilizando diferentes precursores catalíticos

Se evaluó el efecto del precursor catalítico en la reacción de alquilación utilizando las mismas condiciones de reacción que fueron evaluadas anteriormente con la presencia de hidrógeno.

Los resultados se observan en la gráfica 4.2.2



Esquema 4.2.2.1 Precursores catalíticos utilizados en la reacción de alquilación de hexadecilamina y sistema utilizado.

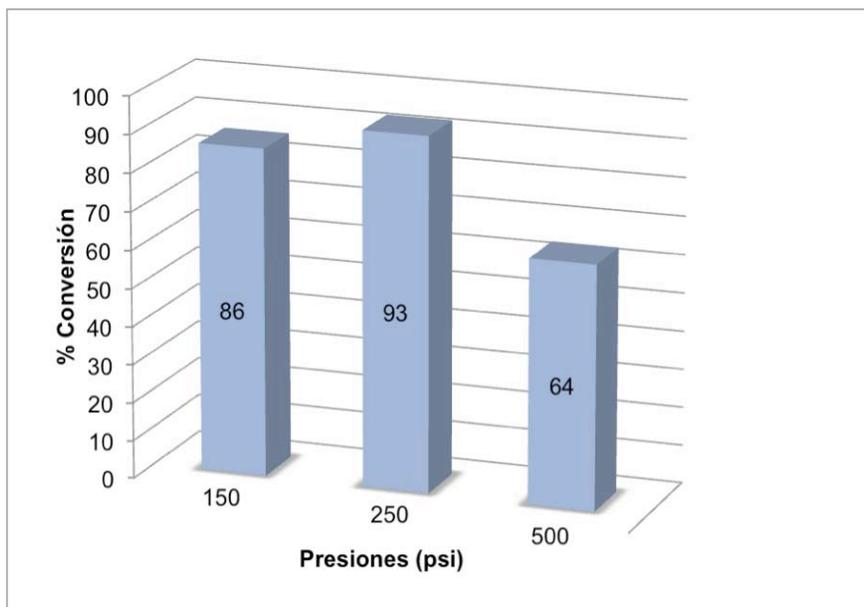
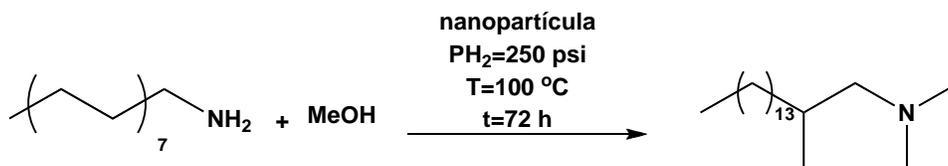


Gráfica 4.2.2.1 Resultados de la reacción de alquilación con diferentes precursores catalíticos.

De los resultados obtenidos se puede inferir que se presenta un comportamiento parecido al que se explicó con un experimento similar en desulfuración, con el uso de la fosfina (dippe) es la que presenta una mejor conversión debido al efecto quelato que le otorga una mayor estabilidad. En base a lo anterior se decidió usar el precursor 2 para las reacciones de alquilación subsecuentes.

4.2.3 Reacciones de alquilación variando las presiones utilizadas en el sistema MeOH/H₂

Una vez determinado que el sistema presenta una mejor conversión con la presencia de hidrógeno, se estudió el efecto sobre el sistema al variar diferentes condiciones de presión. Los resultados se muestran en la gráfica 4.2.3.



Gráfica 4.2.3.1 Alquilación de hexadecilamina variando presiones.

De la gráfica anterior se observa que al aumentar la presión, la conversión se ve favorecida pero decrece al usar 500 psi de H_2 , lo anterior puede deberse a que el catalizador se descompone o es inhibido por la presión de hidrógeno. De lo anterior se infiere que las condiciones más favorables de reacción son con la presencia de hidrógeno en el sistema y 500 psi.

4.2.4 Reacciones de alquilación de aminas con diferentes alcoholes

Una vez determinadas las condiciones de reacción óptimas para la alquilación de la hexadecilamina, se procedió a evaluar otros alcoholes como agentes alquilantes de la

misma, las reacciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de reacción anteriormente utilizadas. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.4.1.

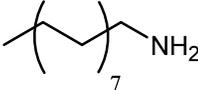
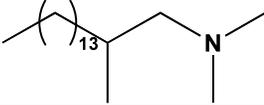
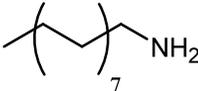
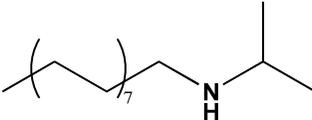
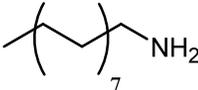
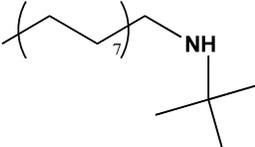
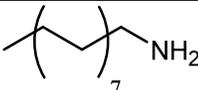
Entrada	Relación Pd:Amina	Amina	Alcohol	Producto	% Conversión
1	1:5		MeOH		93
2	1:5		Isopropanol		100
3	1:5		Terbutanol		82
4	1:5: 10.5 Pd:Amina:Fenol		Fenol	-----	0

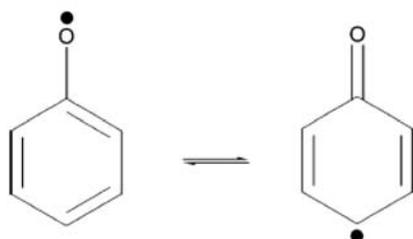
Tabla 4.2.4.1 Reacciones de alquilación de la hexadecilamina usando diferentes alcoholes.

De la tabla anterior se observa que al utilizar otros alcoholes como agentes alquilantes se obtienen buenas conversiones del producto alquilado (>80%), así mismo se observa que al utilizar alcoholes secundarios como el isopropanol o terciarios como el terbutanol la reacción es selectiva hacia la monoalquilación.

Se puede inferir también que al aumentar el tamaño del grupo alquilo del alcohol las conversiones bajan un poco, probablemente debido al impedimento estérico que se presenta por parte del grupo terbutílico.

Como se observa en la entrada 4, al usar fenol no se obtuvo reacción, como se expuso en la sección 2.3 puede deberse a que el fenol no posee β -hidrógenos disponibles que permitan

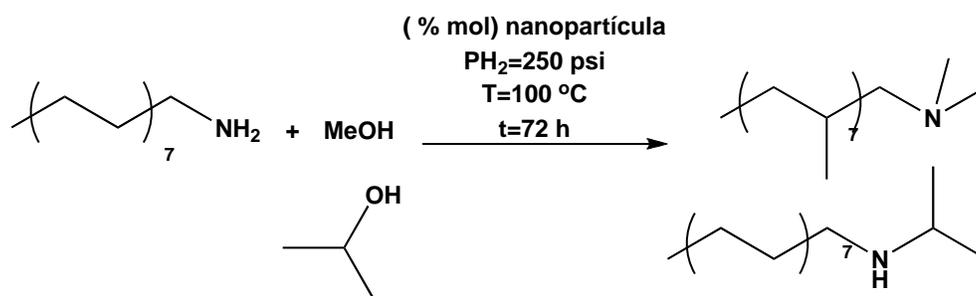
que se obtenga el producto de oxidación correspondiente. Otra posibilidad es que el mecanismo de alquilación utilizando alcoholes terciarios sea vía deshidratación de alcoholes, lo que genera un carbocatión terciario el cual puede alquilar la amina; sin embargo, se conoce que el ion fenoxi es más estable pues es estabilizado por resonancia y la energía de disociación del enlace C-O en fenoles es alta, lo cual no favorecía el rompimiento de este enlace⁴⁷.



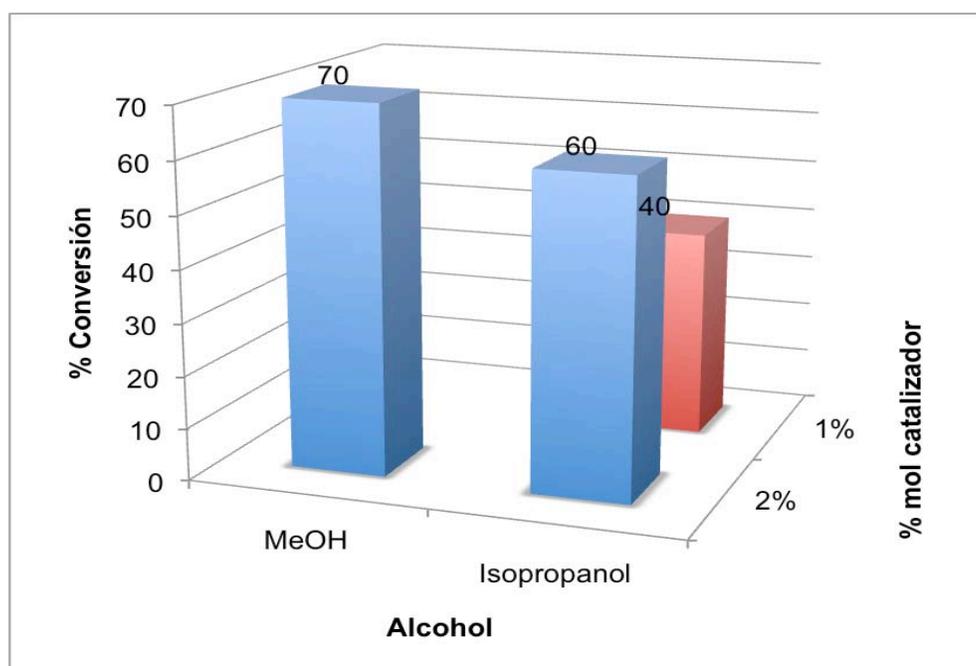
Esquema 4.2.4.1 Estructuras resonantes del ion fenoxi, producto de la reacción de disociación del fenol⁴⁰.

