



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**“REACTIVIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO CON LA SULFONA DE
DIBENZOTIOFENO Y NITRILOS ALIFÁTICOS”,**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

LAQB. MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES



TUTOR: DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE.

AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente	Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Vladir Basiuk Evdokimenko	Instituto de Ciencia Nucleares, UNAM
Vocal	Dr. David Díaz	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Erick Cuevas Yáñez	Universidad Aut. del Edo. de México

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección y supervisión del Dr. Juventino García Alejandre.

Tutor: Dr. Juventino José García Alejandre.

Sustentante: LAQB. María del Carmen Ortiz Cervantes.

Dedicada a mi familia: mis padres

Rosa y Leobardo,

a mis hermanos Faty y Rafael

y a mi novio Arturo.

AGRADECIMIENTOS.

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, No. de registro 235634), proyecto CONACYT 080606 y DGAPA-UNAM IN-201010

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

Al jurado asignado para la revisión de esta tesis por sus comentarios, Dr. Anatoly Yatsimirsky, Dr. Vladir Basiuk Evdokimenko, Dr. David Díaz, Dr. Ronan Marie Le Lagadec y Dr. Erick Cuevas Yáñez.

Al I.Q. Rafael Iván Puente Lee por ayuda prestada en la obtención de las micrografías de TEM.

Al apoyo de todos los compañeros que han formado parte del laboratorio 304: Dra. Alma Arévalo, M. en C. Alberto Oviedo, Q. Adán Reyes, Q. Nahury Castellanos, M. en C. Lucero González, Q. Grisell Reyes, Q. Paulina Zerecero y la Dra. Farrah Cañavera, por su ayuda y los comentarios vertidos acerca de este trabajo.

A mis padres (Rosa Cervantes y Leobardo Ortiz), a mis hermanos (Faty, Rafa, Isa, Francisco, Mayra y Guadalupe) por todo su apoyo.

Al I.Q. Arturo Jiménez los comentarios realizados a este trabajo, por las horas de espera y todo el tiempo y las experiencias compartidas.

A mis amigas: Dra. Iliana Medina, Lic. Alma Arteaga y L.A.Q.B. Diana García, las cuales me han apoyaron en todo momento.

ABREVIATURAS

δ	Desplazamiento químico
°C	Grados centígrados
AdN	Adiponitrilo
atm	Atmósferas
BEt ₃	Trietilborano
BF	Bifenilo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COD	Ciclooctadieno
conv.	Conversión
CyHex	Ciclohexano
d	Doblete
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Sulfona de dibenzotiofeno
Dcype	1,2-bis((diciclohexil)fosfino)etano
DEA	Dietilamina
dippe	1,2-bis((diisopropil)fosfino)etano
DPA	Dipropilamina
dtbpe	1,2-bis((di(ter-butil))fosfita)etano
DSS	Dodecilsulfato de sodio
EA	Etilamina
EtCN	Propionitrilo
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
h	Horas
HDS	Hidrodesulfuración
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento escalar
LDH	Doble capa de hidróxidos
MeCN	Acetonitrilo
Me ₂ DBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
MeOH	Metanol
nm	Nanómetros (10 ⁻⁹ m)
NPs	Nanopartículas
ODS	Desulfuración oxidativa
P	Presión
PA	Propilamina
% mol	Porcentaje de moles del catalizador
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona
psi	Libras por pulgada cuadrada
q	Señal cuádruple
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
T	Temperatura
t	Triplete
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Frecuencia de ciclos catódicos (ciclos/h)
TPA	Tripropilamina

ÍNDICE

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	6
2.1 Hidrogenación de nitrilos.	6
2.1.1 Hidrogenación de nitrilos alifáticos en sistemas homogéneos.	9
2.1.2 Hidrogenación de nitrilos alifáticos en sistemas heterogéneos.	12
2.1.3 Hidrogenación de acetonitrilo.	14
2.2 Desulfuración oxidativa (ODS).	18
2.3 Reactividad de las sulfonas.	21
2.3.1 Reactividad de las sulfonas con metales de transición.	21
2.3.2 Deoxidesulfuración de sulfonas.	22
2.3.3 2.4. Preparación de nanopartículas de rutenio.	24
3. Objetivos.	27
3.1 Objetivos generales.	27
3.2 Objetivos particulares.	27
4. Hipótesis.	28
5. Resultados y discusión.	29
5.1 Hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio.	29
5.1.1 Efecto del disolvente en la hidrogenación de acetonitrilo.	29
5.1.2 Efecto de la temperatura en la hidrogenación de acetonitrilo.	40
5.1.3 Efecto de la presión de hidrógeno en la hidrogenación de acetonitrilo.	41
5.1.4 Efecto del tiempo de reacción en la hidrogenación de acetonitrilo.	42
5.2 Hidrogenación de nitrilos de mayor tamaño de cadena con nanopartículas de rutenio.	44
5.2.1 Hidrogenación de propionitrilo.	44
5.2.2 Hidrogenación de adiponitrilo.	49
5.3 Deoxidesulfuración de la sulfona de dibenzotiofeno con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.	50
5.3.1 Efecto de trietilborano en la deoxidesulfuración de la sulfona de DBT.	51
5.4 Deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con nanopartículas de rutenio.	53
6. Conclusiones.	58
7. Parte experimental.	60
7.1 Condiciones generales.	60
7.2 Experimentos de hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio.	61

7.3 Experimentos de hidrogenación de propionitrilo con nanopartículas de rutenio.	62
7.4 Experimentos de hidrogenación de adiponitrilo con nanopartículas de rutenio.	63
7.5 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT.	64
7.6 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con BEt_3 .	64
7.7 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con nanopartículas de Ru.	65
8. Bibliografía.	67
9. Apéndice.	71

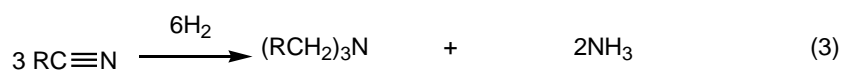
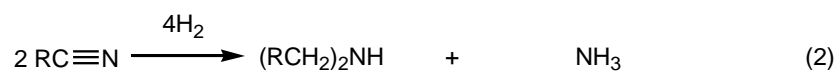
1. INTRODUCCIÓN.

Las aminas pueden ser preparadas por diferentes métodos, algunos de ellos son directos con el empleo de amoníaco o aminas, o indirectos como la síntesis de Gabriel. También pueden ser preparadas a partir de la reducción de grupos funcionales nitro, oxima, imina, amida, azidas o nitrilo, siendo esta última la de mayor importancia industrial.¹

Algunos ejemplos de hidrogenación de nitrilos con importancia industrial son la producción de diversas aminas alifáticas provenientes de nitrilos de ácidos grasos con uso comercial². La hexametilendiamina es empleada en la producción de nylon-6,6, es obtenida en su mayoría por la hidrogenación catalítica heterogénea de del adiponitrilo (AdN) con níquel Raney (Ni-Al).³ La hidrogenación de nitrilos representa una ruta con alta economía atómica y de valor para la síntesis de aminas.⁴

La selectividad en la hidrogenación de nitrilos está dada principalmente por la naturaleza del catalizador. Así, es conocido que los catalizadores de rutenio favorecen en general la formación de aminas primarias, mientras que platino y paladio favorecen las aminas secundarias y terciarias.⁵

En el Esquema 1 se muestra la producción de aminas primarias vía hidrogenación de nitrilos (1), habitualmente va acompañada de la formación de aminas secundarias (2) y terciarias (3).⁶



Esquema 1. Hidrogenación de nitrilos.

Principalmente, la hidrogenación de nitrilos se efectúa con catalizadores heterogéneos con metales de transición soportados. Para el caso de rutenio existen diversos trabajos de catálisis homogénea^{4, 7} y heterogénea.⁸ Sin embargo, hay pocos trabajos acerca de la hidrogenación de nitrilos con nanopartículas⁹, uno de ellos es empleando nanopartículas de rutenio en líquidos iónicos para la hidrogenación de benzonitrilo a bencilamina como producto principal.¹⁰

A pesar de que el rutenio es un metal relativamente costoso en comparación con los elementos de su mismo grupo en la tabla periódica, por ejemplo hierro, el rutenio es en general más reactivo, un ejemplo de ello es en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Figura 1).¹¹

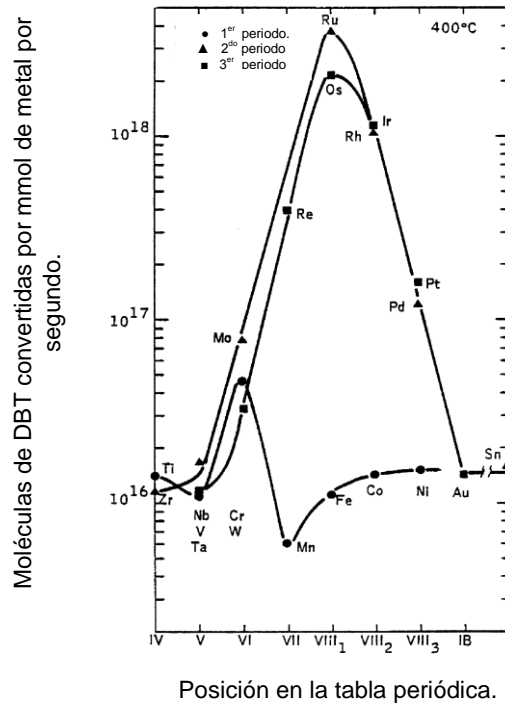
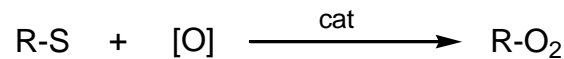


Figura 1. Tendencias periódicas de sulfuros metálicos en HDS.¹¹

Debido a que rutenio (como bisulfuros) ha tenido una excelente actividad en HDS en sistemas heterogéneos, resulta también de interés el uso de nanopartículas de rutenio en la activación de moléculas procedentes de la desulfuración oxidativa (Esquema 2), la cual ha sido poco estudiada.^{44, 44b}



[O]= O₂, H₂O₂, ozono o peróxidos orgánicos. [catalizador]= Ti-SiO₂, WO_x- ZrO₂, CH₃COOH, etc.

Esquema 2. Desulfuración oxidativa.^{44,44b}

Existe una gran variedad de catalizadores para la remoción del azufre de las impurezas presentes en el petróleo. Una de las metodologías más importantes para remover compuestos azufrados es la antes referida desulfuración oxidativa (ODS), en la cual se producen sulfonas de los correspondiente compuestos azufrados. Debido a la mayor cantidad de aplicación de la ODS, estos productos oxidados (sulfonas) se producen en grandes cantidades y deben ser degradados y/o utilizados para evitar la generación de residuos.

Las sulfonas son moléculas polares, de peso molecular y puntos ebullición superiores a los compuestos de los cuales provienen. De 1000 barriles de petróleo con 5 ppm de azufre, se puede obtener alrededor de una tonelada de sulfonas; las cuales hoy en día son desechos y en casos excepcionales tienen alguna utilidad.¹²

Debido al uso en grandes volúmenes de combustibles fósiles es de vital importancia la remoción de impurezas del petróleo, entre las que destacan compuestos que contienen heteroátomos como S, N y O. Al llevarse a cabo reacciones de combustión, el azufre contenido es desprendido a la atmósfera en forma de óxidos de azufre, los cuales en contacto con la humedad del ambiente ocasionan la lluvia ácida.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos de América y la Agencia Ambiental Europea (EEA) han

establecido niveles cada vez más bajos de azufre (Tabla 1) y se planea reducirlos aún más en 2020.¹³

Tabla 1. Niveles permitidos de azufre en diesel y gasolinas.

EUA. Gasolina: 30 ppm	(2004-2007)
EUA. Diesel: 15 ppm	(2006-2010)
Europa: 10 ppm	(2009)

2. ANTECEDENTES.

2.1 Hidrogenación de nitrilos.

Las aminas alifáticas son ampliamente utilizadas como disolventes, surfactantes, intermediarios farmacéuticos, aditivos textiles, desinfectantes, estabilizantes de gomas e inhibidores de corrosión.¹⁴

La hidrogenación de nitrilos con catalizadores metálicos es la ruta más empleada para la obtención de aminas, principalmente con catalizadores en sistemas heterogéneos.⁶ A pesar de la complejidad de la reacción, esta puede ser controlada por una variedad de estrategias sintéticas. Debido a la reactividad de los productos de hidrogenación parcial como las iminas o las bases de Schiff, una hidrogenación convencional habitualmente genera una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. Los productos de hidrogenación de nitrilos dependen en gran medida del catalizador, la temperatura y la naturaleza del nitrilo.¹⁴⁻¹⁵

El metal empleado en un catalizador es un factor determinante para la selectividad en la hidrogenación de nitrilos; se ha informado que la producción de aminas primarias es favorecida por los catalizadores de rutenio tanto en sistemas homogéneos^{4, 16} como heterogéneos.¹⁷ En la Tabla 2 se muestra la selectividad de varios catalizadores en la hidrogenación de butironitrilo.

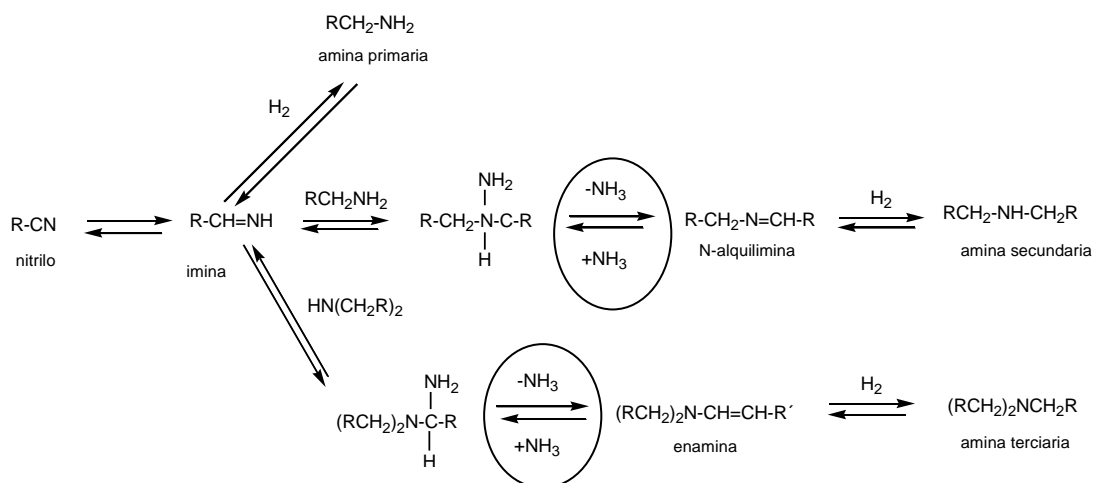
Tabla 2. Selectividad de varios catalizadores con metales depositados en zeolitas en la hidrogenación de butironitrilo.⁵

Catalizador	t(h)	Conv. (%)	Amina primaria (mol %)	Imina secundaria (mol %)	Amina secundaria (mol %)	Amina terciaria (mol %)
Ru/NaY	8	89.2	67.9	22.8	9.2	0.1
Rh/NaY	2	93.8	44.2	4.5	51.0	0.2
Ni/NaY	3	99.8	23.5	0.3	61.2	15.0
Pd/NaY	7	89.9	3.6	0.1	94.8	1.4
Pt/NaY	7	75.9	2.9	01	88.8	7.3

Para la reducción de nitrilos a aminas se emplean distintos agentes reductores, incluyendo hidrógeno molecular, alcóxidos y algunos hidruros.¹⁸ El hidrógeno es una de las materias primas más importantes en la industria química, cerca del 4% del consumo total es usado en la hidrogenación catalítica de moléculas orgánicas, permitiendo la formación de nuevos enlaces C-H.¹⁹

El tamaño de la cadena alquílica del nitrilo influye en la selectividad, se ha encontrado que en los nitrilos alquílicos la selectividad hacia la amina primaria en la hidrogenación decrece conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica, lo cual varía de acuerdo a la constante de Taft (σ^*), que es la medición del efecto inductivo de la cadena alquílica sobre el átomo de nitrógeno. Cuando se tiene C₄-NH₂ ($\sigma^*=-0.130$) puede ocurrir un ataque nucleofílico con mayor facilidad que C₂-NH₂ ($\sigma^*=-0.100$) sobre el átomo de carbono de la imina (C1-CH=NH).²⁰

Adicionalmente, el amoníaco influye en más de un equilibrio, favoreciendo la formación de la amina primaria (Esquema 3).²¹ Presumiblemente el amoníaco compite con la amina primaria para la formación de la imina.¹⁵



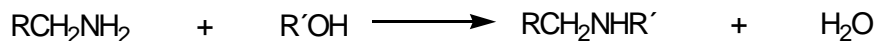
Esquema 3. Efecto de la presión de H₂ y NH₃ en la hidrogenación de nitrilos.²¹

En principio la adición de amoníaco al sistema de reacción favorece la producción de aminas primarias, e incrementa cuando se lleva a cabo sobre soportes básicos.²²

Se han investigado los efectos de varios disolventes sobre la selectividad, encontrándose que entre más polar es el disolvente más alta es la selectividad hacia la amina primaria debido a que la solvatación del grupo amino es mayor. En la hidrogenación de propionitrilo con Rh/C se favorece la selectividad hacia la amina secundaria en ciclohexano a diferencia de cuando se emplea metanol como disolvente, ya que la adsorción de la amina en ciclohexano sobre la superficie catalítica es mayor.²³

Si la hidrogenación es efectuada con alcoholes como disolventes, se forma una mezcla de aminas secundarias a altas temperaturas (arriba de 160°C) debido

a la reacción de condensación de las aminas primarias con el alcohol (Esquema 4).²⁴



Esquema 4. Reacción de aminas con alcoholes.

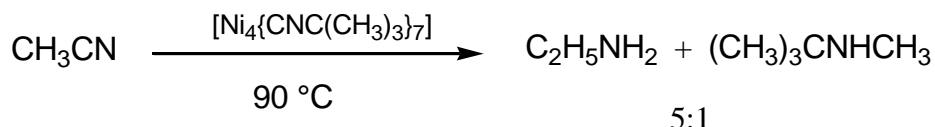
De manera general, la selectividad hacia aminas primarias decrece al incrementar la temperatura por arriba de 160°C.¹⁴ El cambio puede ser debido a las diferentes energías de activación (control cinético) y que a altas temperaturas el desplazamiento se da hacia el producto favorecido termodinámicamente.