4.2.5 Reacción de alquilación de aminas en condiciones catalíticas utilizando diferentes alcoholes y aminas.

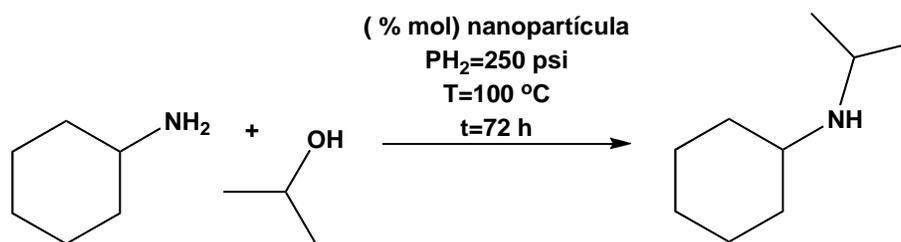
Las mismas condiciones de reacción fueron evaluadas, aumentando la cantidad de amina y empleando cantidades catalíticas del precursor catalítico. Se evaluaron estas condiciones utilizando diferentes alcoholes y ciclohexilamina. Las condiciones de reacción se presentan en el esquema 4.2.5.1



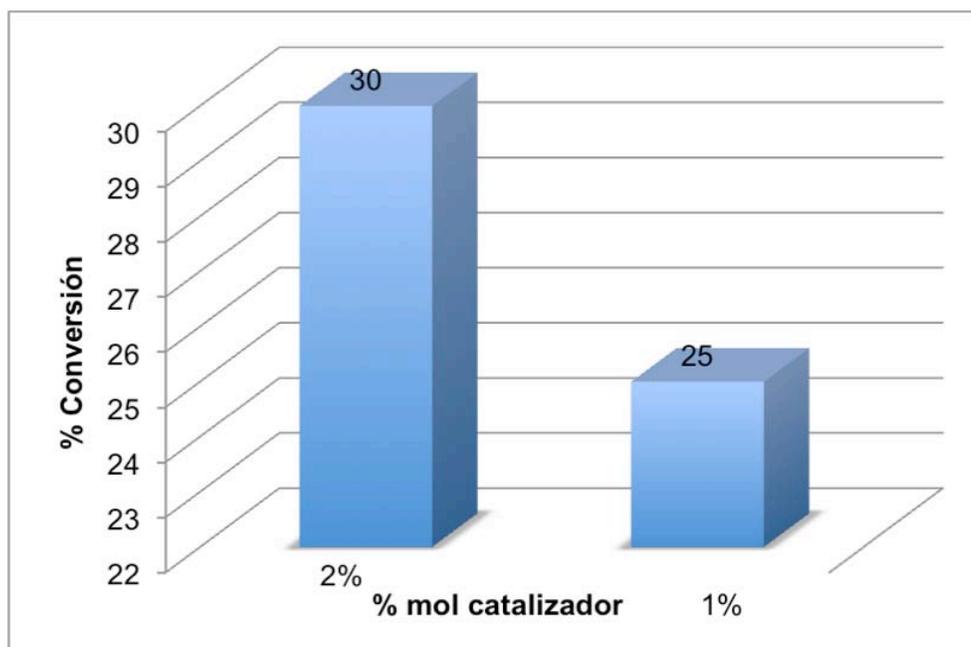
Esquema 4.2.5.1 Sistema utilizado para las reacciones de alquilación en condiciones catalíticas



Gráfica 4.2.5.1 Resultados de alquilación de hexadecilamina con diferentes alcoholes en condiciones catalíticas.



Esquema 4.2.5.2 Sistema utilizado para la reacción de ciclohexilamina en condiciones catalíticas



Gráfica 4.2.5.2 Resultados de la reacción de alquilación de ciclohexilamina con isopropanol en condiciones catalíticas

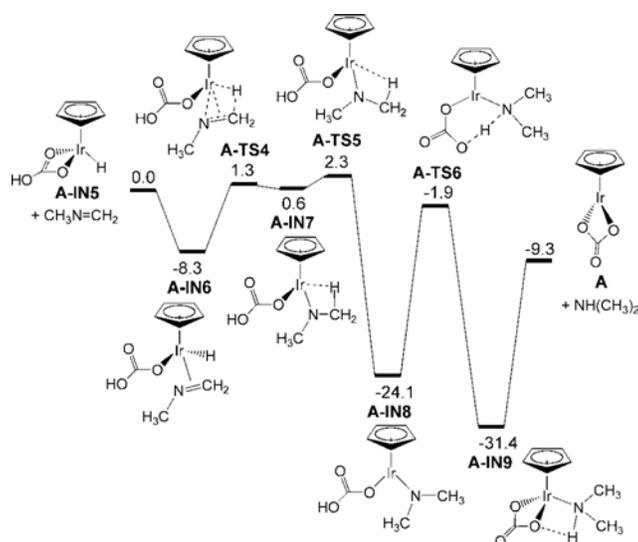
De las dos gráficas anteriores se puede observar que al utilizar un 2% mol de catalizador (relación precursor:substrato 1:50, 70% de conversión) se obtiene una mejor conversión al utilizar metanol como agente alquilante, debido posiblemente a que se presenta impedimento estérico al usar isopropanol; esto se corrobora cuando al utilizar 1% mol (relación precursor:substrato 1:100) de catalizador la conversión cae a un 40%. Por lo que se propone

que las conversiones pueden mejorar si se utiliza un agente estabilizador que permita evitar la aglomeración de las nanopartículas y evite la precipitación de paladio metálico, ya que parte de la hexadecilamina puede estar realizando esta función.

De la gráfica 4.2.5.2 se observa que al utilizar otro substrato como ciclohexilamina se obtiene una conversión entre el (25-30%) utilizando isopropanol como agente alquilante. La conversión es baja pues presenta un importante impedimento estérico por parte del substrato como del agente alquilante, se propone el uso de un agente estabilizador y el uso de una base que favorezca el paso de oxidación al alcohol, lo que puede permitir un aumento en la conversión.

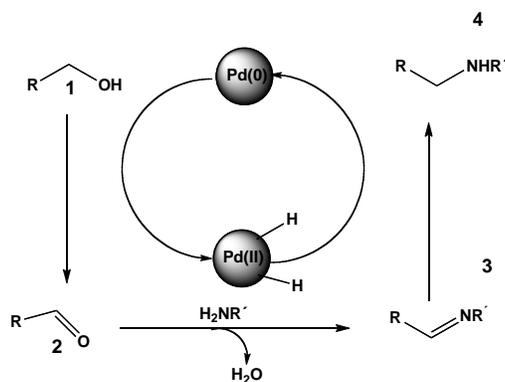
4.2.6. Propuestas mecanísticas para la reacción de alquilación .

Con base a los resultados presentados al utilizar alcoholes primarios y secundarios como agentes alquilantes y de acuerdo a la propuesta realizada por el grupo de trabajo de Williams³⁶ y el estudio de DFT por parte del grupo de Eisenstein⁴⁷, se propone que la reacción de alquilación de aminas por alcoholes utiliza como fuerza motriz de la reacción la pérdida de agua realizándose en tres pasos principales: **(1)** el paladio en nanopartículas cataliza la oxidación del alcohol, **(2)** Ocurre una adición nucleofílica de la amina al aldehído y **(3)** el paladio en nanopartículas cataliza la reducción de la imina a la amina secundaria resultante. Durante estos pasos ocurre la coordinación del alcohol y la imina al centro metálico. Es necesaria la disociación de la amina del metal para poder regenerar el catalizador y de acuerdo a datos termodinámicos reportados en el estudio de Eisenstein este es el paso que requiere la mayor cantidad de energía.



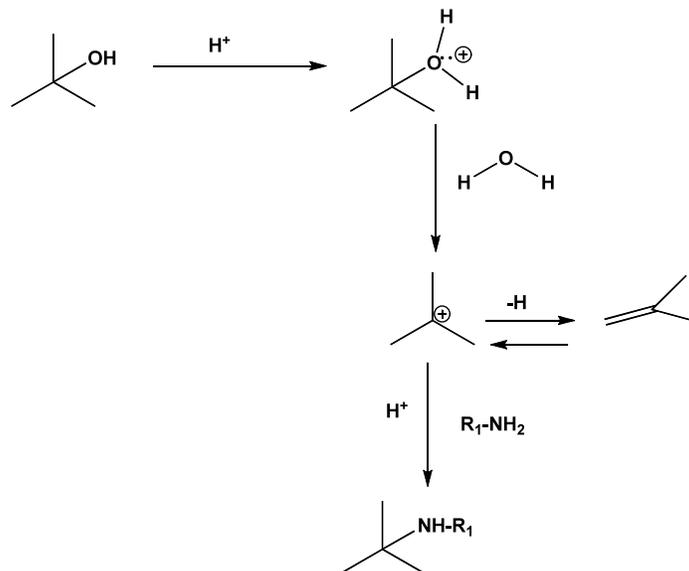
Esquema 4.2.6.1 Reducción de la imina utilizando el catalizador $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$, se muestra que la disociación de la amina (**A-IN9**) requiere 22.1 kcal/mol y regenera el catalizador **A**⁴⁸

Para el caso de la polialquilación de la amina como ocurre con metanol, se propone que el intermediario imina no es capaz de coordinarse por el nitrógeno y la reacción puede proceder vía un complejo η^2 -iminio o vía la enamina.



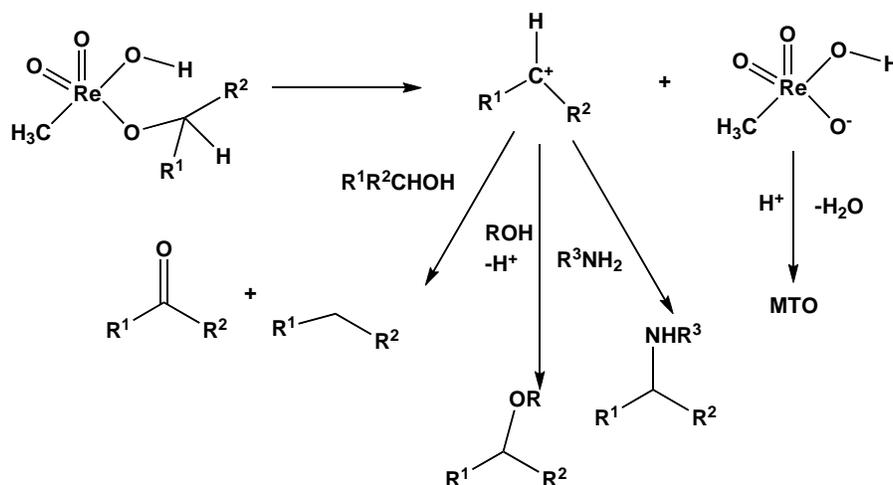
Esquema 4.2.6.2 Modelo de alquilación de aminas con alcoholes utilizando nanopartículas de paladio.

Para el caso de alcoholes terciarios como el terbutanol se propone que éste puede actuar como agente alquilante vía una deshidratación de alcoholes⁴⁰.



Esquema 4.2.6.3 Alquilación de aminas vía deshidratación de alcoholes

Como se puede apreciar en el esquema anterior, la reacción de deshidratación del alcohol transcurre a través de un carbocatión terciario. A través de una eliminación de hidrógenos se obtiene el alqueno correspondiente. La reacción entre el intermediario y la formación del alqueno es reversible por lo que el alqueno también puede contribuir a la formación del carbocatión terciario, el cual es el que actúa como la especie activa para alquilar. Esta reacción ocurre generalmente en medio ácido o se utilizan soportes con propiedades ácidas como alúmina o zeolitas para generar un ambiente en el que pueda proceder la reacción. Sin embargo el grupo de Espenson⁴⁸ ha reportado el uso de trióxido metilrenio (MTO, por sus siglas en inglés) que en cantidad de trazas puede catalizar la deshidratación de alcoholes para formar olefinas a temperatura ambiente y en presencia de aminas favorece la alquilación de estas independientemente del disolvente que se use.