La presión de hidrogeno empleada influye en la selectividad, usualmente a alta presión de hidrógeno se tiene una mayor velocidad de reacción. De manera general, el uso de alta presión permite una alta selectividad hacia la amina primaria.¹⁴

2.1.1 Hidrogenación de nitrilos alifáticos en sistemas homogéneos.

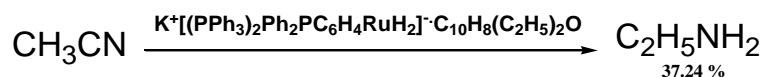
La hidrogenación catalítica de nitrilos en sistemas homogéneos se ha desarrollado relativamente poco. La hidrogenación homogénea de nitrilos con metales de transición ha sido estudiada principalmente con complejos de rutenio,²⁵ rodio.²⁶ y otros del bloque *f* como el neodimio.²⁷

Uno de los primeros informes de hidrogenación catalítica homogénea de nitrilos fue la del acetonitrilo para obtener etilamina empleando presión de hidrógeno, la cual se llevó a cabo mediante un cúmulo de níquel $[\text{Ni}_4\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_7]$ (Esquema 5), el uso de níquel es en general limitado.²⁸



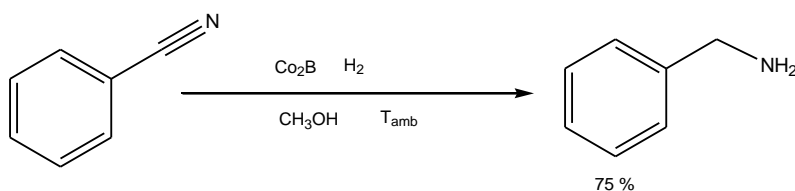
Esquema 5. Hidrogenación de acetonitrilo con un complejo de níquel.⁷

Otro trabajo con catalizadores homogéneos es el efectuado con complejos aniónicos de rutenio como el $\text{K}^+[(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{RuH}_2]^- \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Esquema 6) y $\text{K}_2^+[(\text{PPh}_3)_3(\text{Ph}_2\text{P})\text{Ru}_2\text{H}_4]^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, a 90°C y 620 kPa de H_2 , produciendo aminas primarias selectivamente.⁷



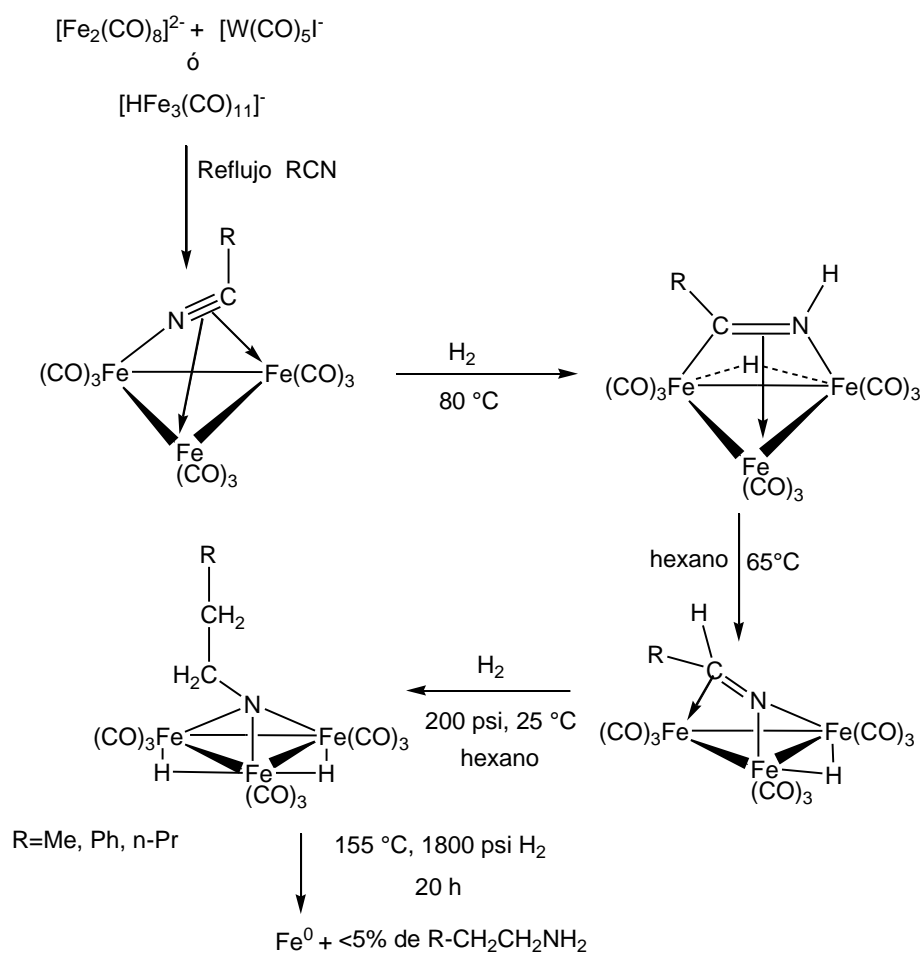
Esquema 6. Hidrogenación de acetonitrilo con un complejo de rutenio.

Algunos complejos como los halogenuros de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y rodio(III), en particular el cloruro de cobalto (CoCl_2) en presencia NaBH_4 forma boruro de cobalto (Co_2B) junto con H_2 convierte benzonitrilo a benzilamina.²⁹



Esquema 7. Hidrogenación de benzonitrilo con Co_2B .

También se ha estudiado la reactividad de nitrilos con cúmulos carbonílicos de hierro, donde el producto resultante contiene una imina puente hidrogenada. La etapa crucial del desplazamiento de la amina del precursor dihidronitreno no ocurre, permitiendo la descomposición del cúmulo a hierro metálico. El mecanismo propuesto para la reducción de nitrilos con $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$ es el siguiente, Esquema 8:³⁰



Esquema 8. Formación de la amina primaria a partir del complejo formado con carbonilos de hierro y nitrilos.

Los sistemas catalíticos de [Ru(cod)(metilalilo₂)] y 1,1'-bis(bifenilfosfino) ferroceno (dppf) presentan una excelente quimioselectividad (>99%) hacia la amina primaria y alto TOF (frecuencia de ciclos catalíticos), arriba de 5783 h⁻¹.^{16b} El mismo grupo de trabajo informó la hidrogenación catalítica de nitrilos empleando complejos de rutenio con trifenilfosfina, lo que permite la reducción de varios tipos de arilnitrilos, alquilnitrilos y heterociclonitrilos. En contraste, para la hidrogenación de adiponitrilo que presenta una conversión del 16% a 140°C.⁴

2.1.2 Hidrogenación de nitrilos alifáticos en sistemas heterogéneos.

Como antes se mencionó, en la industria los nitrilos más simples estructuralmente son hidrogenados en presencia de catalizadores heterogéneos.^{14, 31} El níquel Raney es quizás el catalizador más utilizado en la producción industrial de aminas primarias, un ejemplo es la obtención de hexametildiamina del adiponitrilo (Tabla 3). Sin embargo, este catalizador tiene algunas desventajas ya que es pirofórico cuando la humedad relativa es muy baja, su preparación puede consumir gran cantidad de energía y causar contaminación ambiental, desde que se prepara la aleación Ni-Al se emplean bases concentradas, principalmente NaOH.³²

Tabla 3. Aplicaciones de níquel Raney en procesos industriales.³³

Reacción	Sustrato	Producto	Aplicación
Hidrogenación de nitrilo	estearonitrilo	estearamina	plastificante
Hidrogenación de dinitrilo	adiponitrilo	hexametilendiamina	<i>Nylon-6,6</i>

El uso de catalizadores bimetálicos para reacciones de hidrogenación se ha generalizado,^{2, 9d, 34} éste tipo de catalizadores exhibe un efecto sinérgico en comparación con catalizadores monometálicos.^{9d} El empleo de catalizadores de Ni/MgO con cierta basicidad favorecen la selectividad hacia la amina primaria en la hidrogenación de laurionitrilo a laurilamina, inhibiéndose la formación eventualmente no deseada de aminas secundarias y terciarias.²

Los catalizadores bimetálicos de Ni-Ru depositados en sílice son utilizados para la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas. Los valores de conversión de acetonitrilo dependen de la composición Ni/(Ni+Ru), los catalizadores ricos en rutenio exhiben valores de conversión mayores respecto a los que solo contienen níquel, pero estos a su vez son menores respecto al empleo de nanopartículas de la aleación Ni-Ru.^{9d}

Se han preparado nanopartículas de rutenio con líquidos iónicos funcionalizados con nitrilos, observándose selectividad en reacciones de hidrogenación y de acoplamiento tanto del sustrato (benzonitrilo) como de los

nitrilos de los líquidos iónicos, mientras que los arenos no sufren hidrogenación (Figura 2).¹⁰

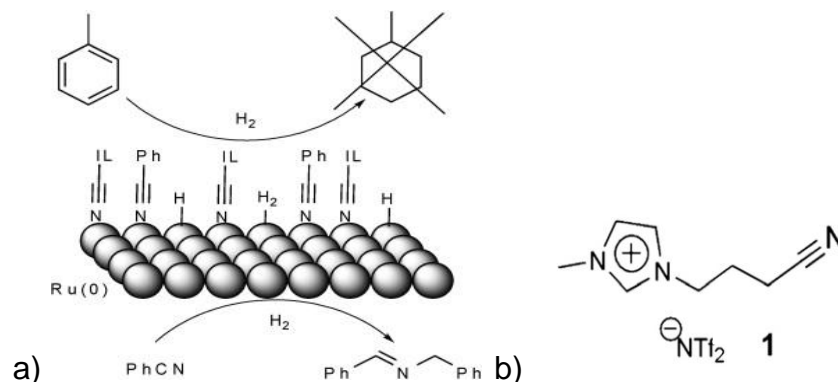


Figura 2. a) Modelo de nanopartículas de rutenio en la hidrogenación de nitrilos. b) Líquido iónico: bis(trifluorometil sulfonil)amiduro de 1-butironitril-3-metil imidazolio¹⁰

2.1.3 Hidrogenación de acetonitrilo.

Las alquilaminas de dos a cinco carbonos son utilizadas como disolventes, agroquímicos, surfactantes, productos químicos para el tratamiento de agua y farmacéuticos. Estas aminas generalmente son obtenidas de los correspondientes nitrilos.³⁵ Existen varios trabajos acerca de la hidrogenación de acetonitrilo, siendo éste el nitrilo más pequeño el que ha servido como modelo para estas reacciones, llevadas a cabo tanto en catálisis homogénea^{27, 36} como heterogénea.^{9d, 10, 37}

En la conversión de acetonitrilo a etilamina se ha utilizado el complejo $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{triars})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, ($\text{triars}=\text{MeC}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3$), tratado con NaBH_4 en MeOH , obteniéndose $[\text{RuH}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Me})_2(\text{triars})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ para posterior formación de la amina (Figura 3).^{36a}

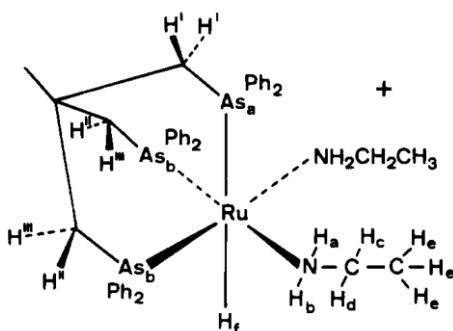
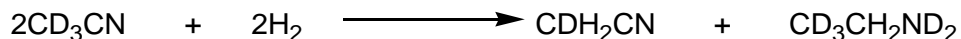
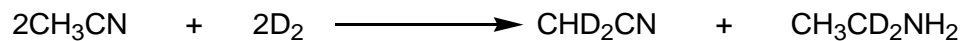


Figura 3. Complejo $\text{RuH}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Me})_2(\text{triars})$.^{36a}

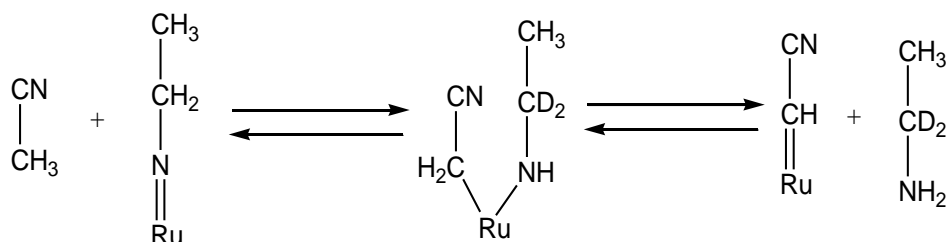
Se han estudiado algunos catalizadores de níquel en la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas, comprobándose que son activos y selectivos hacia etilamina cuando los metales están depositados en silice.³⁸ Por otro lado, la trietilamina se ha preparado con la hidrogenación catalítica de acetonitrilo en fase gas empleando catalizadores de metales nobles del grupo VIII depositados. El proceso es llevado a cabo a temperaturas de 80-115°C y presiones de hidrógeno de 1 a 60 bar, el producto mayoritario es la amina terciaria detectándose la etilamina y la dietilamina en pequeñas cantidades.³⁹

Huang and Sachtler propusieron un mecanismo basado en experimentos de intercambio con deuterio. El acetonitrilo deuterado con D_2 en presencia de catalizadores de rutenio produce CHD_2CN y $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$, en forma similar el acetonitrilo deuterado (CD_3CN) fue hidrogenado con H_2 , produciendo CDH_2CN y $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$ (Esquema 7).⁴⁰



Esquema 9. Reacciones de deuteración e hidrogenación de acetonitrilo.

Con los resultados anteriores, los autores propusieron un mecanismo (Esquema 10), en el cual no ocurre la formación de iminas con catalizador de rutenio depositado en sílice (Ru/SiO_2).⁴¹



Esquema 10. Mecanismo que explica el intercambio H/D en los experimentos observados.⁴¹

Se ha estudiado el comportamiento en catálisis heterogénea de varios catalizadores níquel depositados en sílice, oxalatos de magnesio ($\text{Ni}_x\text{Mg}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_{x+y}\cdot\text{H}_2\text{O}$) o alumina en la hidrogenación de acetonitrilo, donde se determinó que la selectividad está ampliamente influenciada por la naturaleza del soporte, se ha encontrado que en soportes ácidos se favorecen los productos de condensación (dietilamina y trietilamina). El mecanismo propuesto implica que la reacción de hidrogenación se realiza en el metal, mientras que en medio ácido se llevan a cabo las reacciones de condensación. El mecanismo propuesto es el siguiente:²²

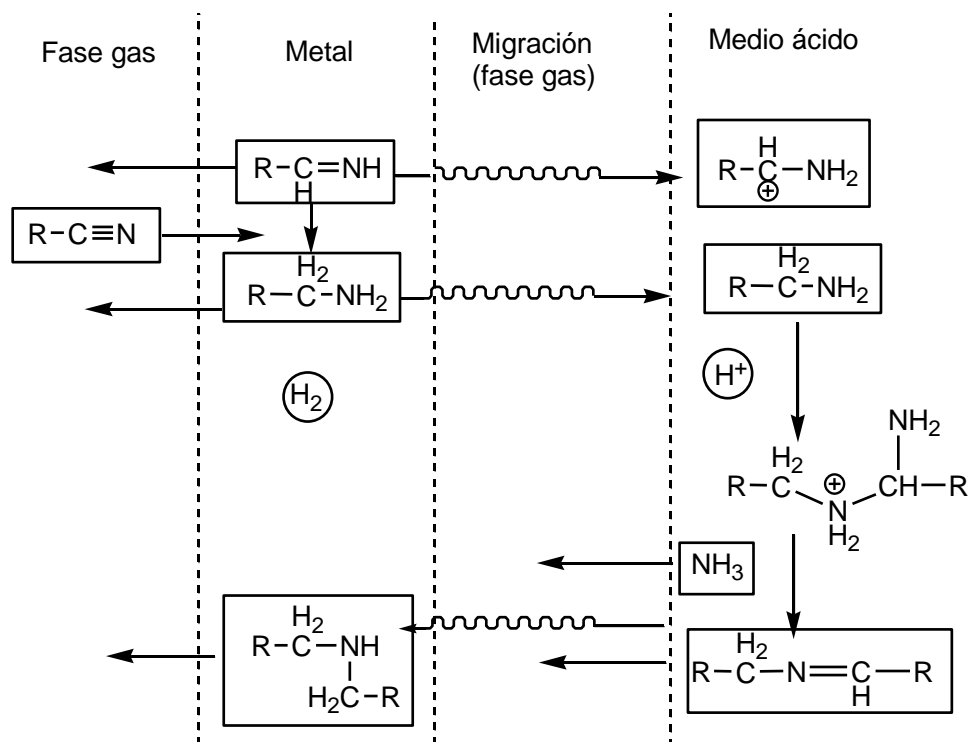


Figura.4. Mecanismo de hidrogenación de nitrilos en medio ácido.²²

Las nanopartículas como catalizadores tienen un gran potencial de reactividad, debido a su extensa superficie suelen ser muy eficientes por la proporción de átomos que permanecen en la superficie y así su disponibilidad para la transformación de sustratos, son de amplia aplicación en varios tipos de reacciones entre las que destacan acoplamiento C-C, reacciones de hidrosililación, oxidaciones e hidrogenaciones.⁴² Se ha informado la hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de plata soportadas en películas de acetato de celulosa, con un diámetro entre 20-200 nm, se hizo reaccionar acetonitrilo e hidrógeno en fase gas en una relación de 1:2 molar, con una presión total de 150 psi a 150°C por 3 días, se encontró que cerca del 50% del acetonitrilo es

convertido a NH_3 y trietilamina, con pequeñas cantidades de etano, dichos compuestos fueron caracterizados y cuantificados por GC-MS e IR.^{9c}

2.2 Desulfuración oxidativa (ODS)

Hay una variedad de compuestos azufrados presentes en el petróleo, entre los que destacan tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Figura 5).⁴³

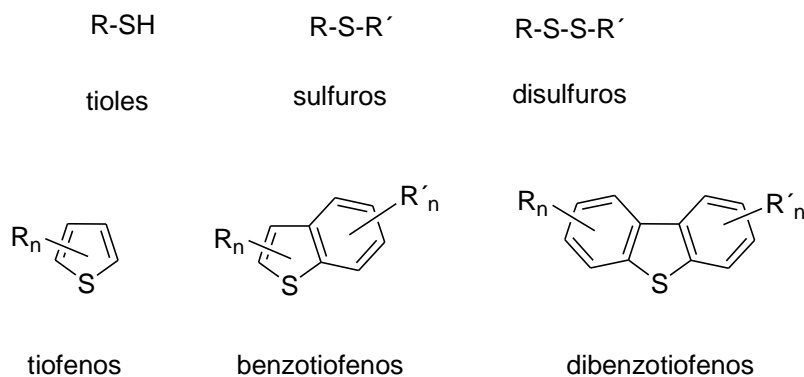
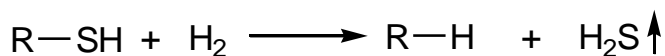


Figura 5. Compuestos azufrados presentes en el petróleo, R_n y R'_n son cadenas alquílicas cortas.

La HDS es el método utilizado industrialmente para remover azufre donde hidrógeno gaseoso reacciona con el compuesto azufrado en presencia de un catalizador heterogéneo a alta temperatura para producir H_2S y el hidrocarburo correspondiente (Esquema 11).⁴³



Esquema 11. Reacción general de HDS.

El proceso de desulfuración oxidativa (ODS) emerge como una alternativa al proceso anterior de HDS, el primero involucra la oxidación de sustratos azufrados con agentes oxidantes produciendo el correspondiente sulfóxido o sulfona de la molécula azufrada para después ser removidos por extracción o adsorción (Figura 6).⁴⁴

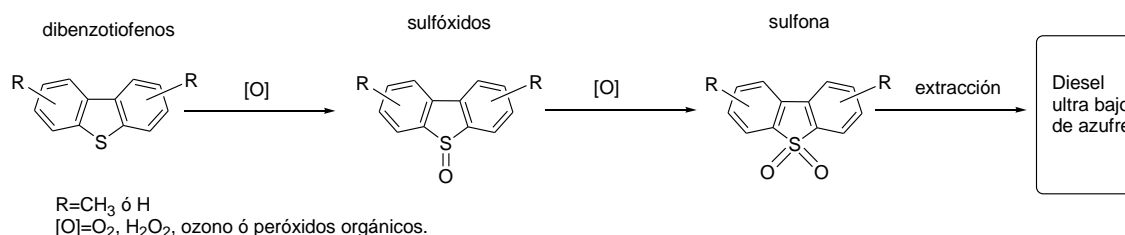


Figura 6. Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos.

El proceso de ODS ofrece ventajas respecto a las tecnologías convencionales de hidrodesulfuración, primeramente, los compuestos refractarios como 4,6-dibenzotiofenos sustituidos en HDS requieren condiciones de altas presiones y temperaturas. Para la ODS se pueden utilizar condiciones suaves de temperatura (<100°C) y el proceso no requiere de hidrógeno, por lo cual los costos son menores.^{44b}

Se han introducido algunas tecnologías aplicadas a la ODS basadas principalmente en el uso de peróxido de hidrógeno y un ácido orgánico como co-oxidante. El proceso de ODS de la compañía *UOP/Eni* (Figura 7), usa hidroperóxido de terbutilo como oxidante aplicándolo a nivel piloto obteniendo diesel con menos de 10 ppm de azufre y una conversión del 98%.^{44b}

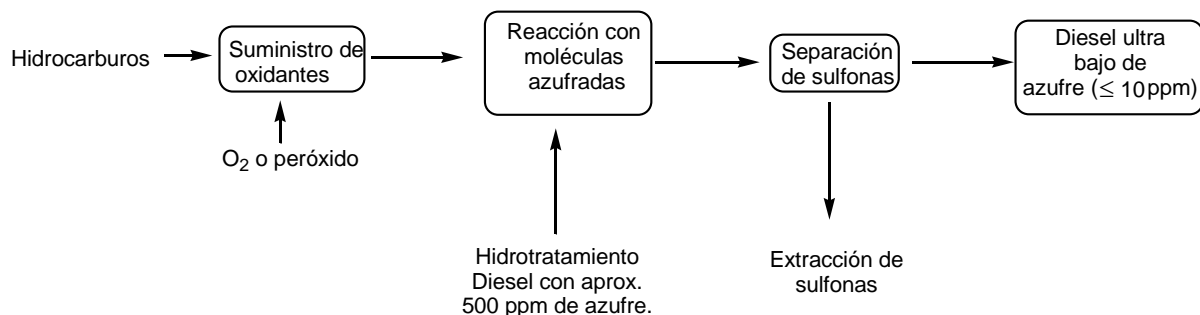


Figura 7 Proceso UOP/Eni de desulfuración oxidativa.^{44b}

Han surgido nuevas metodologías para la desulfuración de compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles.⁴⁵ Se ha llevado a cabo la oxidación de DBT promovida por ácido fórmico sobre superficies de carbón activado empleando diesel con 800 ppm de azufre logrando extraer el 98% de los compuestos azufrados y el producto obtenido contiene cerca de 16 ppm de azufre.⁴⁶ En el esquema 12 se observa la formación del sulfóxido y la sulfona de DBT empleando ácido acético y peróxido de hidrógeno.

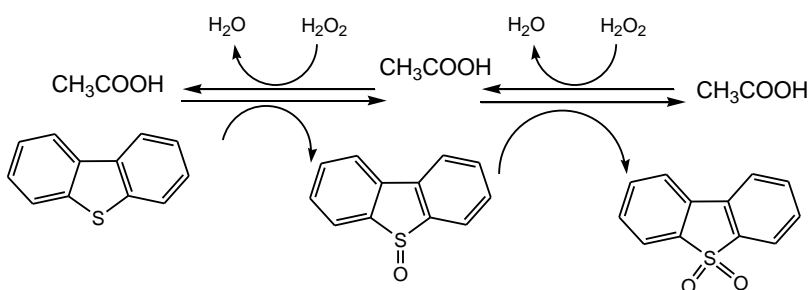
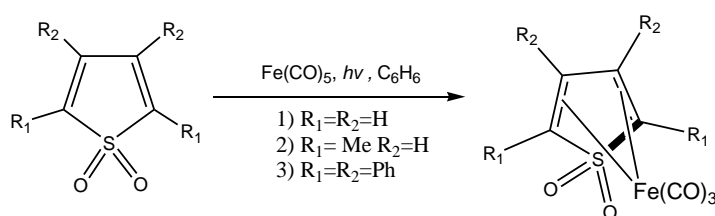


Figura 8 Reacción de oxidación del DBT con ácido acético y H_2O_2 .⁴⁵

2.3 Reactividad de las sulfonas.

2.3.1 Reactividad de las sulfonas con metales de transición.

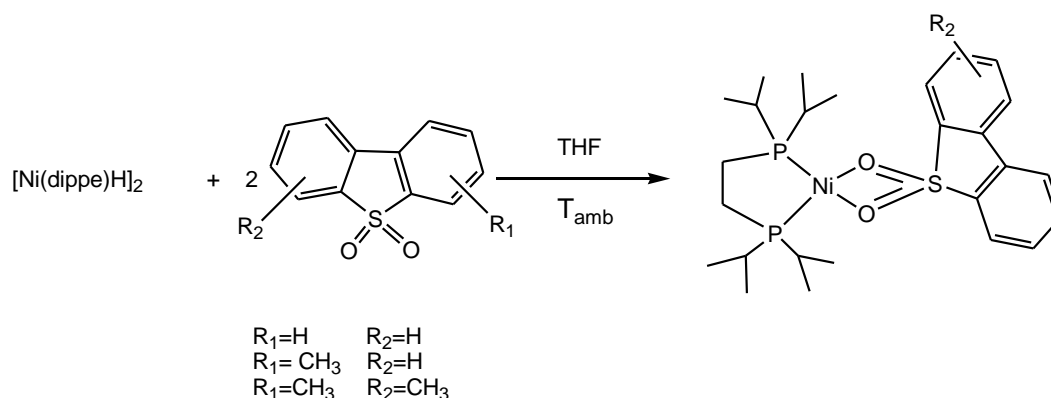
En un trabajo pionero acerca de la reactividad de las sulfonas de tiofenos frente a carbonilos metálicos se hizo reaccionar fotoquímicamente $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con 2,5-Me₂TO₂ para formar el complejo $[\eta^4\text{-(2,5-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (Esquema 12)⁴⁷



Esquema 12. Reactividad de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ frente 2,5-Me₂TO₂.⁴⁷

Algunos trabajos previos con rutenio han empleado las sulfonas DBTO₂, 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂, se hicieron reaccionar con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en reflujo de acetonitrilo en 32 h, los compuestos orgánicos fueron caracterizados al igual que los complejos formados. Con DBTO₂ se obtuvo 0.15% de bifenilo cuantificado por GC-MS, de la reacción se obtuvo un complejo de color rojo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{SO}_2]$ el cual fue separado y caracterizado por IR. Para la sulfona de 4,6-Me₂DBTO₂ el producto orgánico detectado en cantidad de traza, fue el 4,6-Me₂-bifenilo.⁴⁸

La reactividad con $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ con sulfonas han mostrado la formación del intermediario $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-(O,O)sulfona)}]$ con la sulfona de DBT y un complejo alquilfosfina de níquel (Esquema 13).⁴⁹

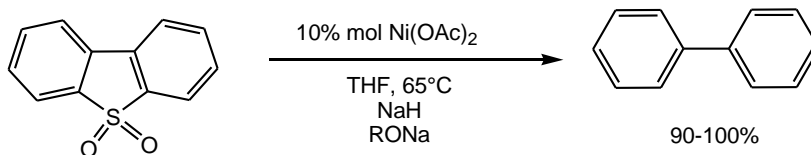


Esquema 13. Formación de complejos tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-(O,O)sulfona)}]$.⁴⁹

2.3.2 Deoxidesulfuración de sulfonas.

Los primeros trabajos acerca de la reducción de sulfonas fueron los publicados en 1951 por Bordwell y colaboradores, donde llevaron a cabo la reducción de sulfonas de benzotiofeno sin desulfuración en medios fuertemente reductivos con LiAlH_4 y Zn .⁵⁰ Khurana y colaboradores trabajaron con Mg y solo lograron la deoxigenación.⁵¹

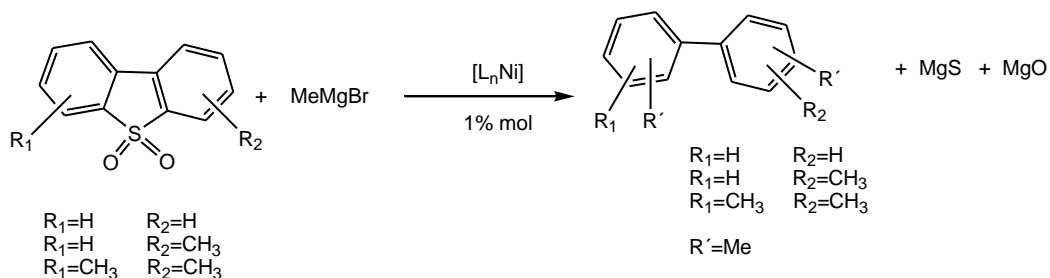
Posteriormente se llevó a cabo reducciones con complejos de níquel con agentes reductores (NiCRA 's, por sus siglas en inglés) y LiAlH_4 en las cuales se pudo llevar a cabo el rompimiento C-S.⁵² Con estos mismos complejos reductores se llevó a cabo la desulfuración de DBTO_2 con buen rendimiento (Esquema 14).⁵³



Esquema 14. Deoxidesulfuración de DBTO₂ con NICRA's.⁵³

Existen otros informes para la desulfuración de bifenil y metil sulfonas, y sulfóxidos, además la sulfona de dibenzotiofeno fue tratada en una disolución acuosa al 15% de formiato de sodio, después de una hora el 66% fue desulfurada a diversos productos con un 26% a bifenilo.⁵⁴

Recientemente se llevó a cabo la deoxidesulfuración catalítica homogénea de las sulfonas DBTO₂, 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂ utilizando bromuro de metil magnesio en presencia de complejos de níquel (Esquema 15). En cantidades catalíticas (1%) de [Ni(dippe)H]₂, [Ni(dcy)pe)H]₂, [Ni(dtbpe)H]₂, NiCl₂·6H₂O y [Ni(dippe)(Me)₂] reaccionan con MeMgBr.⁴⁹



Esquema 15 Deoxidesulfuración de sulfonas usando MeMgBr en presencia de compuestos de níquel.⁴⁹

Recientemente se llevó a cabo un estudio en el que se aplican catalizadores de aluminio y magnesio de doble capa de hidróxidos (LHD) para la remoción de dióxido de azufre de sulfonas. Con catalizadores no calcinados en proporción Mg/Al 2:3 a 150°C presentan conversión del 82%, siendo más efectivos respecto a sus derivados calcinados cuya conversión es menor al 54%.⁵⁵

Finalmente, dentro de los trabajos más recientes en desulfuración de sulfonas de dibenzotiofeno se han emplean catalizadores depositados de óxidos de cesio, los cuales remueven el azufre en forma de dióxido de azufre. El óxido de cesio es depositado en materiales mesoporosos (MCM-41), mismo lugar donde se lleva a cabo la remoción del SO₂ y la formación de bifenilo.⁵⁶

2.4 Preparación y aplicaciones de nanopartículas de rutenio.

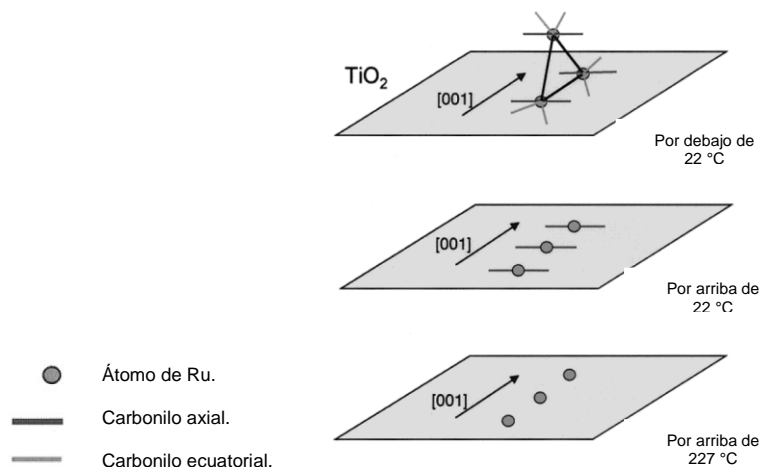
Las nanopartículas de metales de transición son muy importantes en algunas aplicaciones tecnológicas, en varias áreas de la ciencia y la industria incluyendo la catálisis.⁶⁵ Las nanopartículas como catalizadores tienen un gran potencial de reactividad, debido a su extensa superficie suelen ser muy eficientes por la proporción de átomos que permanecen en la superficie y así su disponibilidad para la transformación de sustratos, En particular las nanopartículas de rutenio pueden ser empleadas en reacciones de hidrogenación¹⁰, como la hidrogenación de olefinas.y arenos.⁶⁷

Se han preparado nanopartículas de rutenio(0) a partir de la reducción de dióxido de rutenio (RuO_2) en líquidos iónicos (1-butironitril-3-metil imidazolio) a 75°C con una presión de hidrógeno de 4 atm, dichas nanopartículas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, TEM, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. Las nanopartículas de rutenio(0) de 2-2.5 nm de diámetro fueron empleadas en la hidrogenación de 1-hexeno.⁶⁸

Existe una variedad de reportes para la preparación de nanopartículas de Ru(0), en las que además del empleo de óxidos y sales ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de rutenio emplean compuestos organometálicos como $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁶⁹, Ru(cot)(cod) (cod= 1,5-ciclooctadieno, cot= 1,3,5-ciclooctatrieno).⁷⁰

Nanopartículas de Ru, Os, y Re son obtenidas por la descomposición térmica ($150\text{-}450^\circ\text{C}$) de sus carbonilos metálicos correspondientes ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$), las cuales presentan empaquetamiento hexagonal y diámetros entre 6.0 y 12.8 nm para rutenio^{69c}

La reducción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ depositado sobre titanía (TiO_2) se muestra en el Esquema 16.^{69d}



Esquema 16 Mecanismo propuesto para la descomposición de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en titania.^{69d}

El cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es ampliamente empleado en la fabricación de nanopartículas de rutenio, el cúmulo trinuclear presenta dos tipos de ligantes carbonilos, los ecuatoriales y los axiales. Los sitios ecuatoriales son menos congestionados estéricamente, el ángulo M-M-L es de 120° para los ecuatoriales y de 90° para los sitio axiales.⁷¹

Las entalpías de descomposición a elevadas temperaturas, se ha obtenido la entalpía estándar de formación para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, la cual es de $-1920 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$ en condiciones estándares.⁷²

3. OBJETIVOS.

3.1 OBJETIVOS GENERALES.

- Estudiar la reducción de nitrilos con nanopartículas de rutenio(0)
- Llevar a cabo la deoxidesulfuración de sulfonas de dibenzotiofeno con nanopartículas de rutenio(0).

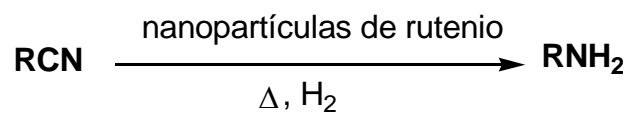
3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

Con la información generada se busca:

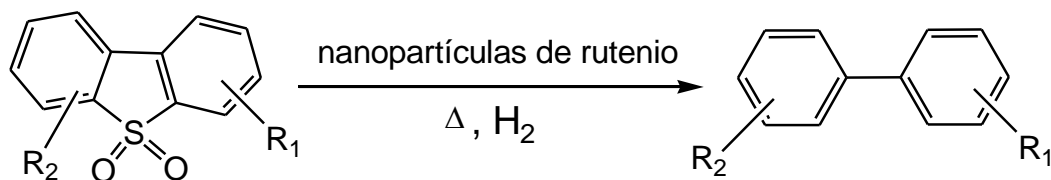
- Establecer sistemas de nanocatálisis para la reducción de nitrilos alquílicos.
- Desarrollar sistemas catalíticos para la deoxidesulfuración de la sulfona de dibenzotiofeno con dodecarboniltrirutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor de nanopartículas.