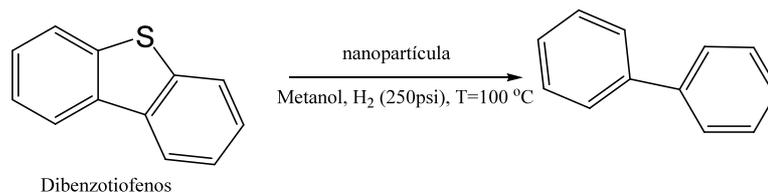


Esquema 4.2.6.4 Complejo de renio (MTO), el cual puede catalizar diferentes reacciones como formación de cetonas, éteres y aminas terciarias⁴⁸.

Con este antecedente se propone que durante la reacción se generan especies de Pd(II), las cuales pueden actuar como ácidos de Lewis⁴⁹ que activan la olefina, generando un carbocatión terciario que es atacado nucleofílicamente por la amina y genera el producto de alquilación correspondiente.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

-Se evaluó una variedad de sistemas reductores en reacciones de desulfuración de DBT para dar como producto el bifenilo, encontrándose que los mejores resultados se obtienen al utilizar como precursor catalítico el complejo $[Pd(dippe)Me_2]$ con el sistema de MeOH/H₂, utilizando 2-etil hexanoato de sodio como estabilizador. Se obtuvieron conversiones entre 22-32%.



Lo anterior comprueba la sinergia que existe en el sistema para poder llevar a cabo la transferencia de hidruros.

-Se encontró que la reacción no puede llevarse a cabo en condiciones catalíticas pues se propone que el aceptor de azufre es el PdS, el cual es más estable termodinámicamente que el H₂S. Por lo tanto en las reacciones de desulfuración el aceptor de azufre es el mismo centro metálico.

-Las reacciones de alquilación de aminas con alcoholes en condiciones “neat” se obtuvieron con rendimientos muy buenos (mayores al 80%) de conversión en condiciones estequiométricas, siendo favorecida la monoalquilación al utilizar alcoholes con impedimento estérico como el isopropanol o terbutanol. Así mismo al utilizar alcoholes con menor impedimento estérico como el metanol se obtiene como producto mayoritario (rendimiento mayor al 90%) la formación de aminas terciarias. Las reacciones se ven afectadas por la presión y el catalizador que se use.

-La alquilación se pudo escalar a nivel catalítico (1 y 2 mol % de catalizador), obteniéndose rendimientos mayores al 60% para alcoholes primarios y 30% para alcoholes secundarios.

-Se logró la activación del enlace C-S de DBT al utilizar diversos sistemas reductores en condiciones estequiométricas; para un trabajo a futuro se propone utilizar aceptores de azufre termodinámicamente estables que favorezcan el escalamiento a nivel catalítico. Por otro lado, para la formación de enlaces C-N con alcoholes empleando nanopartículas de paladio se propone explorar la reactividad utilizando otras aminas y alcoholes, realizando estudios tanto de condiciones de reacciones así como del mecanismo involucrados en las mismas.

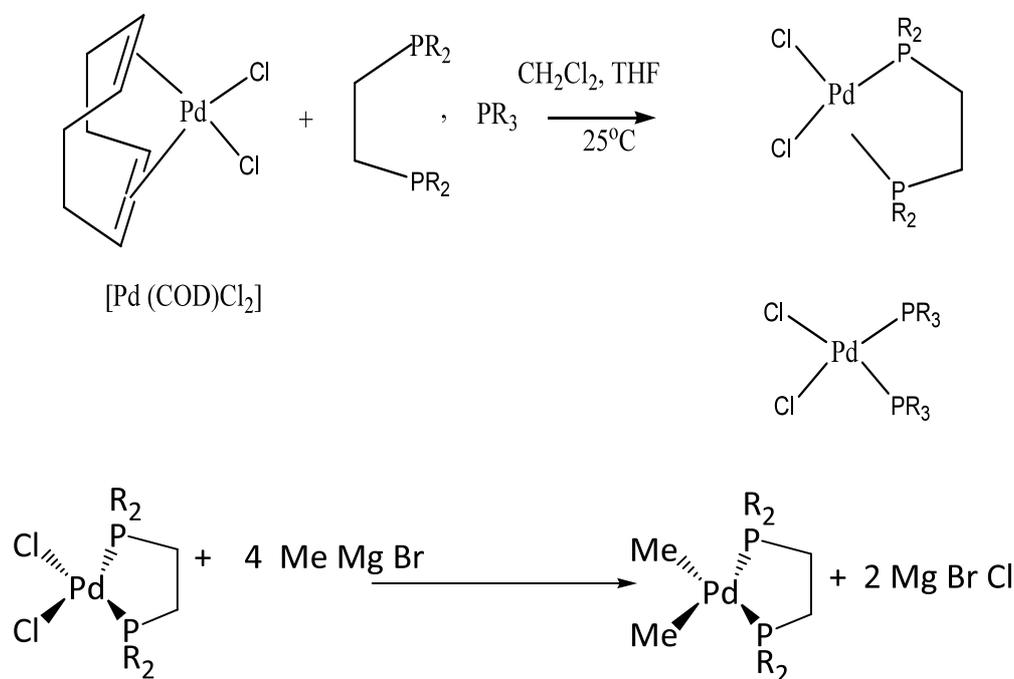
**CAPÍTULO VI.
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

6.1 Metodología e Instrumentación

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo usando material y técnicas Schlenk, así como caja de guantes, bajo argón (Praxair 99.998). Tolueno, Metanol (J.T. Baker) fueron secados y destilados de soluciones moradas oscuras de sodio/benzofenona en el caso de tolueno y soluciones blancas de magnesio/yodo para el caso del metanol. MeMgBr (3.0 M en solución de dietil éter) fue recibido de Aldrich y usado como se recibió, DBT, (COD) PdCl₂, hexadecilamina, 2-etil hexanoato de sodio, fueron obtenidos de Aldrich, secados a vacío, y usados. PEt₃ y Dtbe fueron obtenidas de Aldrich y usadas, 1,2-Bis (diisopropilfosfino)etano (dippe) fue preparada como se reporta⁴⁶. Los disolventes deuterados fueron adquiridos en Cambridge Isotope Laboratories los cuales fueron guardados en malla molecular de 3 Å en la caja MBraun de guantes (<1 ppm de H₂O y O₂). Los espectros de resonancia magnética de ¹H y ³¹P fueron determinados a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian de 300 MHz en benzeno-*d*₆. Los desplazamientos químicos de ³¹P{¹H} fueron recabados con respecto a una referencia externa de 85% de H₃PO₄. Todos los espectros de resonancia magnética fueron recabados en tubos (0.38 cm) WILMAD NMR con válvulas J.Young. Las determinaciones de CG-Masas fueron recabadas en un equipo Agilent 5975C con una columna capilar DB-5MS de 30 m*250 μm*0.25 μm

6.2 Precursores de nano partículas

Los complejos [(PEt₃)₂PdCl₂] (1), [(dippe) PdCl₂] (2) fueron preparados siguiendo los procedimientos informados en la literatura⁴⁰. Los compuestos metilados fueron preparados por una reacción de los compuestos clorados con exceso de MeMgBr.



Esquema 6.2.1 Preparación de las nanopartículas.

6.3 Experimentos de desulfuración con el sistemas alcohol/H₂: En la caja MBraun de guantes se cargan en un reactor de 100 ml el precursor catalítico metilado ($6\text{-}8 \times 10^{-5}$ mol), seguido de DBT ($6\text{-}8 \times 10^{-5}$ mol), hexadecilamina (3.41×10^{-4} mol) y se le agregan 15 ml del disolvente a utilizar, se cierra y se presuriza con hidrógeno, se lleva a la temperatura deseada y se deja 72 h de reacción. Al transcurrir el tiempo de reacción se burbujea el hidrógeno en Pb(OAc)₂, se abre y se filtra en una columna de celita la mezcla de reacción, para un posterior análisis de rendimiento por CG-Masas para cuantificar la conversión.

6.4 Experimentos de desulfuración con el sistema Pd/Al₂O₃/MeOH/H₂: En la caja MBraun de guantes se cargan en un reactor de 100 ml el precursor catalítico metilado que

fue previamente dispersado en alúmina por la técnica de mojado incipiente y secado a vacío por 4 h ($6-8 \cdot 10^{-5}$ mol), seguido de DBT ($6-8 \cdot 10^{-5}$ mol), y se le agregan 15 ml del disolvente a utilizar, se cierra y se presuriza con hidrógeno, se lleva a la temperatura deseada y se deja por 72 h de reacción.

6.5 Experimentos de desulfuración con el sistema $\text{SiHEt}_3/\text{H}_2\text{O}$: En la caja MBraun de guantes se cargan en un reactor vidrio con válvula Young, el precursor catalítico metilado ($6-8 \cdot 10^{-5}$ mol), seguido de DBT, c/s estabilizador y se le agregan 15 ml del disolvente a utilizar (relación 2:1, THF:H₂O), se cierra se lleva a la temperatura deseada y se deja 72 h de reacción.

6.6 Experimentos de desulfuración con el sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$: En la caja MBraun de guantes se cargan en un reactor vidrio con válvula Young, el precursor catalítico metilado ($6-8 \cdot 10^{-5}$ mol), seguido de DBT y se le agregan 15 ml del disolvente a utilizar (relación 1:1, Tolueno:MeOH), se cierra se lleva a la temperatura deseada y se deja 72 h de reacción.