4. HIPÓTESIS.

El empleo de nanopartículas de rutenio(0) en la hidrogenación de nitrilos llevará a la formación de aminas primarias.



Se espera que el cúmulo de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por descomposición térmica genere nanopartículas de rutenio(0) capaces de realizar la reacción de deoxidesulfuración:



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio.

Se hizo reaccionar acetonitrilo con el cúmulo de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e hidrógeno molecular (Gráfico 1), se obtuvo trietilamina (22%) y amoniaco, esta reactividad inesperada aunado a la presencia de gran cantidad de precipitados negros en las mezclas finales de reacción sugería la formación nanopartículas.

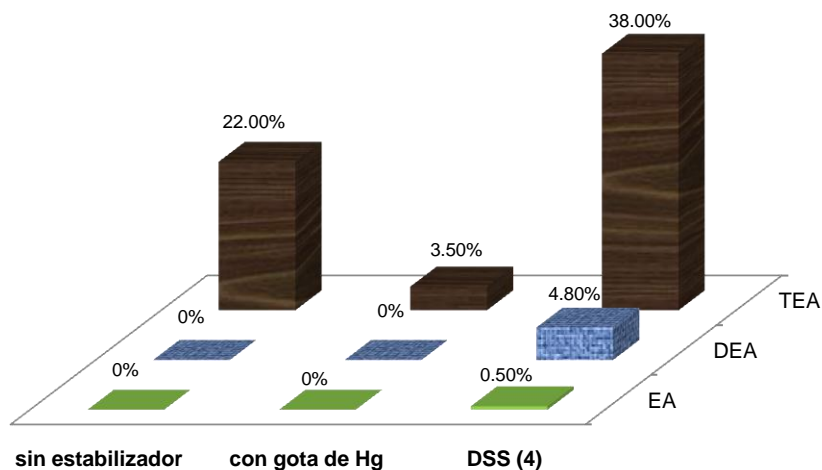
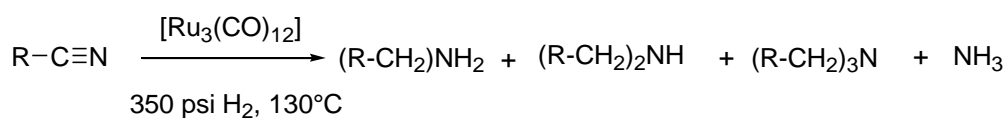


Gráfico 1. Hidrogenación de acetonitrilo en reactor Parr® durante 5 días de reacción, el acetonitrilo es reactivo y disolvente, con 0.006% mol del precursor catalítico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, en una de ellas se empleó 4 equivalentes de dodecilsulfato de sodio (DSS). Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

De acuerdo a los antecedentes acerca de la formación de nanopartículas a partir de carbonilos metálicos⁶⁹, se propone que durante la reacción de hidrogenación de nitrilos a 130°C y presiones de hidrógeno superiores a 350 psi

de H_2 se forman nanopartículas de rutenio(0), las cuales coalescen en ausencia de un estabilizador. La probable reacción de la descomposición del cúmulo de rutenio se muestra en la reacción de la Figura 9.

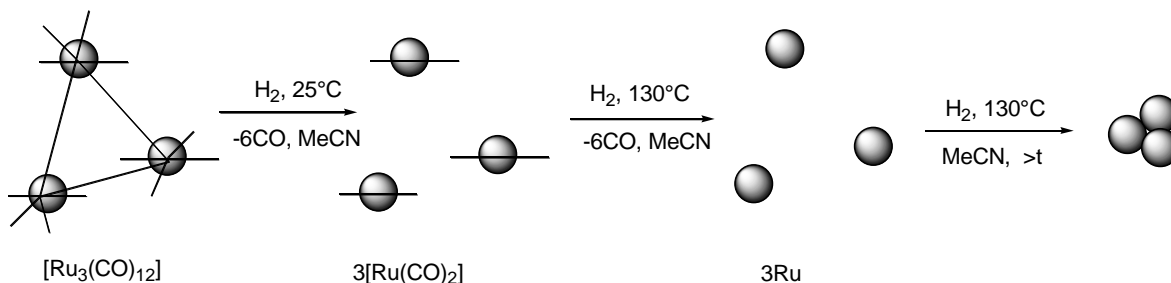


Figura 9. Probable reacción para la formación de nanopartículas de rutenio(0).

Al efectuarse la prueba de la gota de mercurio, agregando una gota de mercurio a la mezcla de reacción de la hidrogenación de acetonitrilo como reactivo y disolvente (neat), se observó un drástico descenso en la hidrogenación (Gráfico 1), el mercurio se amalgama con las nanopartículas de rutenio y se envenenan los sitios catalíticos. La prueba de la gota mercurio para determinar si la catálisis es homogénea o heterogénea es bien conocida desde hace más de 80 años.⁵⁷ El $Hg(0)$ tiene habilidad de amalgamar metales(0) de catalizadores heterogéneos. Éste experimento es relativamente simple de realizar pero no es definitivo ni universalmente aplicable, porque $Hg(0)$ reacciona con algunos complejos metálicos.⁵⁸

Al conocer los resultados de la prueba de la gota de mercurio se tiene mayor sustento para proponer la formación de nanopartículas, siendo necesaria su optimización y reproducibilidad. Se inició por estabilizar las nanopartículas

empleando diversos agentes estabilizadores⁵⁹ (Figura 10), dentro de algunos de los que se emplearon se encuentran polímeros como la polivinilpirrolidona (4), detergentes como dodecilsulfato de sodio (5) y 2-etil-hexanoato de sodio (6) y otros aditivos con grandes cadenas alquílicas como la hexadecilamina (7).

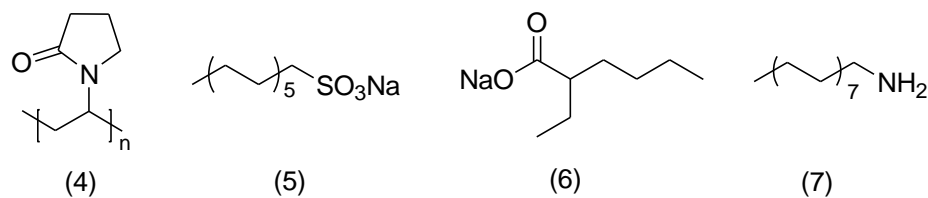


Figura 10. Agentes estabilizadores utilizados en la hidrogenación de acetonitrilo.

Una vez establecida la metodología vía nanopartículas, se determinó cual de los agentes estabilizadores disponibles era el más eficiente en esta reacción (Gráfico 2).

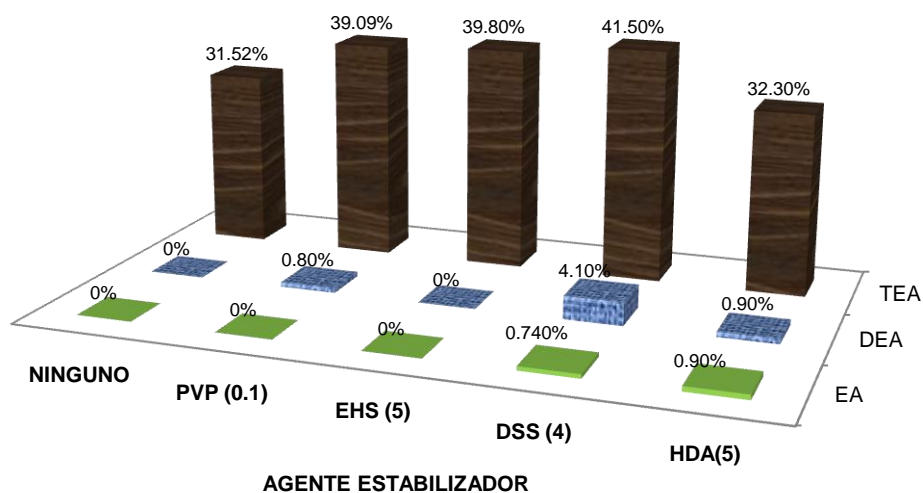


Gráfico 2. Hidrogenación de acetonitrilo con diversos agentes estabilizantes en reactor Parr® a 130°C, durante 5 días de reacción en condiciones neat, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol del precursor [Ru₃(CO)₁₂].

En este caso el DSS resultó ser el mejor agente estabilizador en la hidrogenación de acetonitrilo, los surfactantes como el dodecilsulfato de sodio pueden controlar el diámetro de las partículas por largos periodos de tiempo, tanto en disolventes acuosos como en disolventes orgánicos no polares.⁶⁰ Con dodecilsulfato de sodio (DSS) se encontró mayor conversión, todas las reacciones muestran una alta selectividad hacia la amina terciaria, en la reacciones con DSS y hexadecilamina se observa la presencia de la amina primaria y secundaria.

Las nanopartículas formadas durante las reacciones se caracterizaron mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión (MET), algunas micrografías se muestran en la Figura 10.

En la Figura 10 se pueden observar las gráficas de los diámetros de las nanopartículas, que en promedio se encuentra entre 3 y 4 nm cuando se emplean estabilizantes, mientras que en la micrografía D de la muestra sin estabilizador la dispersión de los tamaños es mayor, esto debido a que al no haber estabilizador no se tiene control sobre el tamaño de las nanopartículas, tendiendo a coalescer y en consecuencia la reactividad es menor (ver Gráfico 2).

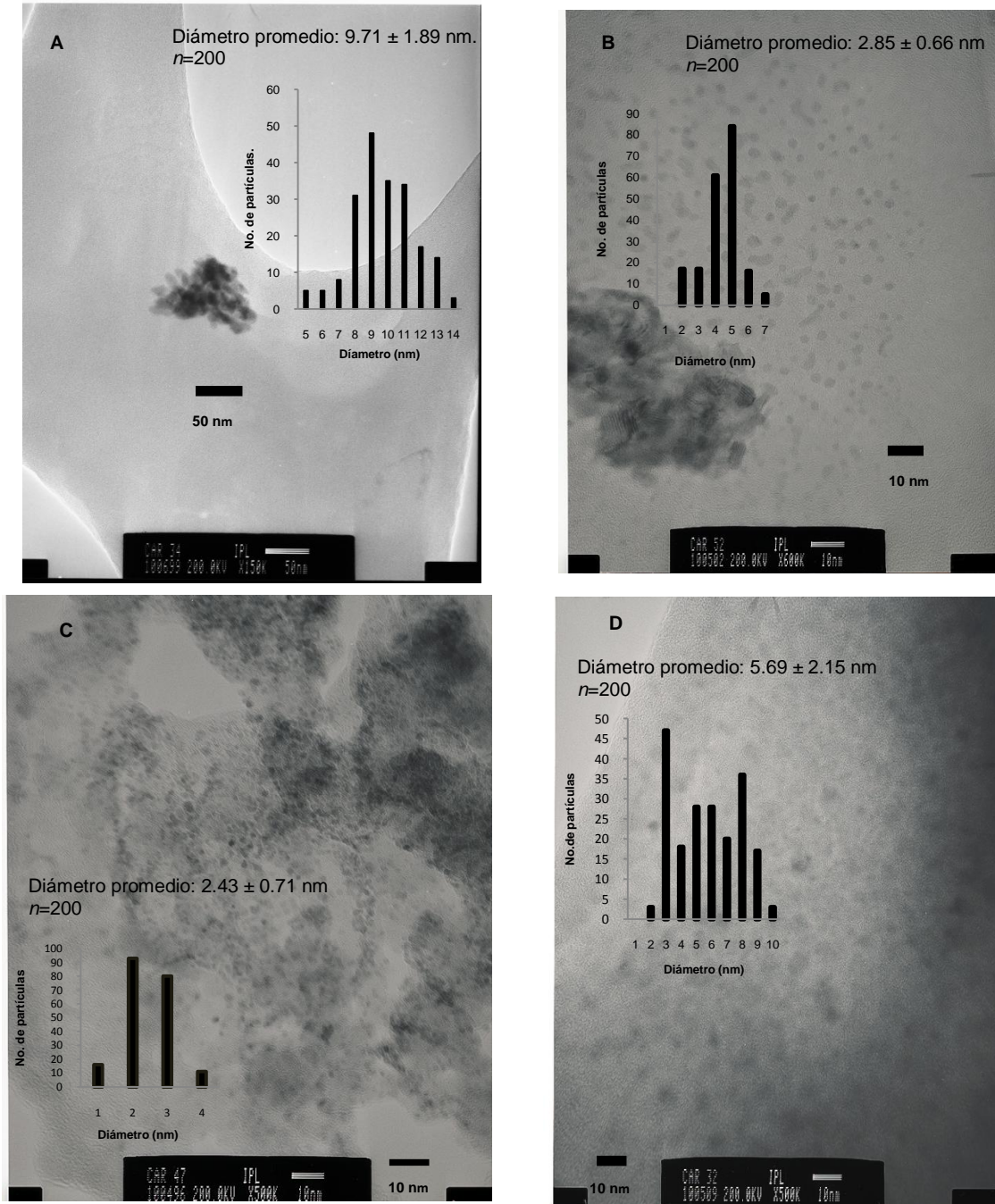




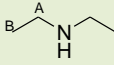
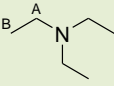
Figura 10. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor de rutenio, con PVP(A), DSS (B), 2-etilhexanoato de sodio (C) y sin ningun agentes estabilizador (D).

De acuerdo al Gráfico 2 se observa que al no emplear estabilizador la hidrogenación disminuye, pero no se inhibe, se propone que las nanopartículas

con diámetro de entre 2 y 3 nanómetros son activas en la hidrogenación de acetonitrilo, debido a que la gráfica de los diámetros para las partículas de D (Figura 10) concuerda con la reactividad mostrada. El hecho de encontrar nanopartículas con diámetros similares cuando se emplean y cuando no se emplean estabilizantes es que el disolvente pudiera estar participando en el control del tamaño de partícula. Existen casos reportados en que nanopartículas de rutenio son estabilizadas por disolventes orgánicos como THF / metanol.⁶¹ También se ha informado que la trietilamina estabiliza el tamaño de las nanopartículas.⁷³

El espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de los compuestos volátiles de la hidrogenación de acetonitrilo empleando DSS como estabilizador se muestra en la Figura 11, las asignaciones en la Tabla 4.

Tabla 4. Asignación de los desplazamientos químicos en el espectro de ^1H de RMN de los productos volátiles de la hidrogenación de acetonitrilo.

Molécula	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
Amoniaco	A 0.521	NH_3
Acetonitrilo	A 1.904	
Etilamina	A 2.677 q B 1.000 t	
Dietilamina	A 2.509 q B 0.993 t	
Trietilamina	A 2.377 q B 0.915 t	
Hidrógeno	A 4.521	H_2

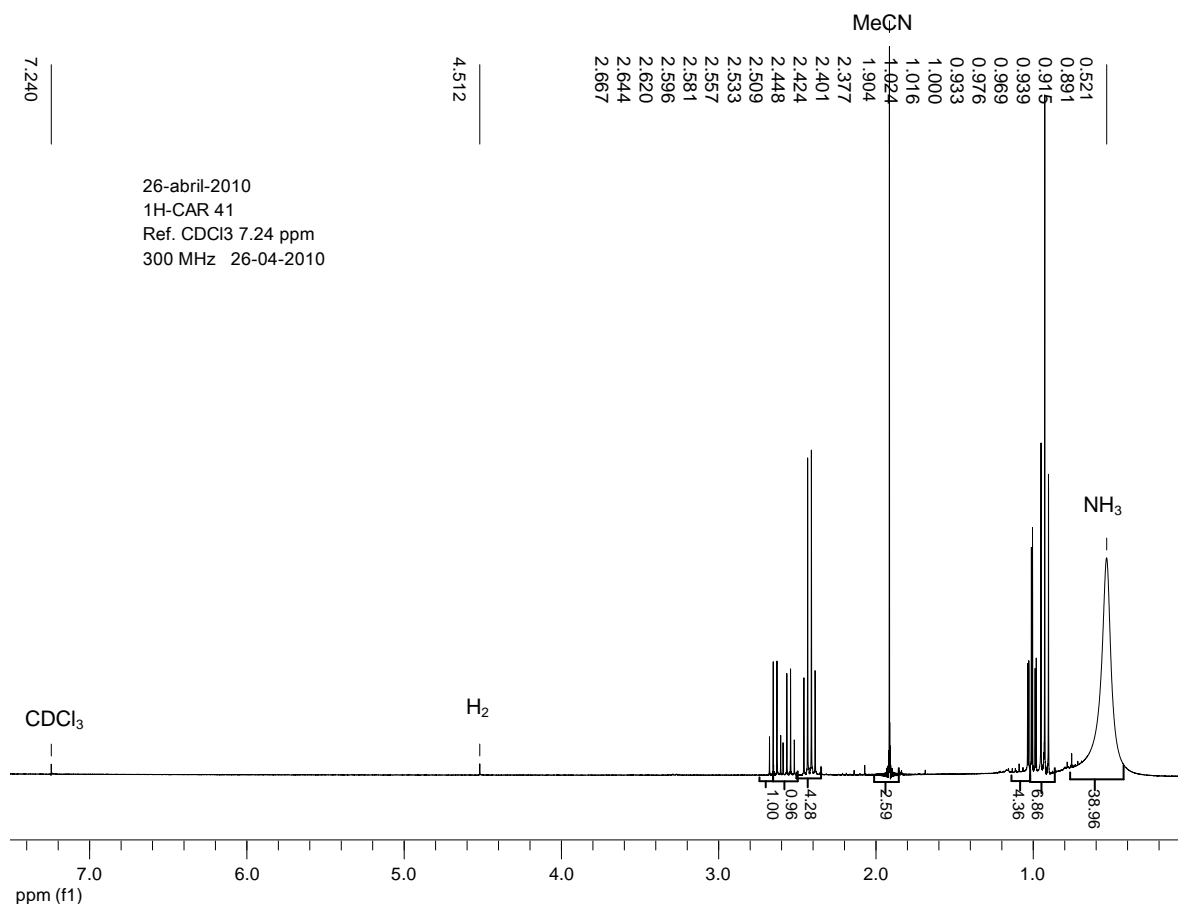


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H de los productos volátiles en CDCl_3 .