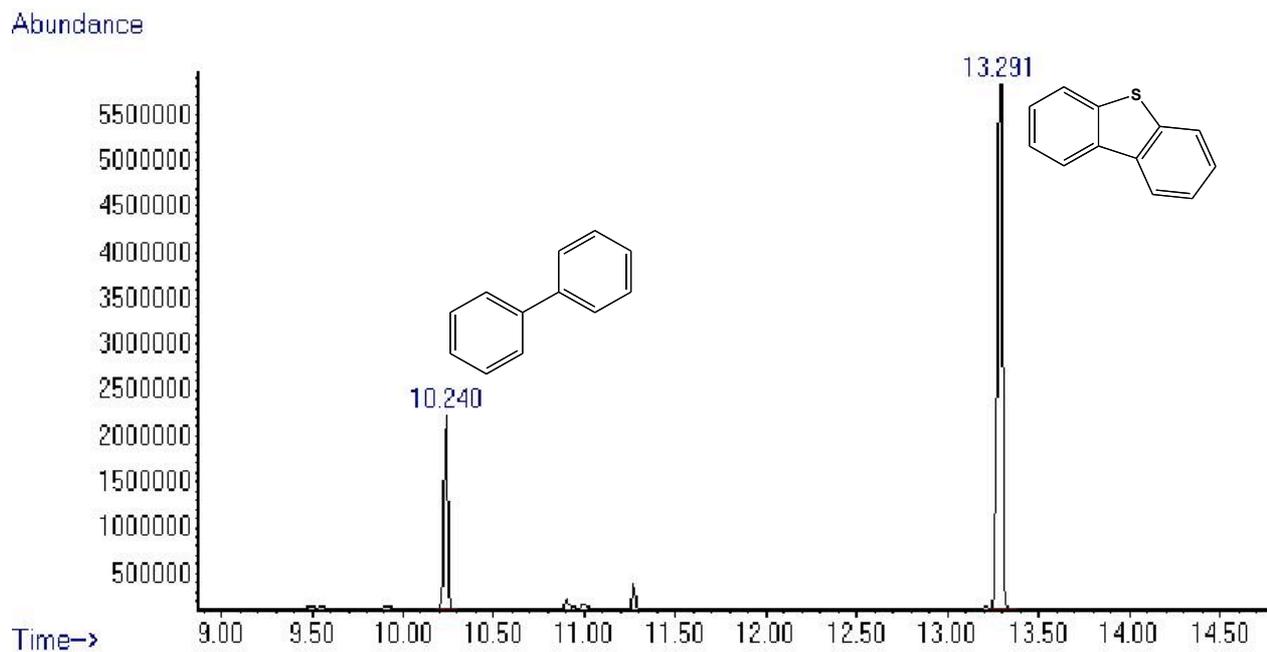
6.7 Experimentos de desulfuración con el sistema MgH_2 : En la caja MBraun de guantes se cargan en un reactor en un reactor de 100 ml, el precursor catalítico metilado ($6-8 \cdot 10^{-5}$ mol), seguido de DBT, MgH_2 (relación 1:2 y 1:10 con el precursor) y se le agregan 15 ml del disolvente a utilizar (tolueno), se cierra se lleva a la temperatura deseada y se deja 72 h de reacción.

6.8 Alquilación de hexadecilamina y ciclohexilamina

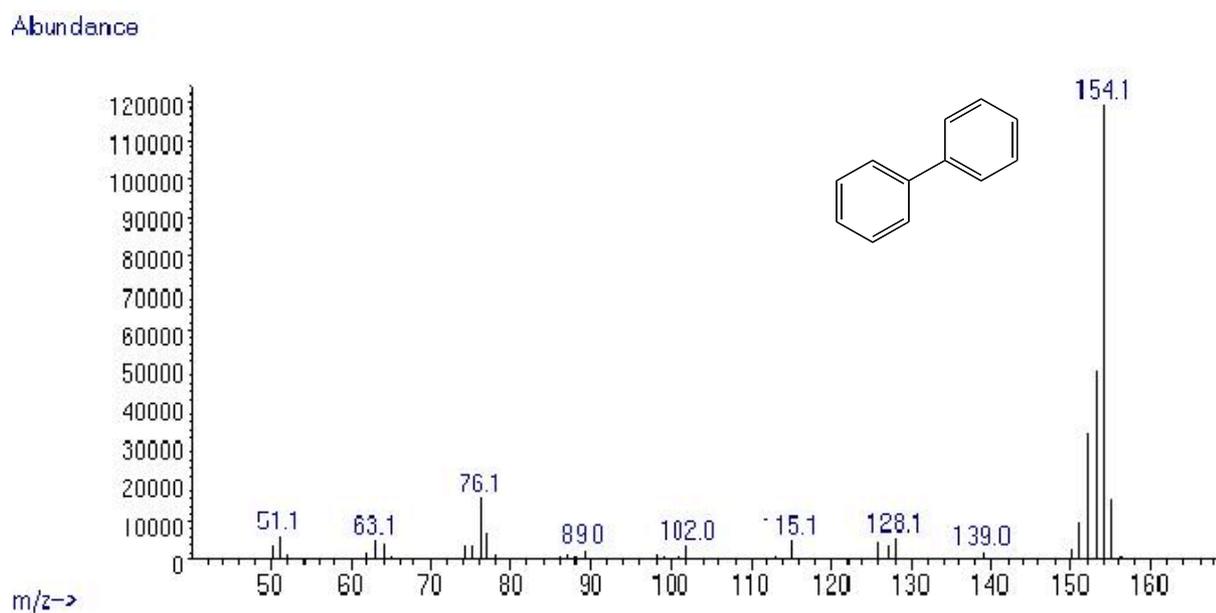
Las reacciones se llevan a cabo en un reactor de 100 ml de acero inoxidable con las especificaciones antes mencionadas:

- a) Condiciones estequiométricas: 1 equiv ($6.8 \cdot 10^{-5}$ mol) de precursor catalítico y 5 equivalentes de la amina ($3.13 \cdot 10^{-4}$ mo), empleando los diferentes alcoholes.
- b) Condiciones catalíticas: Se emplean 50 equiv ($2.50 \cdot 10^{-3}$) de amina y 1 equiv de precursor catalítico, en 100 equiv ($5 \cdot 10^{-3}$), empleando los diferentes alcoholes.

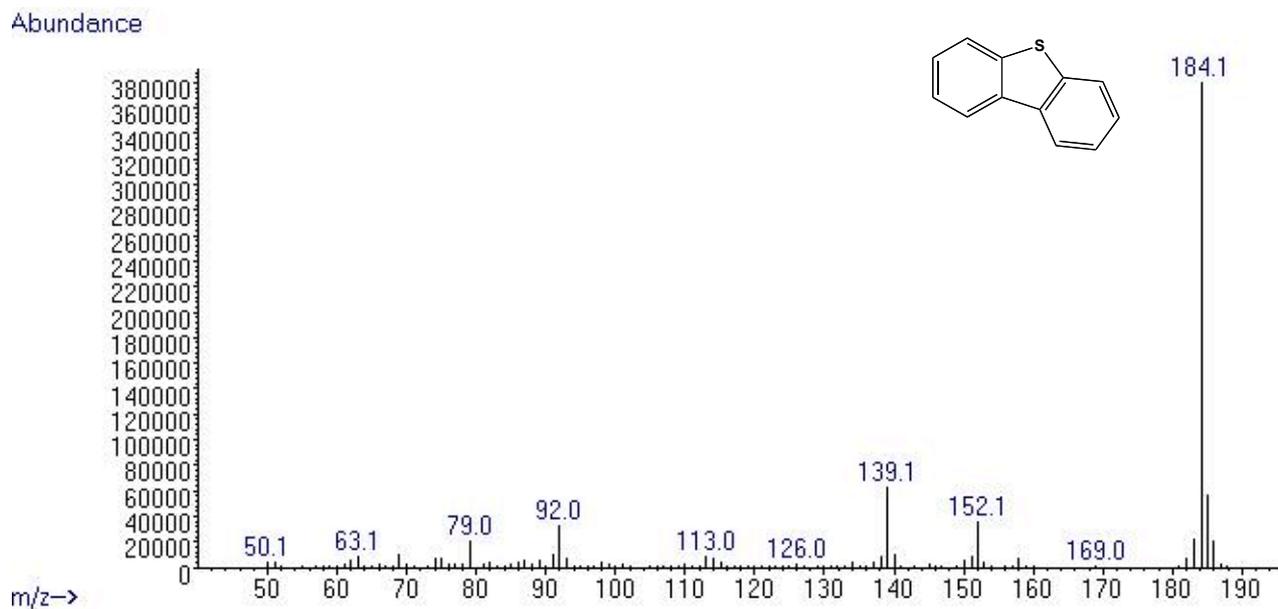
CAPÍTULO VII.
ANEXO



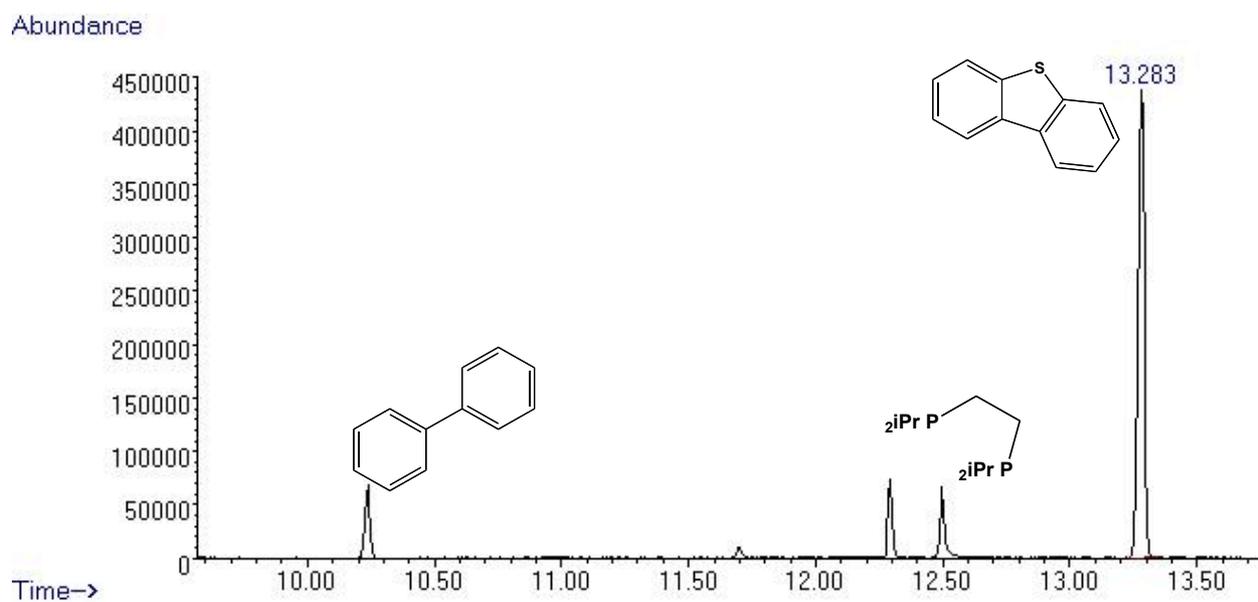
Esquema 7.1 Cromatograma típico de una reacción de desulfuración de DBT utilizando el sistema alcohol/H₂.