La Figura 11 es prueba de la existencia de las aminas primarias y secundarias producidas en la hidrogenación de acetonitrilo, generalmente éstas aminas no se observan por GC-MS debido a su bajo punto de ebullición. Se estudió el efecto de la cantidad de estabilizante en la reacción de hidrogenación de acetonitrilo, los resultados se muestran en el Gráfico 3.

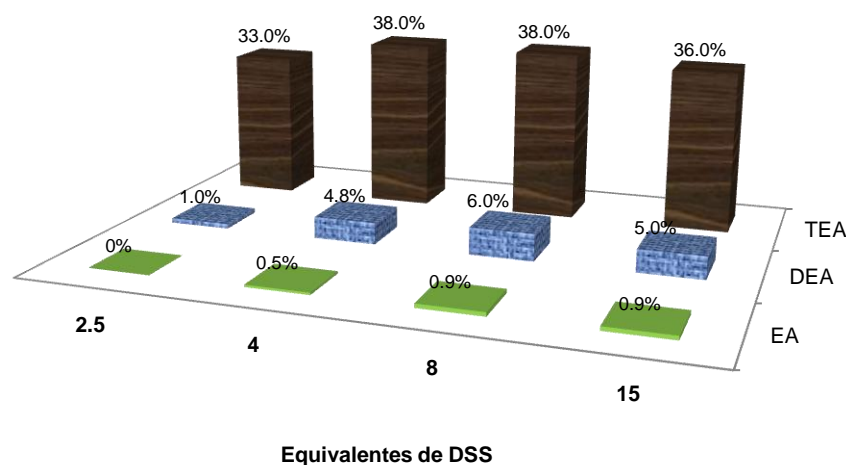


Gráfico 3. Hidrogenación de acetonitrilo con 5 equivalentes de DSS, en reactor Parr® a 130°C, durante 5 días de reacción, en condiciones neat, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol de [Ru₃(CO)₁₂]. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

En las diversas reacciones donde se emplearon cantidades variables de estabilizante se puede ver que hay relativamente poca diferencia en la conversión de acetonitrilo a las distintas aminas, con el uso de poca cantidad de estabilizante (2.5 equivalentes) la conversión es menor lo cual probablemente se debe a una mayor aglomeración de las nanopartículas. Al emplear cantidades mayores (15 equivalentes) resulta una ligera disminución, si bien no significativa puede ser debida a que el estabilizante empieza a impedir la interacción de las nanopartículas con el nitrilo.

En la Figura 12 se aprecia que a mayor cantidad de equivalentes (A: 2.5, B: 8 y C:15) de agente estabilizante existe mayor dispersión de las nanopartículas, es decir se encuentran más separadas y aparentemente aumenta el tamaño de estas nanopartículas.

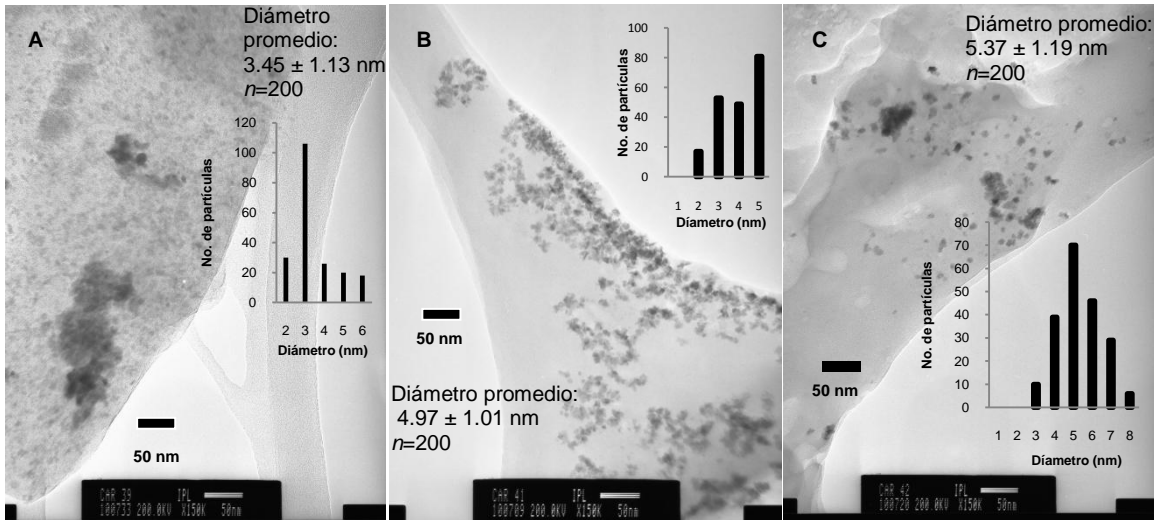


Figura 12. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor de rutenio con 2.5 (A), 8 (B) y 15 (C) equivalentes de DSS.

Para efectos comparativos se realizaron algunas pruebas utilizando el 2-etilhexanoato de sodio como estabilizador en la hidrogenación de acetonitrilo, los resultados se muestran en el Gráfico 4, dichas pruebas permiten sugerir que este estabilizador tendría actividad similar al DSS (Gráfico 3), pero diferente comportamiento en la selectividad.

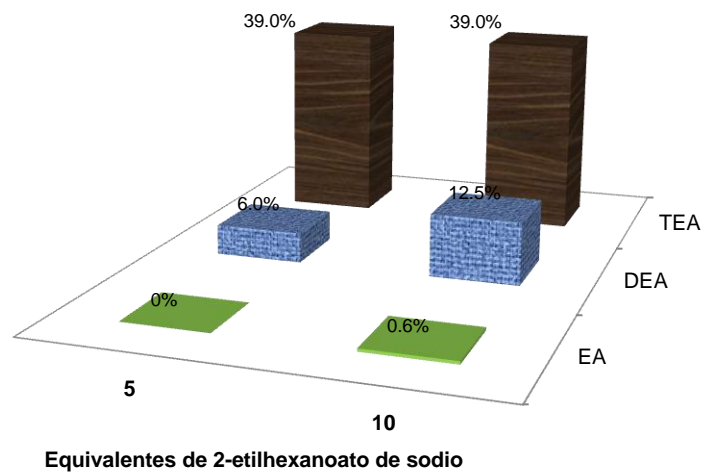
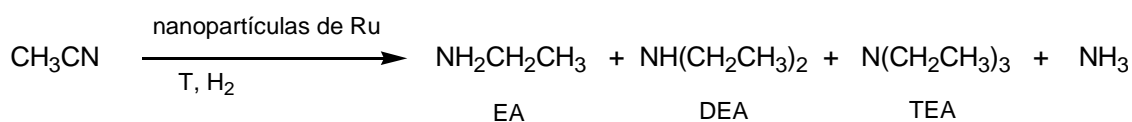


Gráfico 4. Reacciones llevadas a cabo en reactor Parr® con 3.16×10^{-3} mmol de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, 15 mL de acetonitrilo a 130°C , con 350 psi de H_2 , durante 5 días de reacción con 2-etilhexanoato de sodio.

Algunos de los resultados más relevantes de la hidrogenación de acetonitrilo utilizando dodecilsulfato de sodio como agente estabilizador se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 Hidrogenación y alquilación de acetonitrilo utilizando nanopartículas de rutenio(0).



Entrada	Tiempo (d)	P _{H₂} (psi)	[Cat] (%mol)	T(°C)	Conv. (%)	EA	DEA	TEA
1	5	350	0.004	130	46.34	1.60	8.85	89.55
2	5	350	0.004	150	41.02	6.53	16.65	76.82
3	5	500	0.004	130	49.11	1.28	13.85	84.87
4	5	500	0.008	130	48.87	1.76	9.66	88.58
5	5	700	0.004	130	51.64	3.56	19.25	77.19
6	5	700	0.008	130	60.41	3.38	22.82	73.80
7	2	350	0.004	150	42.12	1.26	6.58	92.16

Todas las reacciones fueron llevadas en reactor Parr®, se emplearon 4 equivalentes de DSS. Los productos fueron cuantificados por GC-MS y caracterizados por RMN de ¹H. EA=etilamina, DA=Dietilamina, TEA= trietilamina.

Como se puede observar en la Tabla 5, existe una clara tendencia en la selectividad hacia la formación de la amina terciaria y solo pequeñas cantidades de las aminas primaria y secundaria. Comparando con lo informado en la literatura se encuentra que en la gran mayoría de los casos el uso de rutenio tanto en sistemas homogéneos^{4, 16} como heterogéneos (soportados)¹⁷ favorece la formación de aminas primarias, lo anterior es un resultado absolutamente novedoso ya que difiere de lo informado debido al uso de nanopartículas.

5.1.1 Efecto del disolvente en la hidrogenación de acetonitrilo.

La mayoría de las reacciones fueron llevadas en condiciones donde el acetonitrilo es reactivo y disolvente (neat), se estudió el efecto de otro disolvente en la reacción. En el Gráfico 5 se muestran los resultados utilizando THF y hexano.

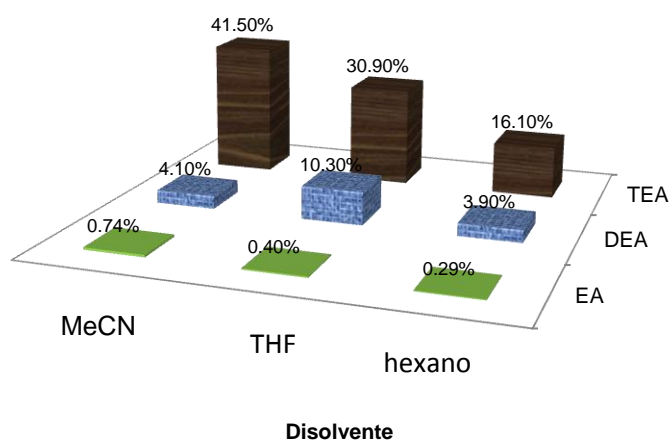


Gráfico 5. Hidrogenación de acetonitrilo con 4 equivalentes de DSS, en reactor Parr® a 130°C, durante 5 días de reacción, en condiciones neat, THF y hexano como disolventes, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol de [Ru₃(CO)₁₂]. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

En el Gráfico 5 se observa que la conversión disminuye de acuerdo a la polaridad del disolvente, lo que es explicable en términos de que la mayor polaridad del disolvente permite la hidrogenación más eficiente.²³

5.1.2 Efecto de la temperatura en la hidrogenación de acetonitrilo.

Para valorar el efecto que tiene la temperatura sobre la hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio, se estudió su reactividad a 110°C, 130°C y 150°C, los resultados se muestran en el Gráfico 6.

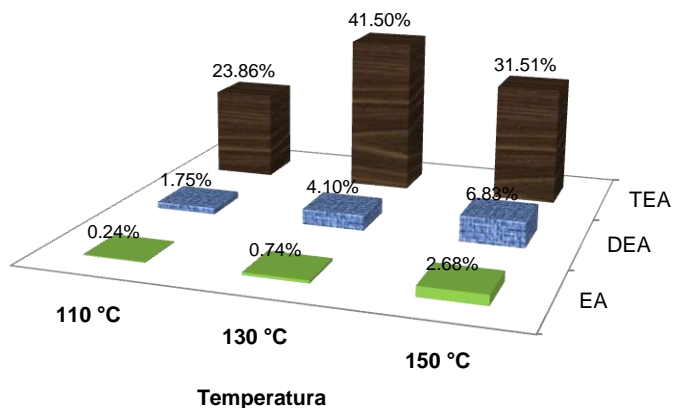
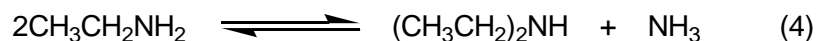


Gráfico 6. Hidrogenación de acetonitrilo con 4 equivalentes de DSS, en reactor Parr® a diferentes temperaturas, durante 5 días de reacción, en condiciones neat, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol de [Ru₃(CO)₁₂].

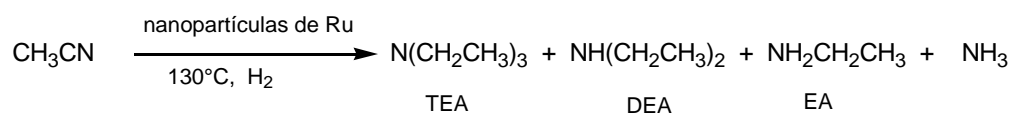
En el intervalo de temperaturas de 110 °C a 150 °C se observa un ligero aumento en la cantidad de amina secundaria. Una posible explicación puede ser el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción **(4)**, la formación de aminas secundarias a partir de aminas primarias es una reacción ligeramente favorecida a altas temperaturas. Adicionalmente, la formación de aminas terciarias en reacciones de hidrogenación de nitrilos resulta ser una reacción reversible **(5)**, una mezcla de aminas secundarias y primarias es formada cuando una amina terciaria reacciona con amoníaco en presencia de un catalizador.²⁰



5.1.3 Efecto de la presión de hidrógeno en la hidrogenación de acetonitrilo.

Los resultados a diferentes presiones de H_2 se presentan en la Tabla 6.

Tabla.6. Hidrogenación catalítica de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio.



Entrada	P_{H_2} (psi)	Conv. (%)	EA	DEA	TEA
1	350	46.34	1.60	8.85	89.55
2	500	49.11	1.28	13.85	84.87
3	700	51.64	3.56	19.25	77.19

Todas las reacciones fueron llevadas en reactor Parr®, con 4 equivalentes de DSS, con 0.004 mol% de catalizado durante 5 días de reacción. Los productos fueron cuantificados por GC-MS y caracterizados por RMN de ^1H .

Al aumentar la presión de hidrógeno se observa un incremento modesto en la conversión total, con una diferente distribución en los productos de hidrogenación aumenta la producción de aminas primarias y secundarias y decrece la cantidad de la amina terciaria, además al incrementar la presión de hidrógeno se acelera la velocidad de la hidrogenación, esto se puede observar con la caída de la presión de la reacción, como podemos ver en el Gráfico 7.

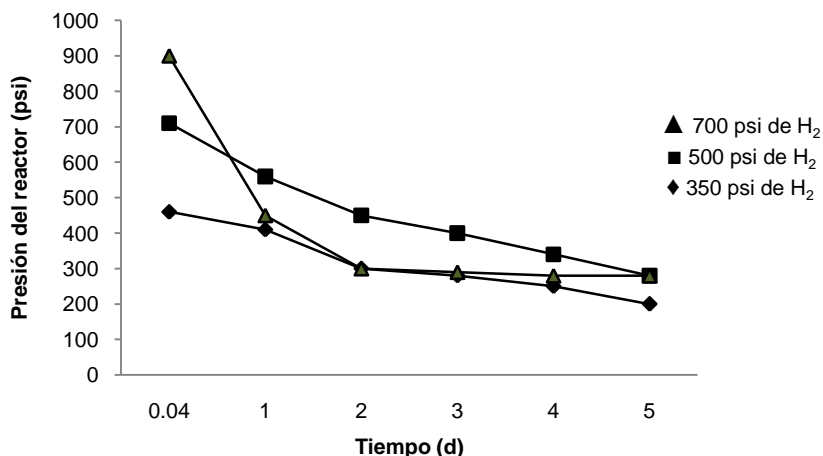
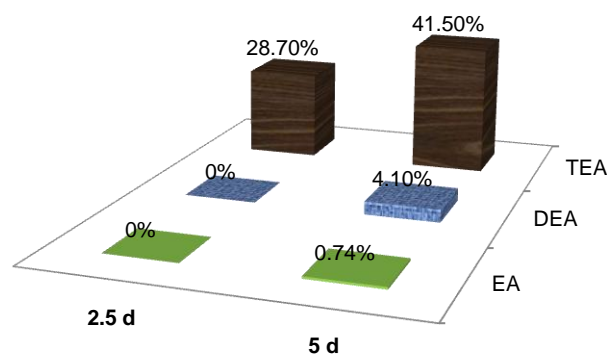


Gráfico 7. Variación de la presión del reactor en calentamiento a 130 °C durante los 5 días de la reacción para reacciones cargadas a 350, 500 y 700 psi de H₂.

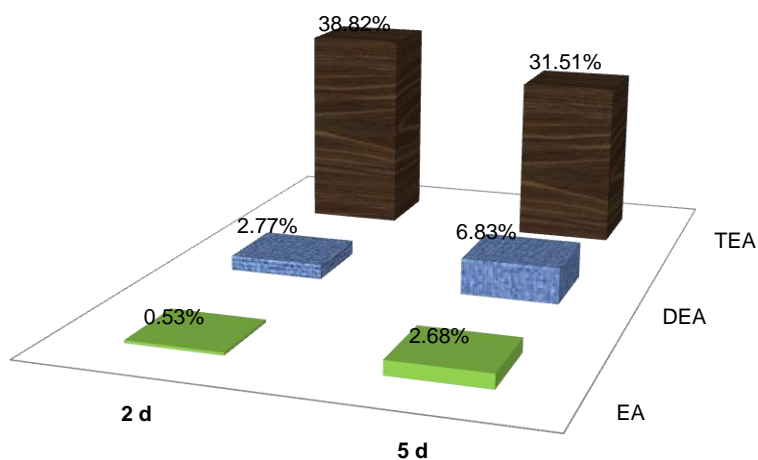
5.1.4 Efecto del tiempo de reacción en la hidrogenación de acetonitrilo.

Para determinar el efecto del tiempo de reacción óptimo, se cuantificaron diversas reacciones en las mismas condiciones a 2.5 y 5 días de reacción a 130°C, los resultados se muestran en el Gráfico 8 donde se puede ver que a menor tiempo de reacción existe menor hidrogenación, a 5 días se puede ver un poco de la dietilamina la cual puede ser producto de la reacción de la trietilamina con el amoníaco, lo mismo sucede al incrementar la temperatura (Gráfico 9) se observan cantidades mayores de etilamina y dietilamina.



Tiempo de reacción a 130°C

Gráfico 8. Hidrogenación de MeCN con 4 equivalentes de DSS en reactor Parr® a 130°C, durante 2.5 y 5 días de reacción, en condiciones neat, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol de [Ru₃(CO)₁₂].



Tiempo de reacción a 150°C

Gráfico 9. Hidrogenación de MeCN con 4 equivalentes de DSS, en reactor Parr® a 150°C, durante 2 y 5 días de reacción, en condiciones neat, con 350 psi de H₂ y 0.004% mol de [Ru₃(CO)₁₂].

De acuerdo a las micrografías tomadas por MET (Figura 13) se observa que a 5 días de reacción (micrografía B) existe mayor aglomeración de las nanopartículas, además esto es visible ya que al finalizar la reacción existen mayores zonas con precipitados a 5 días respecto a la mitad del tiempo, una mayor aglomeración tiene como consecuencia una baja actividad catalítica, razón por la cual no se logra una mayor hidrogenación con el paso del tiempo.

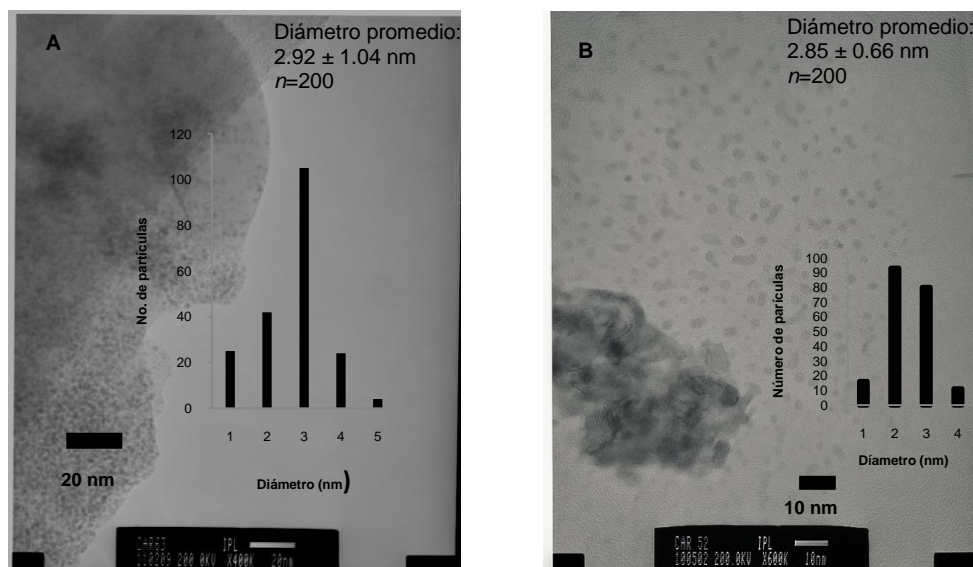
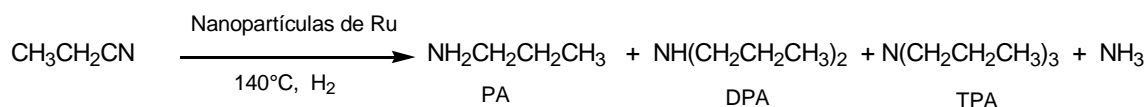


Figura 13. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con DSS a 130°C a (A) 2.5 y (B) 5 días de reacción.

5.2 Hidrogenación de nitrilos de mayor tamaño de cadena con nanopartículas de rutenio.

5.2.1 Hidrogenación de propionitrilo.

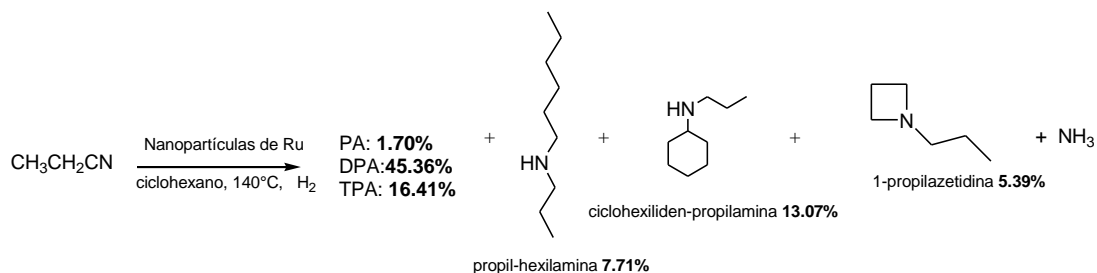
Con el objeto de evaluar la reactividad de nitrilos alquílicos de mayor tamaño de cadena se llevó a cabo la hidrogenación de propionitrilo, los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla.7. Hidrogenación catalítica de propionitrilo con nanopartículas de rutenio.

Entrada	[Cat] (%mol)	P H ₂ (psi)	Disolvente	Conv. (%)	PA	DPA	TPA	Otros
1	0.010	300	Neat	49.85	0.10	27.87	69.85	2.13
2	0.010	300	CyHex	59.08	1.70	45.36	16.41	36.53
3	0.010	300	MeOH	65.02	0.1	15.37	26.24	57.79
4	0.010	700	Neat*	91.2	5.24	31.10	18.95	44.71
5	0.010	700	Neat	72.4	5.57	47.05	28.01	19.37
6	0.020	700	Neat	75.30	2.55	30.29	63.89	3.27
7	0.020	780	MeCN	82.00	2.71	14.50	9.55	73.24
8	0.010	700	Neat [#]	92.11	4.32	33.06	14.96	47.66
9	0.020	700	Neat	63.46	2.38	34.32	61.76	1.54
10	0.020	700	Neat [#]	70.67	3.54	48.97	38.56	8.93

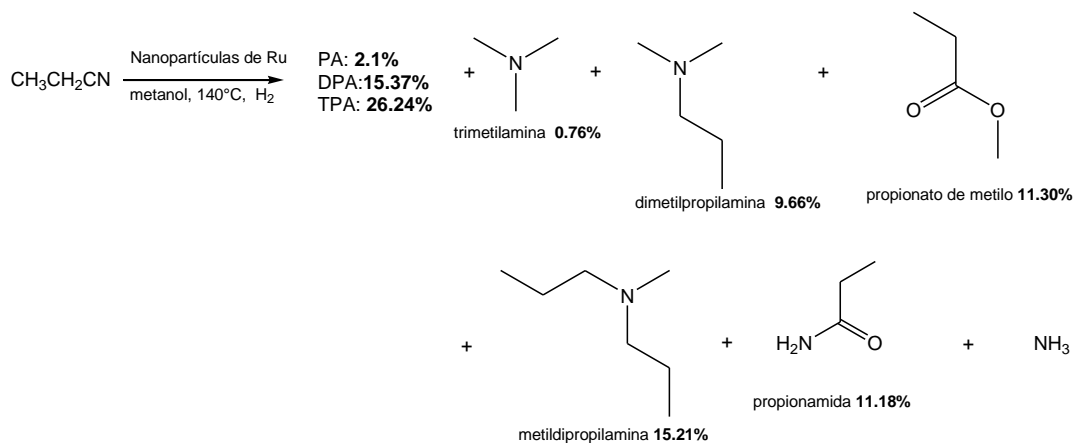
Para todos los casos de utilizó 5 equivalentes de DSS, *a excepción de la entrada 4, en esta se empleo 5 equivalentes de 2-etilhexanoato de sodio, a 140°C. Todas las reacciones se llevaron durante 3 días a excepción de las entradas #8 y 10 a 5 y 2.3 días, respectivamente. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

El Esquema 16 (entrada 2 de la Tabla 7) se muestra la hidrogenación de propionitrilo en ciclohexano, además de la propilamina, dipropilamina y tripropilamina se detecta la presencia de productos de acoplamiento del ciclohexano y la propilamina, así como la ciclización parcial de la dipropilamina.



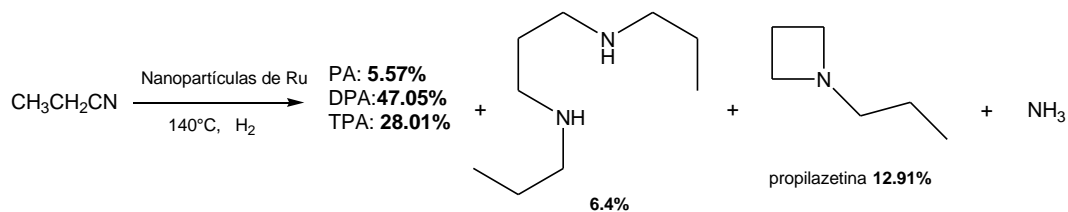
Esquema 16. Hidrogenación de propionitrilo en ciclohexano

El Esquema 17 muestra los productos de la hidrogenación de propionitrilo con metanol.



Esquema 17. Hidrogenación de propionitrilo en metanol.

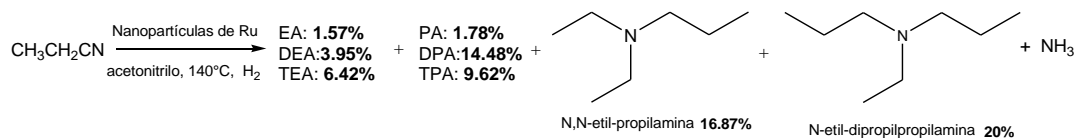
En las reacciones de hidrogenación de propionitrilo (Esquema 18) se observa la formación de propilazetina la cual es favorecida cuando se usa menor presión de hidrógeno.



Esquema 18. Hidrogenación de propionitrilo en condiciones neat.

Cuando se hidrogena catalíticamente el propionitrilo con acetonitrilo (entrada 7) se observa que es hidrogenado un poco más rápido el propionitrilo respecto al acetonitrilo, del primero en 5 días se convierte el 82% y del segundo 91% a las aminas primarias, secundarias y terciarias tanto simétricas como asimétricas, siendo éstas últimas las más abundantes. Se ha informado que cuando se co-hidrogena propionitrilo y acetonitrilo se observa una mayor conversión del acetonitrilo por la fácil absorción en el soporte, la diferencia está dada por el tamaño de la cadena de los nitrilos.¹⁷

De las aminas terciarias se encuentra que la cantidad N,N-dietilpropilamina es 1.2 veces menor que la N,N-dipropiletilamina y éstas dos son mucho menor a la trietilamina (Esquema 19). Si se propone un mecanismo con la formación de iminas y N-alquiliminas como intermediarios se favorecerá la formación de las aminas a partir de las iminas anteriores con la propilamina ($\sigma^* = -0.115$) respecto a la etilamina ($\sigma^* = -0.100$),²⁰ esto por el efecto inductivo de la cadena alquílica, si bien es relativamente pequeña la diferencia del efecto inductivo, puede tener un efecto la formación de la aminas.



Esquema 19. Hidrogenación de propionitrilo en acetonitrilo.

En la Figura 15 se presenta la micrografía resultante de la hidrogenación de propionitrilo en condiciones neat (entrada 4 de la Tabla 7), en la gráfica de los diámetros de las nanopartículas se observa que la mayoría de ellas tiene diámetro de entre 3 y 4 nm, los cuales son iguales a los mostrados para las nanopartículas en la hidrogenación de acetonitrilo (Figura 10).

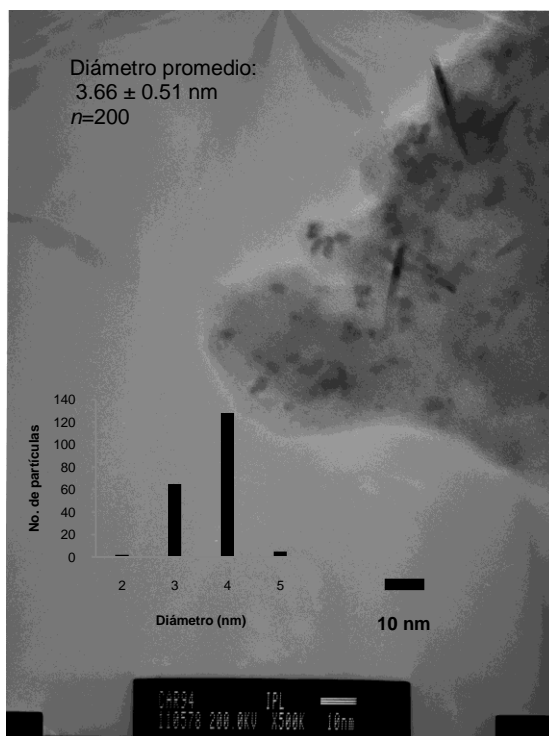
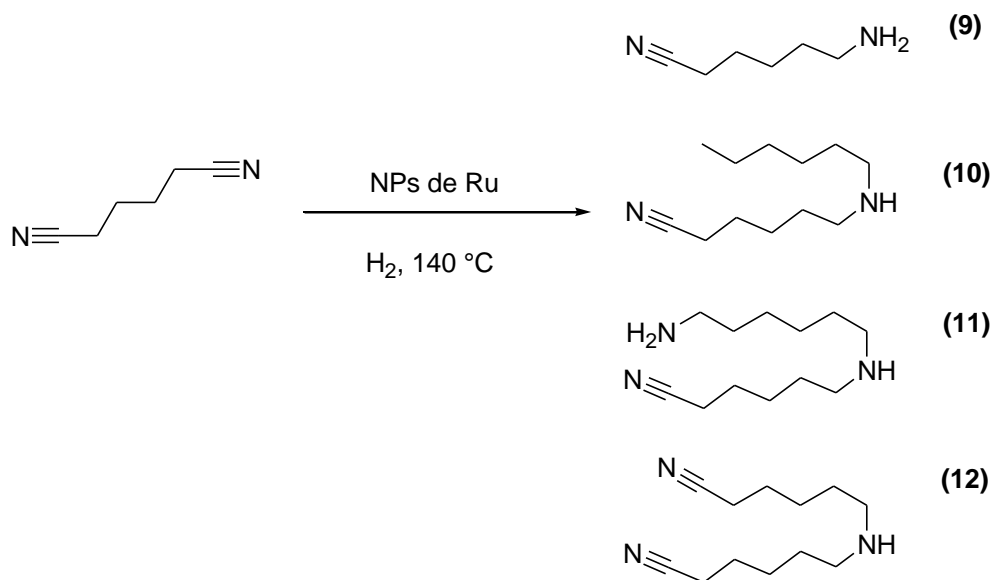


Figura 15. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas en la hidrogenación de propionitrilo empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor.

5.2.2 Hidrogenación de adiponitrilo.

Se llevaron a cabo algunas reacciones de hidrogenación de adiponitrilo empleando nanopartículas de rutenio, los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla.8. Hidrogenación catalítica de adiponitrilo con nanopartículas de rutenio.



Entrada	Conv. (%)	8	9	10	11	12	Otros
1	25.60	1.80	8.66	13.06	7.46	57.72	11.3
2	44.92	10.14	12.34	13.20	14.32	37.64	12.36

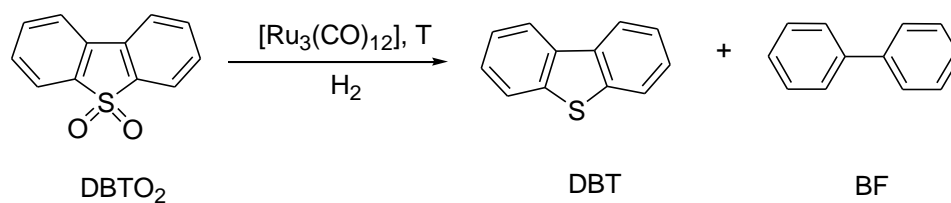
Para las dos reacciones se utilizaron 5 equivalentes de DSS a 140 °C durante 3 días, en 10 mL de THF con 0.01 mol% de precursor de las nanopartículas $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, la entrada 1 con 300 psi y la 2 con 800 psi. Los productos fueron cuantificados por GC-MS. Los otros productos referidos son de mayor peso molecular y no fueron caracterizados.

Las dos reacciones de hidrogenación de adiponitrilo favorecen la reacción hacia el producto (12), la diferencia en las proporciones de los productos está dada por la presión de H_2 , a mayor presión aumenta la formación de hexametildiamina. Para lograr una mayor conversión del adiponitrilo se puede seguir aumentando la presión de hidrógeno y la cantidad de catalizador.^{3, 6}

5.3 Deoxidesulfuración de la sulfona de dibenzotiofeno con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

Es conocida la baja reactividad de la sulfona de dibenzotiofeno con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$,⁴⁸ se realizó la búsqueda de las condiciones óptimas para lograr su desulfuración. Para determinar el efecto de la naturaleza del disolvente en la deoxidesulfuración de la sulfona de DBT, se emplearon diversos disolventes polares y no polares, los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla.9. Deoxidesulfuración de DBTO_2 con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.



Entrada	[cat] (% mol)	Disolvente	DBTO ₂ : DBT: BF
1	1	acetonitrilo	98.9: 1.1: 0.0
2	1	heptano	99.0: 1.0: 0.0
3	1	THF	96.4: 1.7: 1.9
4	10	1,4-dioxano	97.9: 1.4: 0.7
5	10	heptano	99.1: 0.9: 0.0
6	10	THF	94.8: 3.8: 1.4
7 [±]	10	THF	95.0: 0.0: 5.0
8 [±]	10	THF	98.0: 1.0: 0.9

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo en reactor Parr® de acero inoxidable de 100 cm³, con 250 psi de H₂ (entrada 7 fue con 500 psi de H₂), a 130°C (entrada 7 fue a 180 °C) durante 5 días de reacción, posteriormente fueron disueltas en CH₂Cl₂. Los productos fueron cuantificados por GC-MS.

En cantidades de 1% mol de catalizador se observa que los productos de deoxidesulfuración y desoxigenación son muy bajos, por lo que se decidió aumentar la cantidad de catalizador a 10% mol, la conversión aumenta pero continúa siendo baja. El problema principal resulta ser la baja solubilidad de la sulfona y la descomposición del catalizador, teniéndose gran cantidad precipitados

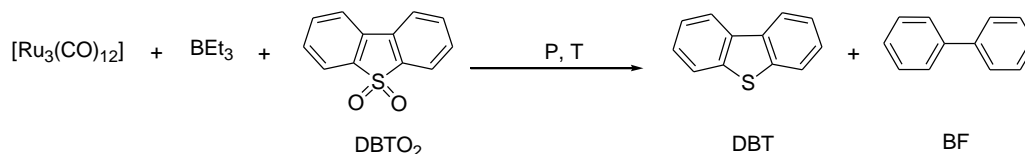
negros en las mezclas finales de la reacción y la presencia de un sólido blanco cristalino en las paredes del reactor que corresponde a la DBTO_2 .