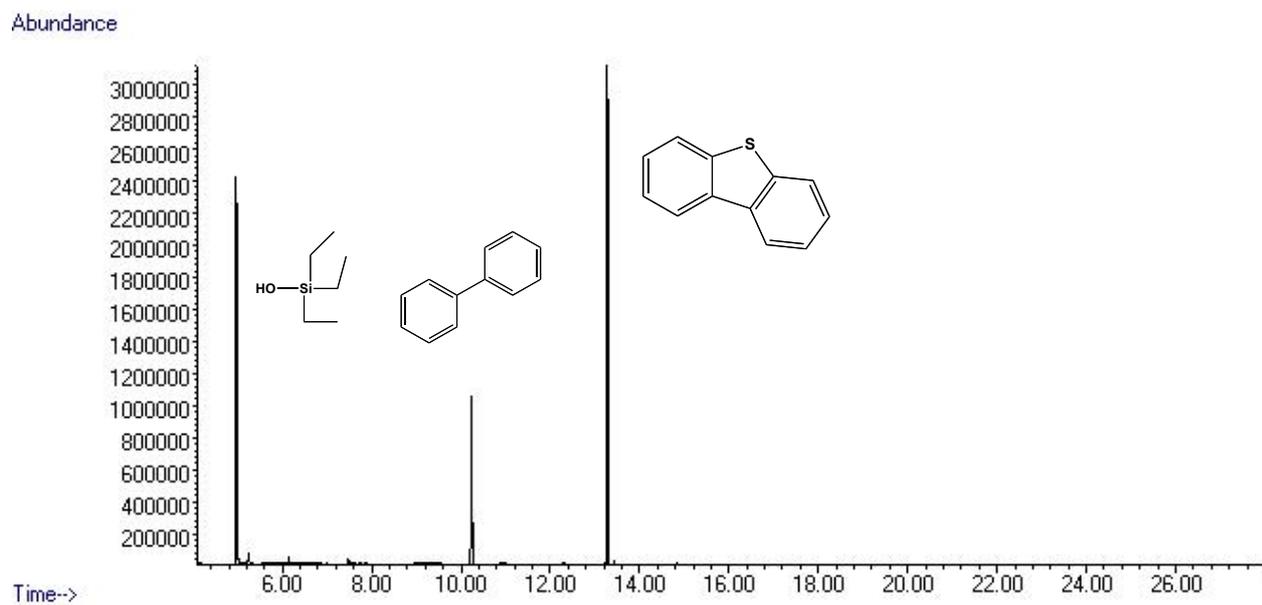
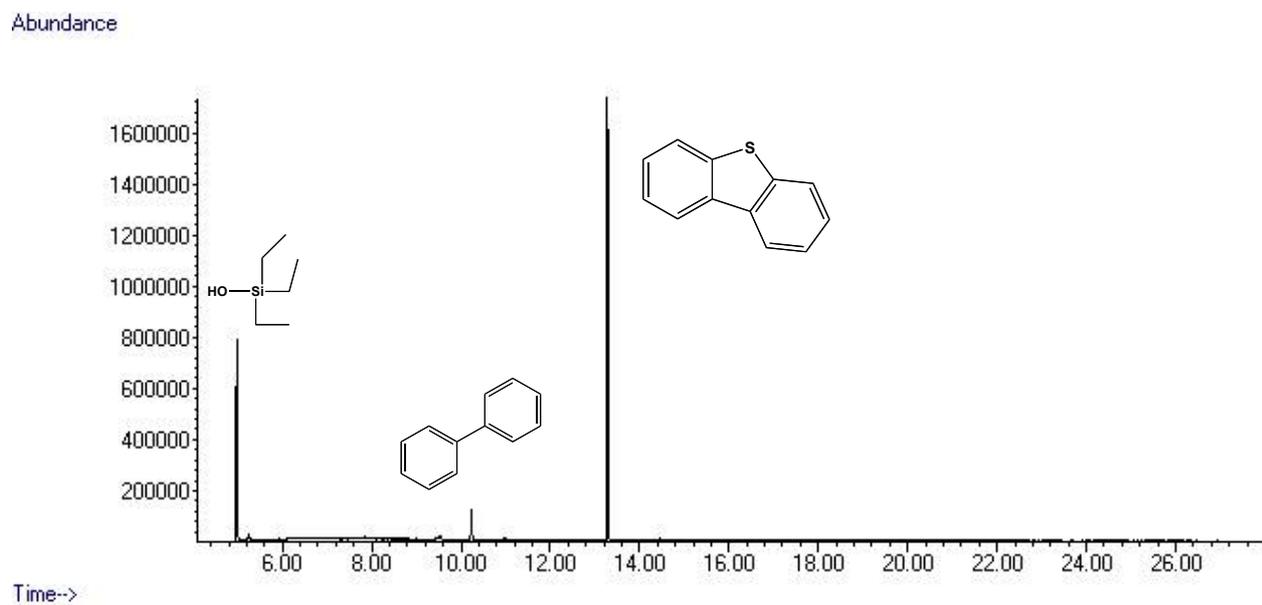
Esquema 7.2 Espectro de masas de bifenilo

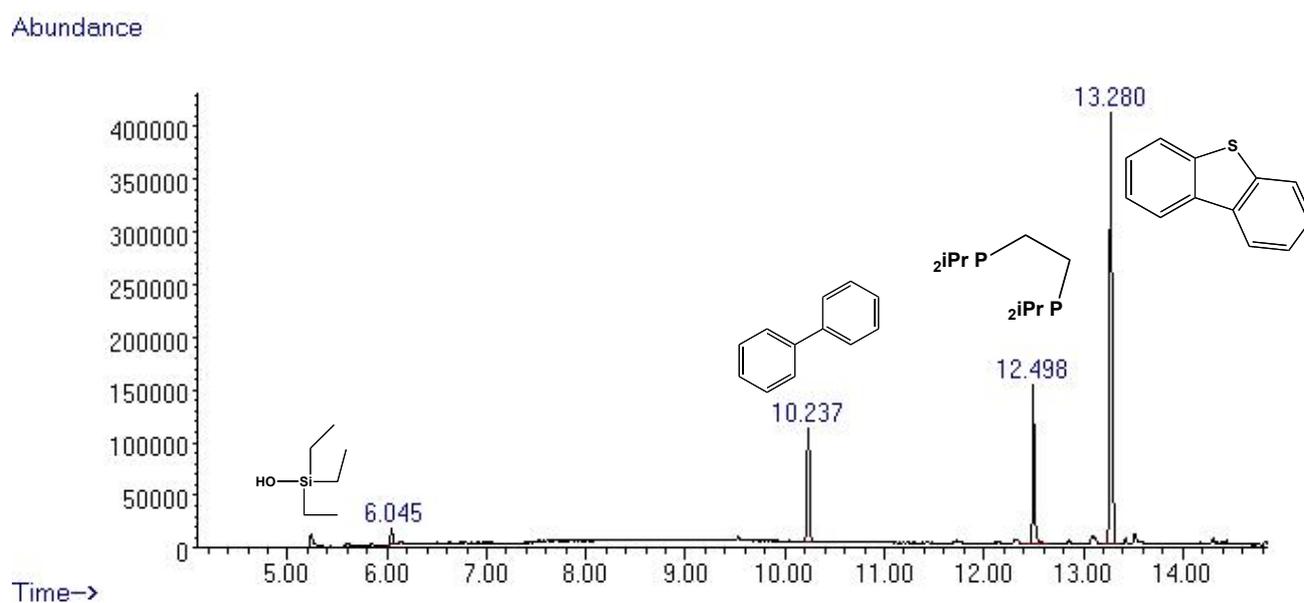
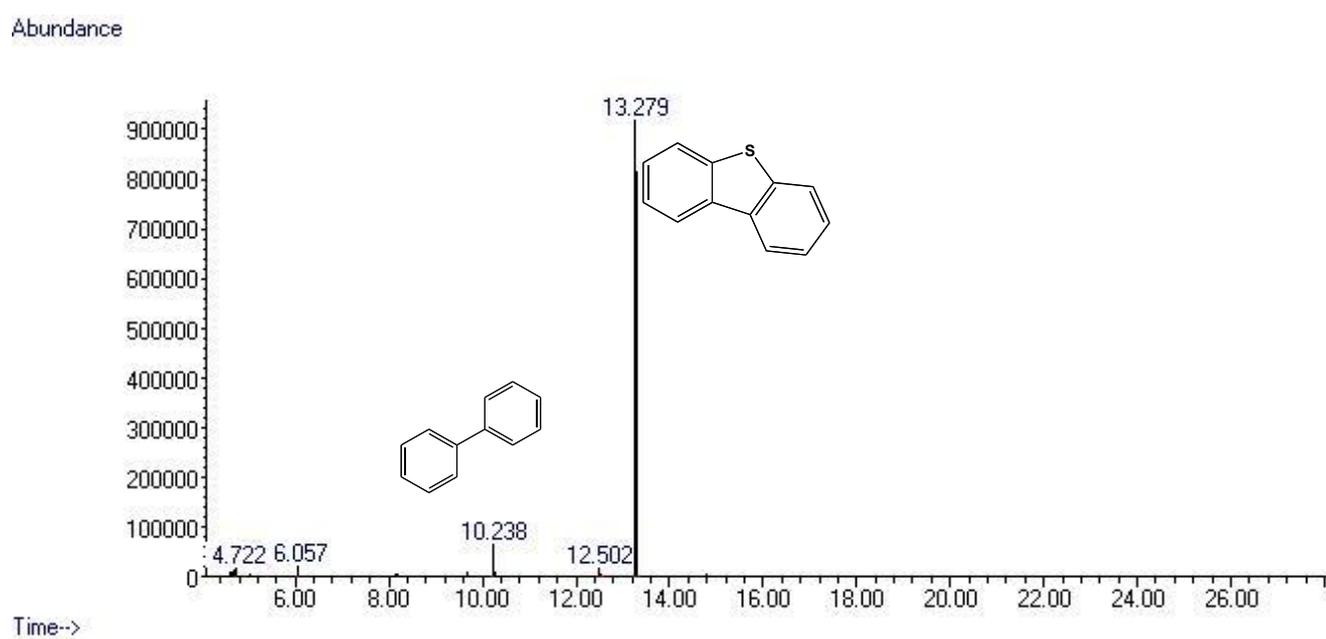


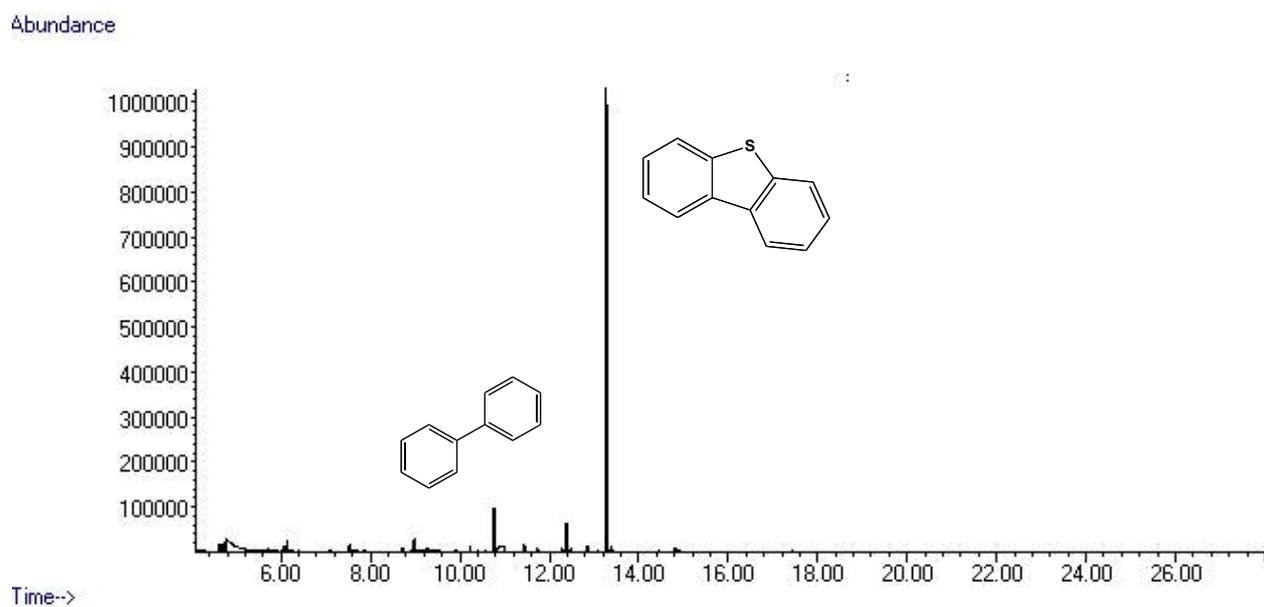
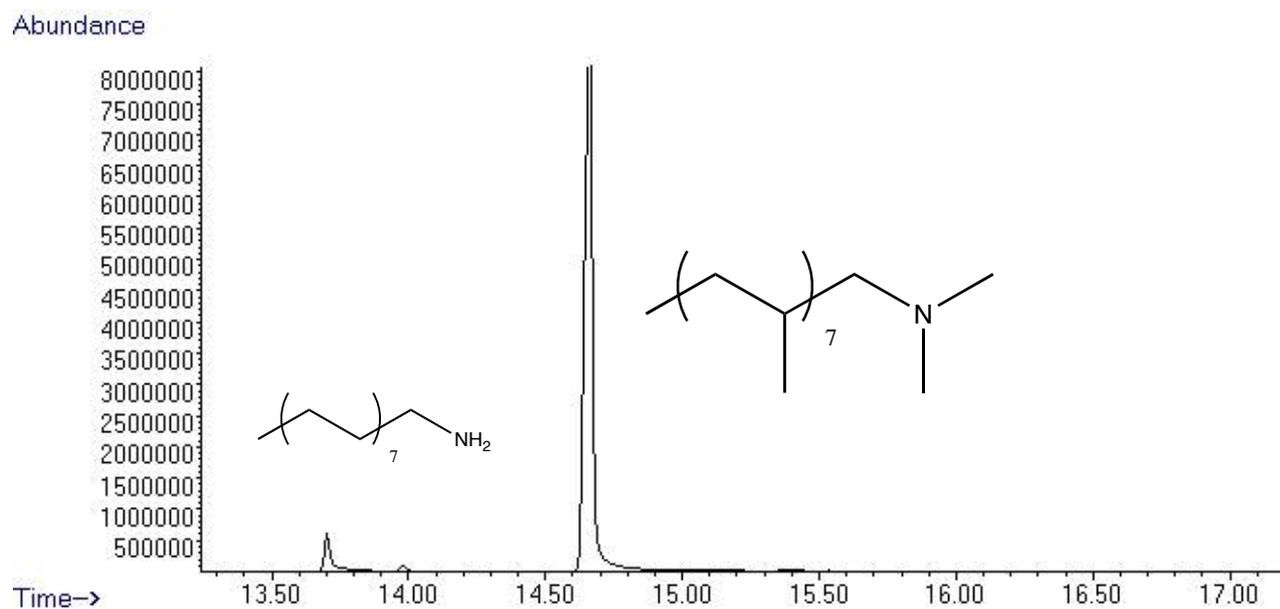
Esquema 7.3 Espectro de masa de DBT



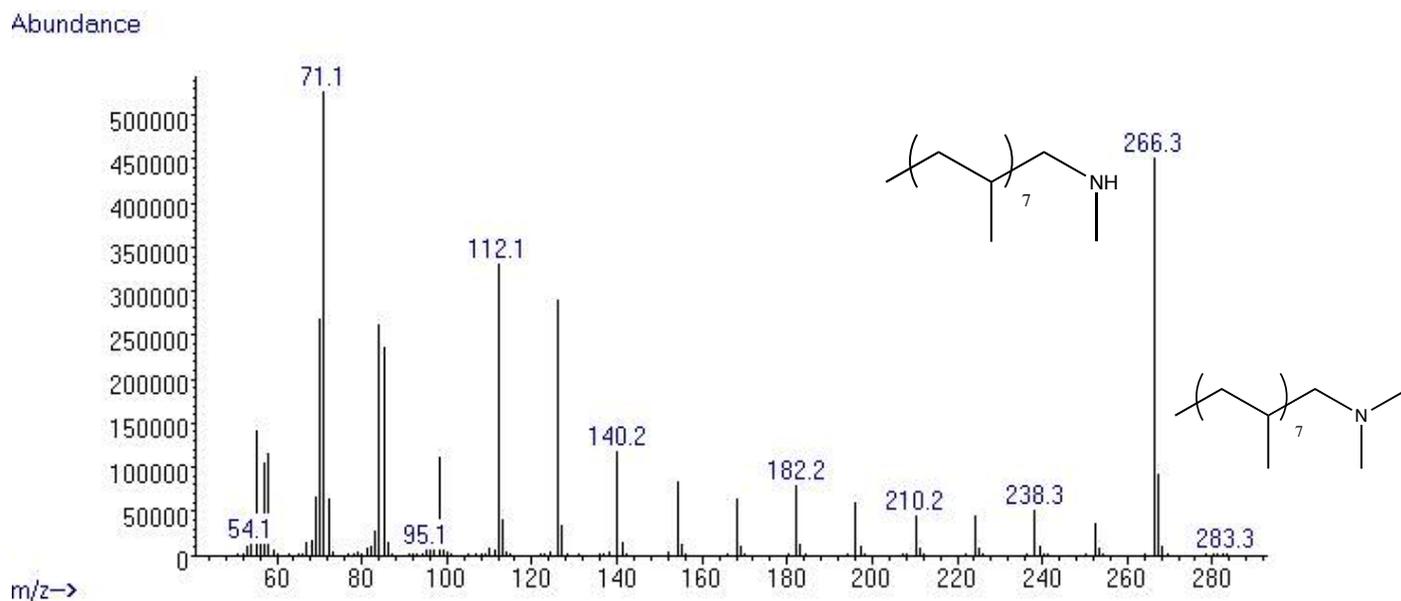
Esquema 7.4 Cromatograma de una reacción de desulfuración de DBT utilizando alúmina.

Esquema 7.5 Reacción de desulfuración con el sistema HSiEt₃/H₂OEsquema 7.6 Reacción de desulfuración con el sistema HSiEt₃/H₂O en alúmina ácida

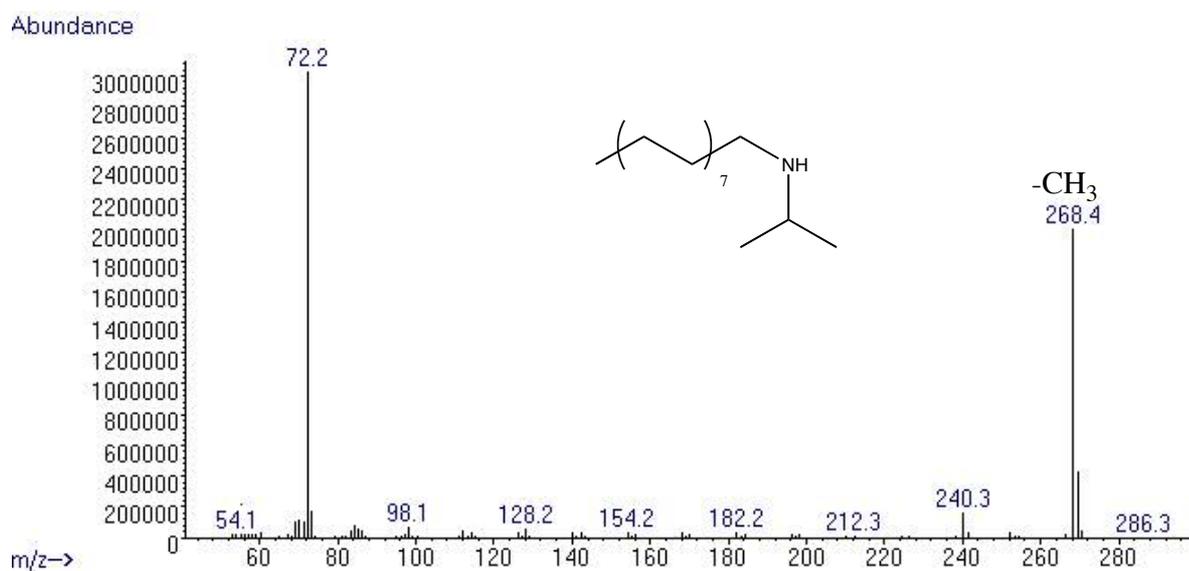
Esquema 7.7 Reacción de desulfuración con el sistema $\text{HSiEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ en malla molecularEsquema 7.8 Reacción de desulfuración con el sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$