Se encontraron ligeras diferencias al aumentar la presión de hidrógeno de 250 a 500 psi, estas diferencias caen dentro del error experimental.

5.3.1 Efecto de trietilborano en la deoxidesulfuración de la sulfona de DBT.

Se empleó un ácido de Lewis como co-catalizador, se eligió el trietilborano (BEt_3) con la finalidad de que sea favorecida la ruptura del enlace C-S por la formación de aductos de los oxígenos con el BEt_3 , además de hacer más soluble la DBTO_2 en el medio de reacción.

Tabla.10. Desoxidesulfuración de DBTO_2 con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ utilizando un ácido de Lewis (BEt_3).



Entrada	Presión (atm)	T (°C)	Orgánicos detectados
1 [‡]	1 (Ar)	120	DBTO_2 58 % DBT 6 % BF 15 %
2 [‡]	17 (H_2)	160 [‡]	DBTO_2 56 % DBT 8 % BF 36%
3 [‡]	1 (Ar)	120	DBTO_2 >99% DBT <1 % BF <1%

Se empleó 10% mol de precursor $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en *n*-octano durante 5 días. [‡] Se llevó a cabo en un matraz *Schlenk*. [‡] Se llevó a cabo en reactor Parr® de acero inoxidable de 100 cm³ con agitación magnética. La cantidad de BEt_3 fue 1:1 en relación a la DBTO_2 . Los productos se cuantificaron por GC-MS.

Como se puede observar en la Tabla 10, el empleo de hidrógeno molecular en la reacción y con la presencia de BEt_3 se incrementa en forma significativa la formación de bifenilo.

Debido a que se habían observado precipitados negros en las paredes y fondo del matraz *Schlenk*, se decidió realizar una reacción (entrada 3 de la Tabla 10) con 5 equivalentes de dodecilsulfato de sodio, la micrografía del producto de reacción se muestra en la Figura 16.

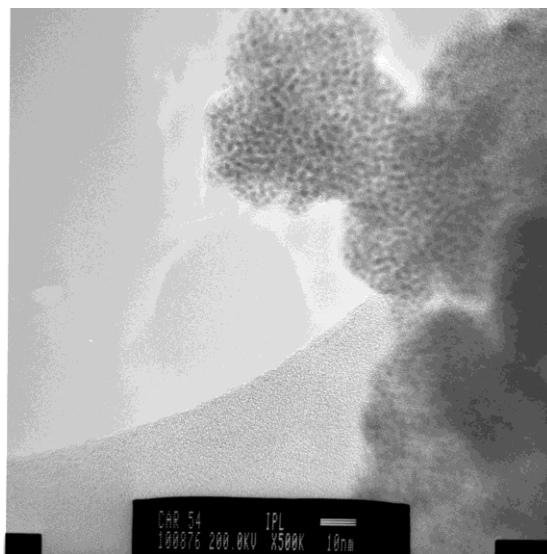


Figura 16. Micrografía obtenida por MET de las nanopartículas generadas empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor con DSS.

En la Figura 16 se muestra la micrografía obtenida de la reacción de la entrada 3 de la Tabla 10 con BEt_3 y DSS en la reacción de deoxidesulfuración de DBTO_2 , los diámetros de las partículas son de 1 o <1 nanómetro, los resultados catalíticos son bajos probablemente debido a que la formación de las nanopartículas no se esté realizando en forma completa. Además, las bajas cantidades de bifenilo son consistentes con la falta de una fuente de hidrógeno.

5.4 Deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con nanopartículas de rutenio.

Los buenos resultados del empleo de nanopartículas de rutenio en la hidrogenación de nitrilos dio la pauta para sugerir su empleo en reacciones de deoxidesulfuración. La formación de espejos metálicos en la superficie del matraz *Schlenk* con cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en las reacciones con la sulfona de DBT probablemente se trate de rutenio(0), se decidió emplear algunos agentes estabilizadores de nanopartículas para estas reacciones.

Los resultados de la deoxidesulfuración con nanopartículas de rutenio se muestran en el Gráfico 1, donde se puede apreciar que el mejor estabilizador resultó ser el 2-etilhexanoato de sodio (6).

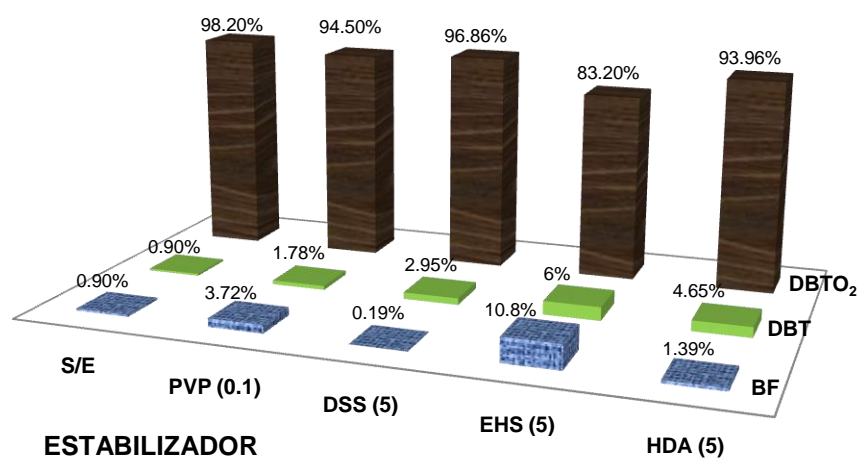


Gráfico 10. Diversos agentes estabilizadores en la deoxidesulfuración de la sulfona de DBT en reactor Parr® a 190°C con 250 psi de H₂, 10% mol de precursor $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ durante 5 días en *n*-octano:THF (3:1).

Los agentes estabilizadores permiten mejoras en las reacciones catalizadas por nanopartículas, protegen sus superficies e impiden su aglomeración y evitan su posterior precipitación en el medio de reacción.⁶³

En la micrografía A) de la Figura 17, se observan vesículas de 100 a 500 nm, las cuales en su interior contienen en su mayoría nanopartículas de entre 2 y 3 nm, con el empleo de 2-etilhexanoato de sodio (6).

En la micrografía B) de la Figura 17 se observan nanopartículas de entre 2 y 4 nm con el empleo de 2-etilhexanoato de sodio (6), las cuales tienen buena actividad en la deoxidesulfuración de la sulfona DBTO₂ y resultan ser de tamaño similar a las empleadas en la hidrogenación de nitrilos. Las micrografías C) y D) corresponden a la misma reacción, utilizando hexadecilamina como estabilizador se pueden observar aglomeraciones.

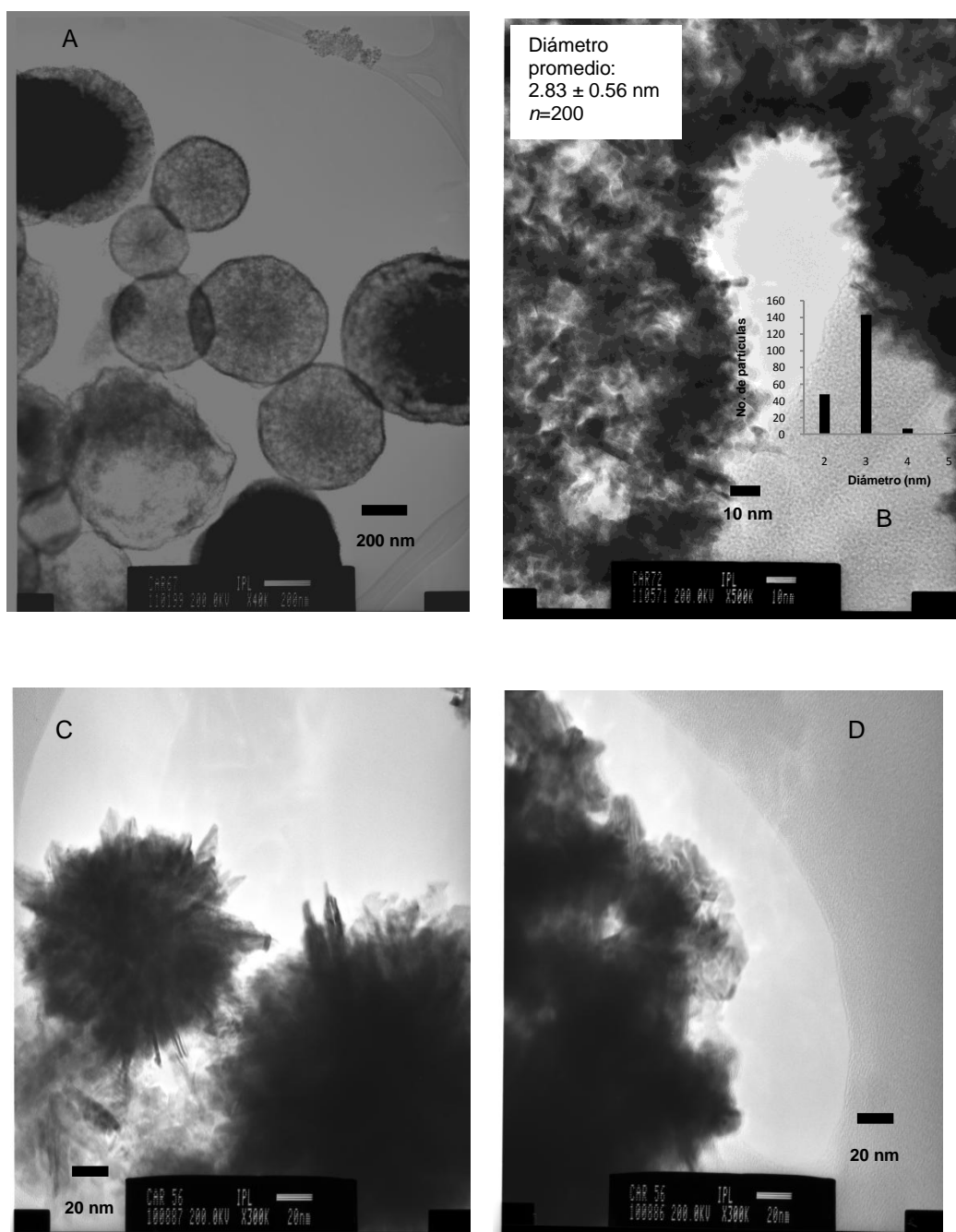


Figura 17. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas generadas empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor con el empleo del estabilizador (6) para A y B y (7) para C y D.

Una vez establecido que el mejor estabilizador era el 2-etil-hexanoato de sodio se hicieron algunas pruebas, se aumentó la cantidad de precursor a 10%, se

modificaron las proporciones estabilizador: precursor (Gráfico 11) en el cual se observa que al aumentar la carga de catalizador hay un incremento en la deoxigenación, mientras que la desulfuración permanece igual con el uso de 10% y 33% mol de precursor.

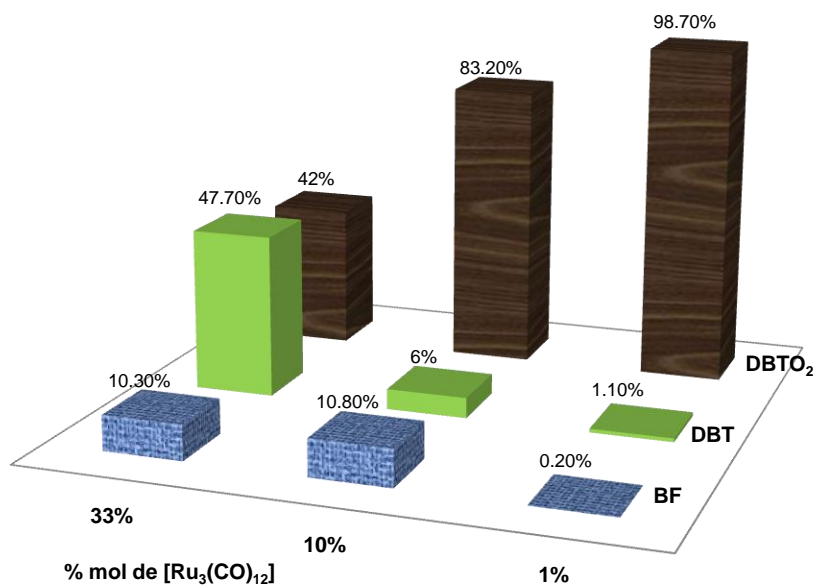


Gráfico 11. Deoxidesulfuración de la sulfona de DBT, en reactor Parr® a 190°C durante 5 días de reacción en *n*-octano:THF (3:1) y 5 equivalentes de DSS.

Usando 10% del precursor [Ru₃(CO)₁₂] y aumentando la presión de hidrógeno (Gráfico 12) se observa que la reactividad permanece similar, se observa un ligero descenso tanto en la desoxigenación como en la desulfuración.

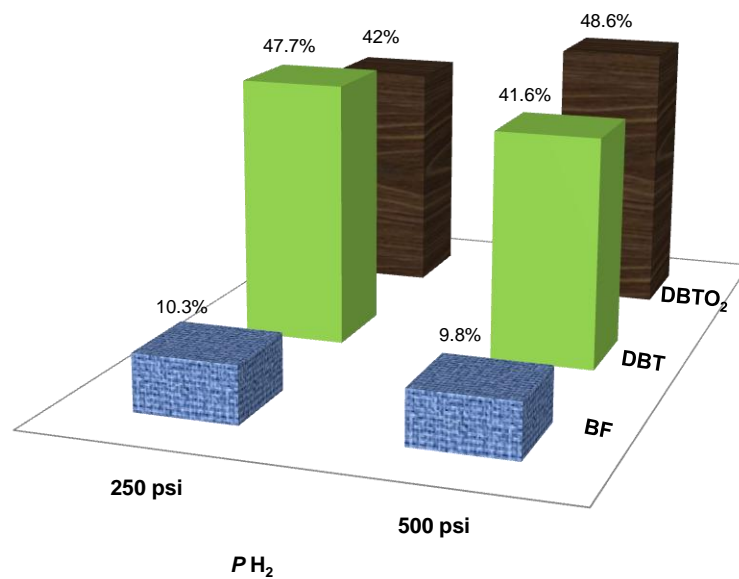


Gráfico 12. Efecto de la presión de hidrógeno en deoxidesulfuración de la sulfona de DBT en reactor Parr® a 190°C con 10 mol% de precursor $[Ru_3(CO)_{12}]$ durante 5 días de reacción en *n*-octano:THF (3:1) con 5 equivalentes de 2-etilhexanoato de sodio.

6. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se estudiaron sistemas catalíticos para la hidrogenación de nitrilos utilizando nanopartículas de rutenio(0), empleando $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor. Además, se probó la actividad de estas nanopartículas en la deoxidesulfuración de la sulfona de dibenzotiofeno.

Se encontró que el mejor agente estabilizador para nanopartículas de rutenio(0) generadas fue el dodecilsulfato de sodio, un surfactante que permite la formación de nanopartículas en su mayoría con diámetros de 3 a 4 nm, activas en la hidrogenación de nitrilos alifáticos.

En la hidrogenación de acetonitrilo la selectividad se favorece hacia la producción de trietilamina, las diversas condiciones experimentales probadas llevan a la formación de esta amina por lo que resta concluir que el catalizador es finalmente el que está determinando la selectividad de la reacción ligeramente afectada por la temperatura, agente estabilizador y la presión de hidrógeno.

En la hidrogenación de propionitrilo con nanopartículas de rutenio(0) en las condiciones usadas se observa la formación preferente de la amina terciaria, al utilizar disolventes aumenta la producción de subproductos y un disolvente no polar como el ciclohexano y el 2-etilhexanoato de sodio favorecen la dipropilamina.

En la co-hidrogenación de nitrilos se favorece la formación de aminas secundarias y terciarias asimétricas sobre las simétricas.

En el caso de adiponitrilo se concluye que la reacción está fuertemente influenciada por la presión de hidrógeno, lo cual se refleja la selectividad de los productos, a mayor presión de hidrógeno se favorecen los grupos amino respecto a los nitrilos tanto en aminas monosustituidas como disustituidas.

7. PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Condiciones generales.

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo utilizando técnicas de *Schlenk* y caja de guantes (*MBraun*, a <1 ppm de H₂O y O₂) bajo atmósfera de argón (*PRAXAIR 99.998*). El ciclohexano, THF, 1,4-dioxano, hexano (de la marca *J. T. Baker*®) y octano (*Aldrich*®) fueron secados y destilados de disoluciones púrpuras de sodio/benzofenona. El acetonitrilo (*J. T. Baker*®) fue secado y destilado primeramente de disoluciones de CaH₂, posteriormente con LiAlH₄. El propionitrilo (*J. T. Baker*®) y el adiponitrilo (*Aldrich*®) fueron desoxigenados y almacenados con malla molecular de 3Å en la caja de guantes. Los disolventes deuterados fueron adquiridos en *Cambridge Isotope Laboratorios* y *Aldrich*. La sulfona de dibenzotiofeno fue sintetizada de acuerdo a la referencia,⁶⁴ [Ru₃(CO)₁₂], dodecilsulfato de sodio, 2-etilhexanoato de sodio y la polivinilpirrolidona (PVP 40-50G) fueron adquiridos en *Aldrich*®. El hidrógeno molecular grado 5.0 de ultra alta pureza fue adquirido en *Praxair*®. La Celita 545 fue adquirida de *Merck*®.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} a temperatura ambiente fueron obtenidos en el equipo *Varian Unity* de 300 MHz en CDCl₃, C₆D₆, D₂O. Los desplazamientos químicos (δ) de ¹H están referidos a la señal de resonancia del protón residual presente en el disolvente deuterado. Los desplazamientos químicos (δ) de ¹³C{¹H} están referidos a la señal del disolvente utilizado.

Los espectros de IR fueron obtenidos en el equipo FT-IR Perkin Elmer 1600. Las micrografías de MET de las nanopartículas de rutenio fueron obtenidas en un microscopio electrónico Jeol-2010 a 200 kV. Los productos orgánicos fueron cuantificados en un cromatógrafo de gases acoplado a masas (GC-MS), que usa una columna capilar de 30 m DB-5MS con un diámetro interno $d_o = 0.32$ mm, y flujo de helio de 50 mL/min.