Esquema 7.9 Reacción de desulfuración con el sistema MgH_2 

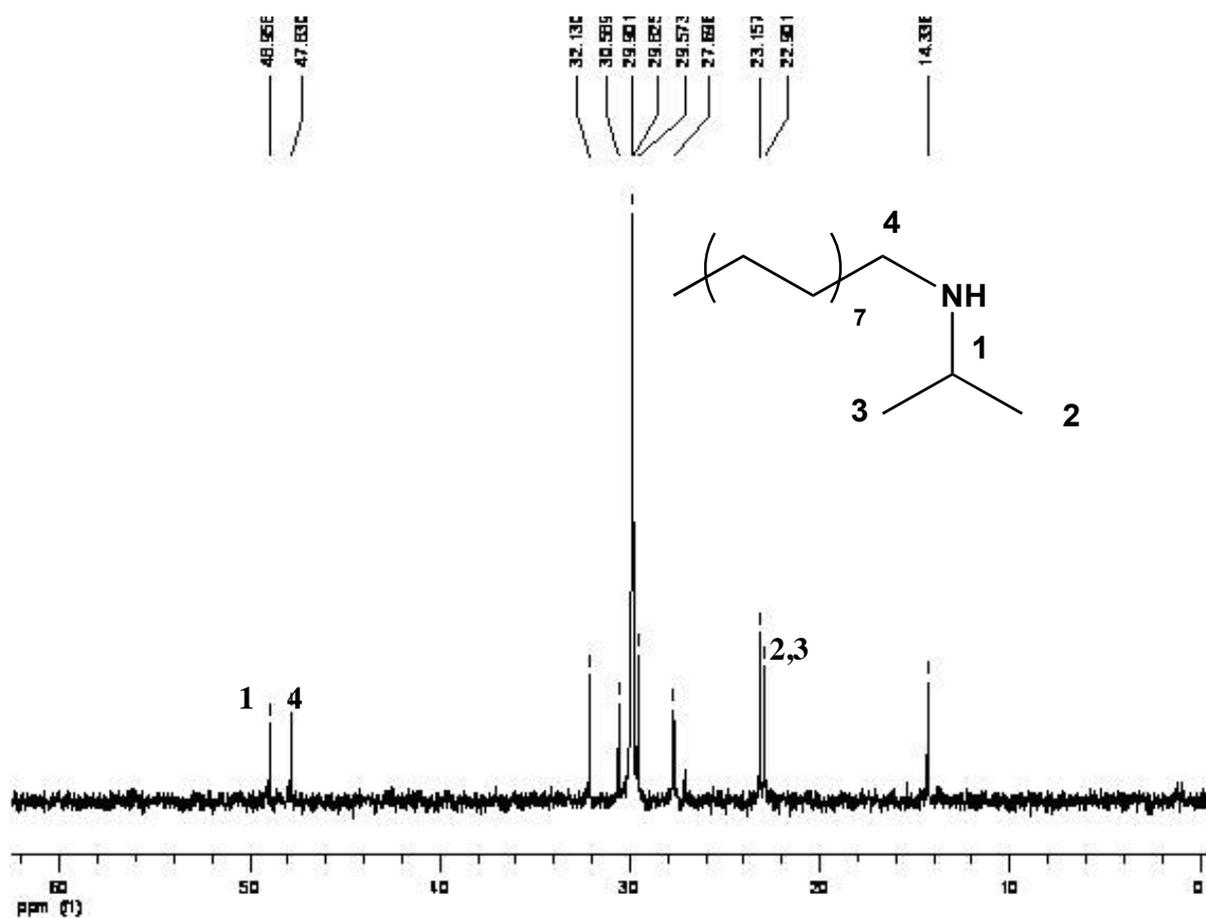
Esquema 7.10 Reacción de alquilación de hexadecilamina con MeOH.



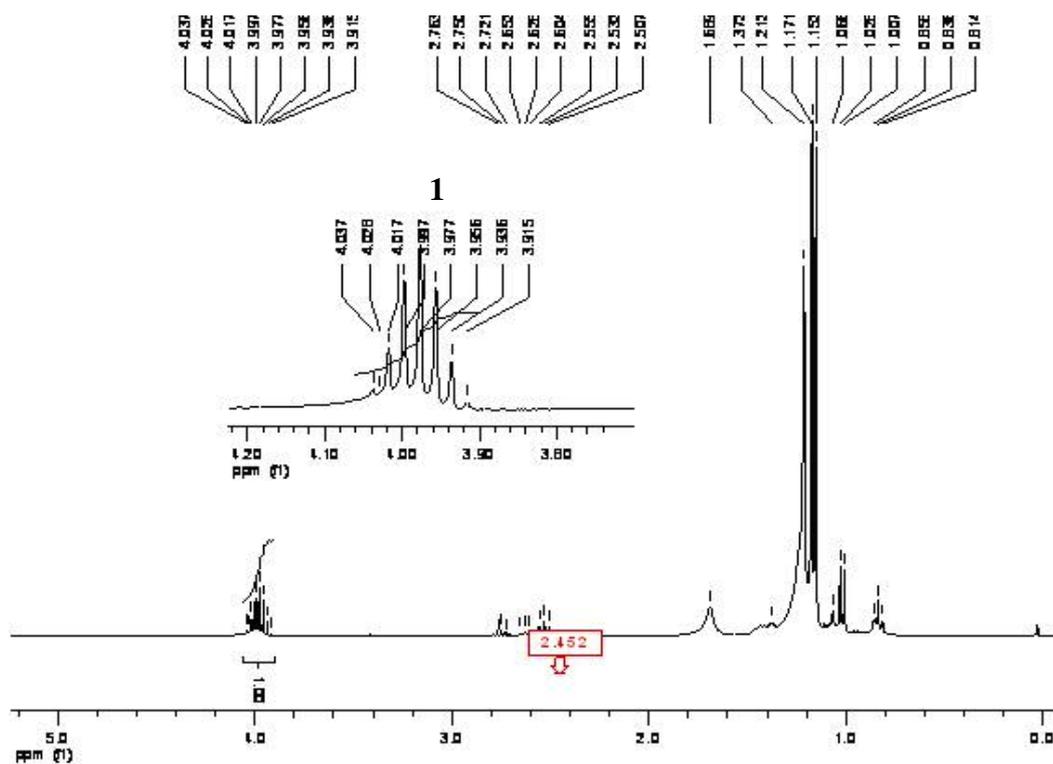
Esquema 7.11 Espectro de masas de la reacción de alquilación de hexadecilamina con MeOH.



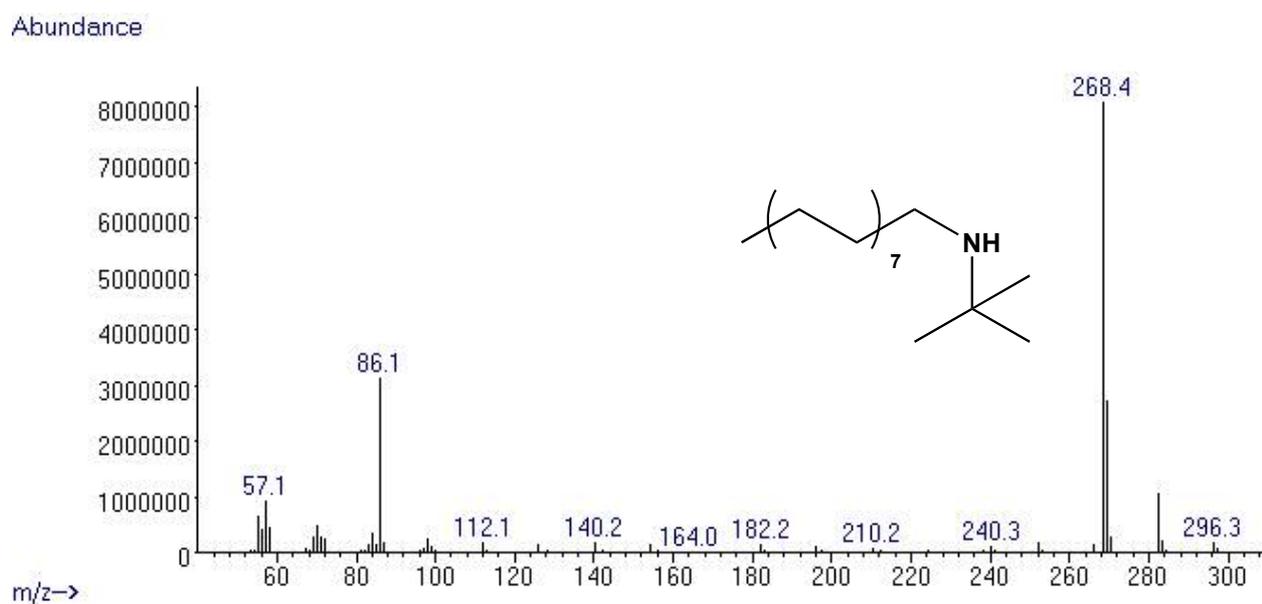
Esquema 7.12 Espectro de masas de la reacción de alquilación de hexadecilamina con isopropanol.



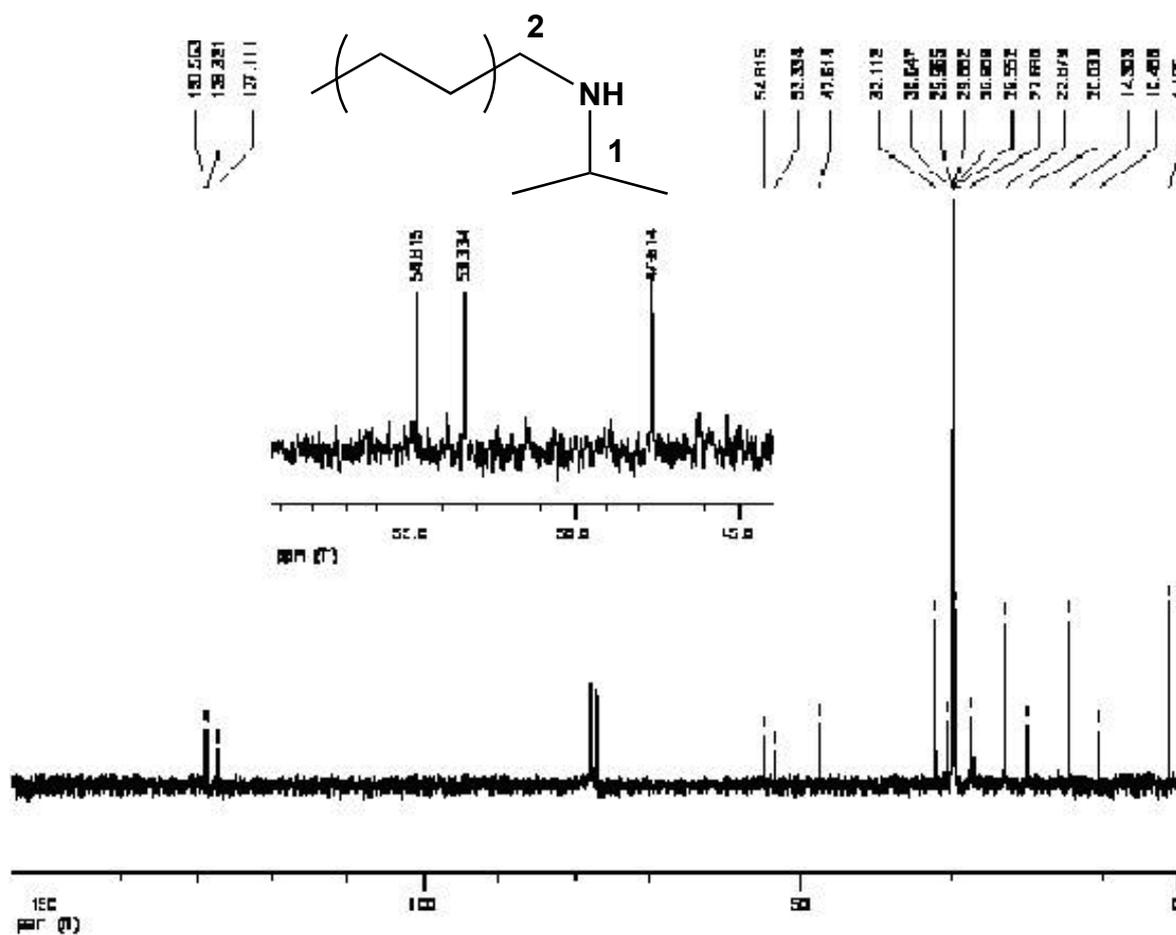
Esquema 7.13 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de alquilación de hexadecilamina con isopropanol.



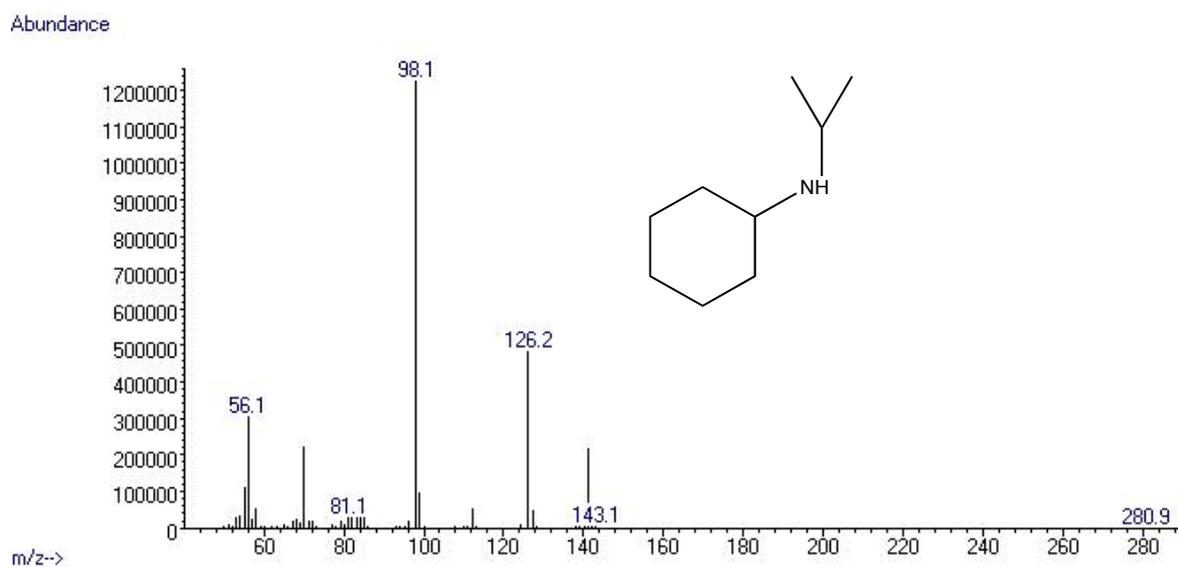
Esquema 7.14 RMN de ^1H de la reacción de alquilación de hexadecilamina con isopropanol.



Esquema 7.15 Espectro de masas de la reacción de alquilación de hexadecilamina con terbutanol



Esquema 7.16 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de alquilación de hexadecilamina con terbutanol.



Esquema 7.17 Espectro de masas de la reacción de alquilación de ciclohexilamina con isopropanol.

CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS

1. (a) Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallic Modelling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, King, R.B. Ed. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.
 - (b) Kabe, T. , Ishihara, A., Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Chemistry and Engineering*. Kodansha & Ed. Wiley-VCH. Tokyo, 1999.
 - (c) Martino, G., Courty, P., Marcilly, C. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 6., 1801.
 - (d) Topsoe, 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.
 - (e) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). European Union. Eu Directive 98/70/EC, 1998.

2. Jones, D., Vivic, D., Martin Chin, R., Roache, J.H., Myers, A. *Polyhedron*, 1997, 18, 3115.

3. (a) Rozanska, X., Saintigny, X., Van Santen, R.A., Clémendot, S., Hutschka, F. *J. Catal.*, 2002, 208, 89.
 - (b) Didier, A. *Inorganic Chem.*, 2007, 46, 1884.

4. (a) Torres-Nieto, J., Brennessel, W., Jones, W.D., García, J.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 4120.
 - (b) Torres-Nieto, J., Arévalo, A., García, J.J. *Inorganic Chem.*, 2008, 47, 11429.
 - (c) P. Raybaud, G. Kresse, Hafner, J., H. Toulhoat. *J. Phys. Condens. Matter* 1997, 9, 11085

-
5. (a) Watanabe, Y., Tsuji, T., Ohsugi, Y. *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 2667.
(b) Petersenn, A. *Arch. Pharm. (Weinheim)*.1991, 324, 411.
6. (a) Angelici, R.J. *Organometallics*, 2001, 20, 1259.
(b) Ates, T.A., Jones, W.D. *Inorganic Chem.* 2008, 47, 10889.
7. Atesin, T.A., Oster, S.S., Skugrud, K., Jones, W.D., *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 2798.
8. (a) Vivic, D., Jones, W.D. *Organometallics*, 1998, 17, 3411.
(b) Vivic, D., Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 33, 7606.
(c) Vivic, D., Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10855.
9. (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.
- 10.(a) García, J.J., Mann, B.E., Adams, H., Bailey, N.A., Maitlis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2179.
(b) García, J.J., Maitlis, P.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 12200.
11. (a) Vivic, D., Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7606.
(b) Arévalo, A., Bernés, S., García, J.J., Picazo, G., Maitlis, P.M. *Organometallics*, 1999, 18, 1680.

- (c) Iretskii, A., Adams, H., García, J.J. Picazo, G., Maitlis, P.M. *Chem. Commun.*, 1999, 61.
- (d) Iretskii, A., García, J.J. Picazo, G., Maitlis, P.M. *Catal. Letters*, 1998, 51, 129.
12. Picazo, G., Arévalo., Bernés, S., García, J.J., *Organometallics*, 2003, 22, 4734. .
13. Clark, P.D., Kirk, M.J., Parvez, M. *Can.J. Chem.*, 1993, 71, 199.
14. Baldovino, V.G., Giraldo, S.A., Centeno, A. *J. Molec. Catal. A.*, 2009, 301, 127.
15. Bianchini, C., Meli, A., Vizza, F. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 4277.
16. Chung, M.K., Schlaf, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7386.
- 17.(a) Ebersson, L., *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*; Springer; N.Y., 1987.
- (b) Iglesias, L.A., García, J.J., *J. Mol. Cat. A.*, 298, 2009, 51.
18. (a)Grazia, Z., Mestroni, G. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1051.
- (b) Popp, F. D.; Schultz, H. P. *Chem. Rev.*, 1962,62, 19
- (c) Noyori, R., Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 97-102
19. (a) Bäckvall, J.E., *J. Organomet. Chem.*, 2002,652, 105.
- (b) Meerwein, H., Schmidt, R., Liebigs., *Ann. Chem.* 1925, 444, 221.
- (c) J. Trocha, H.B. Henbest, *Chem. Commun.*, 1967, 545.

- (d) H.B. Henbest, *Proc. Chem. Soc.*, 964, 361.
20. Guella, g., Zanchetta, B., Patton, B., Miotello, A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17024.
21. Tran, A.T., Huynh, V.A., Friz, E.M., Whitney, S.K., Cordes, D.B., *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 1817.
22. Aghayan, M.M., Boukherroub, R., Bolourtchian, M. *Appl. Organometal. Chem*, 2006, 20, 214–219.
23. Novakova, E.K., McLaughlin, L., Burch, R., Crawford, P., Griffin, K., Hardacre, C., Hu, P., Rooney, D.W. *J. Catal.*, 2007, 249, 93.
24. (a) Buchwald, S.L., Mauger, C., Mignani, G., Scholz, U., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 23.
 (b) Sclummer, B., Scholz, U., *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1599–1626.
 (c) Hartwig, J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2046.
25. Kunz, K., Scholz, U., Ganzer, D., *Synlett.*, 2003, 2428-2439.
26. (a) Kosugi, M., Kameyama, M., Migita, T., *Chem. Lett.*, 1983, 927.
 (b) Guram, A. S., Rennels, R. A., Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995,

34,1348

27. Hartwig, J.F., *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1534.

28. (a) Tripathi, R.P., Verma, S.S., Pandey, J., Tiwari, V.K., *Current Organic Chemistry*, 2008, 12, 1093.

(b) Levi, A.; Modena, G.; Scorrano, G., *Chem. Commun.*, 1975, 6.

(c) Burk, M. J.; Feaster, J. E.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 10125

29. (a) Tillack, A., Hollman, D., Michalik, D., Beller, M., *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47 8881.

(b) Zhang, Z., Sun, X., US Pat. Appl. 2007, 7227040.

30. R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakitt and N. Tongpenyai, *Chem. Commun.*, 1981, 611.

31. Tsuji, Y., Takeuchi, R., Ogawa, H, Watanabe, Y. *Chem. Lett.*, 1986, 293.

32. Fujita, K.I., Yamaguchi, R., *Synlett*, 2005, 4, 560.

33. Fujita, K.I., Enoki, Y., Yamaguchi, R., *Tetrahedron*, 2008, 64, 1943.

34. (a) D. Hollmann, A. Tillack, D., Michalik, Jackstell, R., Beller, M., *Chem. Asian J.*, 2007, 2, 403.

(b) Nixon, T.D., Whittlesey, M.K., Williams, M.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,

2009, 753.

35. Malai Haniti S. A., Hamid, P., Slatford, A., Williams, J., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 1555.

36. Hamid, M.H.S.A.; Allen C.L.; Lamb, G.W.; Maxwell, A.C.; Maytum, H.C.; Watson, A.J.A.; Williams, M.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1766.

37. Laksmikanta, A., Chattopadhyay, K., Ranu, B.C., *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 3982.

38. Cloke, F.G.N., Gibson, V.C., Green, M.L.H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988, 2227.

39. (a) Fryzuk, M.D., Clentsmith, G.K.B., Rettig, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1998, 2007.

(b) Zygan, Z., *Organometallics*, 2002, 21, 5373-5381.

40. Wade, L.G. *Química Orgánica*. Pearson-Prentice Hall. España, 2003.

41. Lide, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics: a Reddy referente book of Chemicals and physical data*, Florida: CRC, 2008. (5-4)-(5-42) pp.

42. Magnode Corporation Website(<http://www.magnode.com/magnode/extrusionexpert-terms.html>).

43. <http://www.quiminet.com/imagen/zeol2.jpg>.
44. Shyamal, B., Samir K. M., Uday T. T., *Energy & Fuels*, 2004, 18, 5, 1228.
45. (a) Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, 7188.
- (b) Lawrence, S., Lawrence, M., EP Pat. Appl. 1983, EP0090926.
46. Becalli, E.M., Broggini, G., Martinelli, M., Scottocornola, S. *Chem. Rev.* 2007, 107, 5318.
47. Balcells, D., Nova, A., Clot, e., Gnanamgari, D., Crabtree, R.H. Eisenstein, O., *Organometallics* 2008, 27, 2529–2535.
48. Zhu, Z., Espenson, J.H. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 324.
49. Muzart, J. *Tetrahedron*, 2005, 61, 4179.

.