7.2 Experimentos de hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio.

A continuación se describe un experimento típico de hidrogenación de acetonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas con dodecilsulfato de sodio. En un reactor *Parr*® de 100 mL dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico ($[Ru_3(CO)_{12}]$: 0.010 g, 1.56×10^{-5} mol) y 4 equivalentes de dodecilsulfato de sodio (0.0059 g) en 20 mL de acetonitrilo (0.379 mol). Afuera de la caja de guantes se conectó el reactor al cilindro de hidrógeno molecular se purgó en tres ocasiones y se presurizó hasta 350 psi. El reactor se colocó en baño de aceite, se dejó durante 5 días. Después de este tiempo se despresurizó burbujeando el gas dentro de una disolución acuosa de sulfato de cobre, la cual en la mayoría de los casos fue positiva para la presencia de amoníaco. En seguida se burbujeó dentro de cloroformo deuterado enfriado con nitrógeno líquido hasta que fuera líquido por completo y se agitó, se volvió a congelar y a burbujear el gas de la reacción, lo anterior se repitió durante 5 ocasiones. Después se sumergió el

reactor en baño de hielo, se abrió, de la disolución se tomó 1 μL y se inyectó en el GC-MS para cuantificar los productos.

Para analizar la formación de nanopartículas al finalizar la reacción de hidrogenación, la mezcla de reacción final se centrifugó durante 10 min a 5000 rpm. El sobrenadante se removió y el sólido obtenido se secó durante 4 horas a vacío. Posteriormente las muestras fueron analizadas por MET.

7.3 Experimentos de hidrogenación de propionitrilo con nanopartículas de rutenio.

A continuación se describe un experimento típico de hidrogenación de propionitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas con dodecilsulfato de sodio. En un reactor *Parr*® de 100 mL dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$: 0.0091 g, 1.41×10^{-5} mol) y 5 equivalentes de dodecilsulfato de sodio (0.0068 g) en 10 mL de propionitrilo (0.142 mol). Afuera de la caja de guantes se conectó el reactor al cilindro de hidrógeno molecular se purgó en tres ocasiones y se presurizó hasta 350 psi. El reactor se colocó en baño de aceite, se dejó durante 3 días. Después de este tiempo se despresurizó burbujeando el gas dentro de una disolución acuosa de sulfato de cobre, la cual en la mayoría de los casos dio positivo para la presencia de amoníaco. Seguido se burbujeó dentro de cloroformo deuterado enfriado con nitrógeno líquido hasta que se hiciera líquido por completo y se agitó, se volvió a congelar y a burbujear el gas de la reacción, lo anterior se repitió durante 5 ocasiones. Después se sumergió el

reactor en baño de hielo, se abrió el reactor y la mezcla de reacción se pasó a través de celita, de la disolución se tomó 1 μL y se inyectó en el GC-MS para cuantificar los productos.

7.4 Experimentos de hidrogenación de adiponitrilo con nanopartículas de rutenio.

A continuación se describe un experimento típico de hidrogenación de adiponitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas con dodecilsulfato de sodio. En un reactor *Parr*® de 100 mL dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$: 0.0053 g, 1.41×10^{-5} mol) y 5 equivalentes de dodecilsulfato de sodio (0.0042 g) en 10 mL de adiponitrilo (0.0889 mol) con 10 mL de THF . Afuera de la caja de guantes se conectó el reactor al cilindro de hidrógeno molecular se purgó en tres ocasiones y se presurizó hasta 350 psi. El reactor se colocó en baño de aceite, se dejó durante 3 días. Después de este tiempo se despresurizó burbujando el gas dentro de una disolución acuosa de sulfato de cobre, la cual en la mayoría de los casos fue positiva para la presencia de amoníaco. Después se abrió el reactor y la mezcla de reacción se pasó a través de celita, de la disolución se tomó 1 μL y se inyectó en el GC-MS para cuantificar los productos.

7.5 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT.

A continuación se describe un experimento típico de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. En un reactor *Parr*® de 100 mL dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico (0.010 g, 1.56×10^{-5} mol) en THF, se adicionó DBTO_2 (0.0338 g, 1.56×10^{-5} mol), se agregó THF hasta completar 10 mL y esta mezcla se agitó 1 minuto y se cerró el reactor. Afuera de la caja de guantes se conectó el reactor al cilindro de hidrógeno, se purgó en tres ocasiones y se presurizó hasta 250 psi. El reactor se colocó en baño de aceite, se dejó durante 5 días. Después de este tiempo, se despresurizó burbujeando dentro de una disolución saturada de acetato de plomo, la cual en todos los casos fue negativa para H_2S . Se abrió el reactor, se disolvió la mezcla en CH_2Cl_2 y se pasó por una capa de celita para retener los sólidos insolubles, y finalmente se inyectó la disolución en el GC-MS para cuantificar los productos.

7.6 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con Et_3B .

A continuación se describe un experimento típico de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con BEt_3 . En un matraz *Schlenk* dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico (0.020 g, 9.26×10^{-5} mol) en THF, se adicionó DBTO_2 (0.0172 g, 7.96×10^{-5} mol), se agregó 13.5 μL de trietilborano (9.38×10^{-5} mol), y 10 mL de *n*-octano, se agitó por 5 minutos. Afuera de la caja de guantes, el matraz *Schlenk* se colocó en baño de aceite a 130 °C y con agitación se dejó durante 5 días. Después de este tiempo, se abrió el matraz *Schlenk* y la

mezcla de reacción se disolvió en THF y se filtró a través de celita para retener los sólidos insolubles, y finalmente se inyectó la disolución en el GC-MS para cuantificar los productos.

7.7 Experimentos de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con nanopartículas de Ru.

A continuación se describe un experimento típico de deoxidesulfuración de la sulfona de DBT con nanopartículas de rutenio estabilizadas con 2-etilhexanoato de sodio. En un reactor *Parr*® de 100 mL dentro de la caja de guantes se disolvió el precursor catalítico ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$): 0.010 g, 1.56×10^{-5} mol) en THF, se adicionó 5 equivalentes de 2-etilhexanoato de sodio (0.0043 g) enseguida se agregó la DBTO_2 (0.0338 g, 1.56×10^{-5} mol), se agregó 15 mL de *n*-octano y esta mezcla se agitó 1 minuto, se cerró el reactor. Afuera de la caja de guantes se conectó el reactor al cilindro de hidrógeno se purgó en tres ocasiones y se presurizó hasta 250 psi. El reactor se colocó en baño de aceite, se dejó durante 5 días. Después de este tiempo, se despresurizó burbujeando dentro de una disolución saturada de acetato de plomo, la cual en todos los casos fue negativa para H_2S . Se abrió el reactor se disolvió la mezcla en CH_2Cl_2 y se paso por una capa de celita para retener los sólidos insolubles, y finalmente se inyectó la disolución en el GC-MS para cuantificar los productos.

Para analizar la formación de nanopartículas, al finalizar la reacción de deoxidesulfuración la mezcla de reacción final se centrifugó durante 10 min a 5000

rpm. El sobrenadante se removió y el sólido obtenido se secó durante 4 horas a vacío. Posteriormente las muestras fueron analizadas por MET.

8. BIBLIOGRAFÍA.

1. Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M., *Introduction to organic chemistry*. 4 ed.; Macmillan: New York, 1992; p 1256.
2. Chen, H.; Xue, M.; Shen, J. *Catal. Letter*. **2010**, *135* (3), 246-255.
3. Alini, S.; Bottino, A.; Capannelli, G.; Carbone, R.; Comite, A.; Vitulli, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206* (1-2), 363-370.
4. Enthaler, S.; Junge, K.; Addis, D.; Erre, G.; Beller, M. *ChemSusChem* **2008**, *1* (12), 1006-1010.
5. Huang, Y.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal. A: General*. **1999**, *182* (2), 365-378.
6. Nishimura, S., *Hydrogenation of Nitriles*. John Wiley & Sons: New York., 2001.
7. Grey, R. A.; Pez, G. P.; Wallo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (25), 7536-7542.
8. Huang, Y.-Y.; Sachtler, W. M. H. *Stud. Surf Sci. Catal.* Avelino Corma, F. V. M. S. M.; José Luis, G. F., Eds. Elsevier: 2000; Vol. Volume 130, pp 527-532.
9. (a) Dell'Anna, M. M.; Gallo, V.; Mastroilli, P.; Romanazzi, G. *Molecules* **2010**, *15* (5), 3311-3318; (b) Medina, F.; Dutartre, R.; Tichit, D.; Coq, B.; Dung, N. T.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. *Appl. Catal. A: General* **1997**, *119* (1-3), 201-212; (c) Ji-Woon Kwon, S. H. Y., Seung Soo Lee, Kook Won Seo, and Il-Wun Shim. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26* (5), 837-840; (d) Braos-García, P.; García-Sancho, C.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Appl. Catal. A: General*. **2010**, *381* (1-2), 132-144.
10. Prechtel, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *313* (1-2), 74-78.
11. Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67* (2), 430-445.
12. Huang, T. H.; Lin, J. T.; Chen, L. Y.; Lin, Y. T.; Wu, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (5), 602-606.
13. Agency, U. S. E. P. Gasoline Fuels 2011. <http://www.epa.gov/OTAQ/gasoline.htm>.
14. de Bellefon, C.; Fouilloux, P. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1994**, *36* (3), 459 - 506.
15. Rylander, P. N., *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. Academic Press: New York, 1979.
16. (a) Addis, D.; Enthaler, S.; Junge, K.; Wendt, B.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (26), 3654-3656; (b) Enthaler, S.; Addis, D.; Junge, K.; Erre, G.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14* (31), 9491-9494; (c) Das, S.; Zhou, S.; Addis, D.; Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M. *Top. Catal.* **2010**, *53* (15), 979-984.
17. Huang, Y.; Adeeva, V.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal. A: General*. **2000**, *196* (1), 73-85.
18. Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-338.
19. Oro, L. A.; Carmona, D.; Fraile, J. M. Chiusoli, G. P.; Maitlis, P. M., *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*. Eds. RSCPublishing: 2006; pp 79-113.

20. Volf, J.; Pasek, J., Chapter 4. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Cervený, L., Ed. Elsevier: 1986; Vol. Volume 27, pp 105-144.
21. Cabello, F. M.; Tichit, D.; Coq, B.; Vaccari, A.; Dung, N. T. *J. Catal.* **1997**, *167* (1), 142-152.
22. Verhaak, M. J. F. M.; Dillen, A. J.; Geus, J. W. *Catal. Lett.* **1994**, *26* (1), 37-53.
23. J.L. Dallons, A. V. G., G. Jannes, *Catalysis of Organic Reactions*. Pascoe, William E ed.; Dekker: New York, 1992; Vol. 47.
24. Winans, C. F.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (1), 306-312.
25. (a) Joshi, A. M.; MacFarlane, K. S.; James, B. R.; Frediani, P. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Kevin, J. S.; Emerson, C. S., Eds. Elsevier: 1992; Vol. Volume 73, pp 143-146; (b) Richard, P. B., Homogeneous Catalytic Hydrogenation and Reductive Hydrolysis of Nitriles. In *Catalysis of Organic Reactions*, Frank, E. H., Ed. Marcel Dekker: New York 1998; Vol. 75.
26. Galan, A.; De Mendoza, J.; Prados, P.; Rojo, J.; Echavarren, A. M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (1), 452-454.
27. Fagin, A. A.; Salmova, S. V.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Bochkarev, M. N. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360* (9), 2923-2928.
28. Band, E.; Pretzer, W. R.; Thomas, M. G.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (22), 7380-7381.
29. Heinzman, S. W.; Ganem, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (24), 6801-6802.
30. (a) Andrews, M. A.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (24), 7255-7259; (b) Andrews, M. A.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (20), 6763-6765.
31. Hegedus, L.; Máthé, T. *Appl. Catal., A.* **2005**, *296* (2), 209-215.
32. (a) Xie, S.; Li, H.; Li, H.; Deng, J.-F. *Appl. Catal., A.* **1999**, *189* (1), 45-52; (b) Branco, J. B.; Ballivet-Tkatchenko, D.; Pires de Matos, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (41), 15084-15088.
33. Wainwright, M. S., Skeletal Metal Catalysts. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. K., J. Weitkamp, Ed. 1997; Vol. 3, p 67.
34. (a) Huang, Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1999**, *188* (1), 215-225; (b) Yadav, G. D.; Kharkara, M. R. *Appl. Catal., A.* **1995**, *126* (1), 115-123; (c) Marieta Simion, A.; Arimura, T.; Miyazawa, A.; Simion, C.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.; Tashiro, M. *Synth. Comm.* **2009**, *39* (16), 2859 - 2865.
35. Chen, B.; Dingerdissen, U.; Krauter, J. G. E.; Lansink Rotgerink, H. G. J.; Möbus, K.; Ostgard, D. J.; Panster, P.; Riermeier, T. H.; Seebald, S.; Tacke, T.; Trauthwein, H. *Appl. Catal., A: General* **2005**, *280* (1), 17-46.
36. (a) Rhodes, L. F.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (16), 2692-2695; (b) Feng, S. G.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (16), 6477-6478.
37. (a) Rode, C. V.; Arai, M.; Shirai, M.; Nishiyama, Y. *Appl. Catal., A: General* **1997**, *148* (2), 405-413; (b) Huang, Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102* (34), 6558-6565.
38. Infantes-Molina, A.; Mérida-Robles, J.; Braos-García, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Finocchio, E.; Busca, G.; Maireles-Torres, P.; Jiménez-López, A. *J. Catal.* **2004**, *225* (2), 479-488.

39. Mainusch., K.; Schleppinghoff., B.; Munter, K. Process for the preparation of triethylamine. 4297512, Oct 27, 1981, 1981.
40. Huang, Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1999**, *184* (1), 247-261.
41. Huang, Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **2000**, *190* (1), 69-74.
42. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3757-3778.
43. Sánchez Delgado, R. A., *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*. Kluwer Academic Publishers: 2002.
44. (a) Gatan., R.; Barger., P.; Gembicki., V.; Cavanna., A.; Molinari, D. *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* [Online], 2004, p. 579; (b) Liotta., F. J.; Han, Y. Z. In *Annual Meeting AM-03-23*. 2003. National Petrochemical & Refiners Association: p 9.
45. Ali, S. H.; Hamad, D. M.; Albusairi, B. H.; Fahim, M. A. *Energy Fuels*. **2009**, *23* (12), 5986-5994.
46. Yu, G.; Lu, S.; Chen, H.; Zhu, Z. *Energy Fuels*. **2004**, *19* (2), 447-452.
47. Chow, Y. L.; Fossey, J.; Perry, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, (9), 501-502.
48. Oviedo, A. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México., Cd. de México, DF, 2004.
49. Oviedo, A.; Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *293* (1-2), 65-71.
50. (a) Bordwell, F. G.; McKellin, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (5), 2251-2253; (b) Bordwell, F. G.; McKellin, W. H.; Babcock, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (12), 5566-5568.
51. (a) Khurana, J. M.; Ray, A.; Singh, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (22), 3829-3832; (b) Khurana, J. M.; Sharma, V.; Chacko, S. A. *Tetrahedron* **2007**, *63* (4), 966-969.
52. Chan, M. C.; Cheng, K. M.; Ho, K. M.; Ng, C. T.; Yam, T. M.; Wang, B. S. L.; Luh, T. Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (19), 4466-4471.
53. Kuehm-Caubère, C.; Guilmart, A.; Adach-Becker, S.; Fort, Y.; Caubère, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (49), 8987-8990.
54. Katritzky, A. R.; Barcock, R. A.; Ignatchenko, E. S.; Allin, S. M.; Siskin, M.; Hudson, C. W. *Energy Fuels* **1997**, *11* (1), 150-159.
55. Kim, M. J.; Kim, H.; Jeong, K.-E.; Jeong, S.-Y.; Park, Y. K.; Jeon, J.-K. *J. Ind Eng. Chem.* **2010**, *16* (4), 539-545.
56. Kim, H.; Kim, H.; Jeong, K.-E.; Jeong, S.-Y.; Park, Y.-K.; Jeon, J.-K. *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36* (6), 669-676.
57. Widegren, J. A.; Bennett, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (34), 10301-10310.
58. (a) Lin, Y.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (22), 4891-4910; (b) Whitesides, G. M.; Hackett, M.; Brainard, R. L.; Lavalleye, J. P. P. M.; Sowinski, A. F.; Izumi, A. N.; Moore, S. S.; Brown, D. W.; Staudt, E. M. *Organometallics*. **1985**, *4* (10), 1819-1830.
59. Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (23), 11429-11434.

-
60. Yang, C.-C.; Wan, C.-C.; Wang, Y.-Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279 (2), 433-439.
61. Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (24), 3736-3738.
62. Oviedo, A. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México., 2007.
63. Astruc, D., *Nanoparticles and catalysis*. Wiley-VCH: 2008, 1-48.
64. Gilman, H.; Wilder, G. R. *J. Org. Chem.* **1957**, 22 (5), 523-526.
65. Parvulescu, V., I., Hardacre, C. *Chem Rev.* **2007**. 107, 2615-2665.
67. Roucoux, A., Schultz, Patin, H. *Chem Rev.* **2002**. 102, 3757-3778.
68. Rossi, L. M., Machado, G., Fichtner, P. F. P., Teixeira, S. R., Dupont J. *Catal. Lett.* **2004**. 92. 149-155.
- 69 (a) Kramer, J., Redel, E., Thomann, R., Janiak, C. *Organometallics.* **2008**. 27, 1976-1978. (b) Motoyama, Y., Takasaki, M., Higashi, K., Yoon, S-H. *Chem. Lett.* **2006**. 8, 876-877. (c) Lee, G. H., Huh, S. H., Kim, S. H., Choi, B. J. *J. Korean Phys. Soc.* **2003**. 42 (6), 835-837. (d) Meir, D. C., Rizzi, G. A., Granozzi, G., Lai, X. Goodman, D. W. *Langmuir.* **2002**. 18, 698-705. (e) Venter, J. J., Vannice, M. A., *J. Mol. Catal.* **1989**. 56, 117-132.
- 70 Pelzer, K., Vidoni, O., Philippot, K., Chaudret, B., Colliere, V.. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(2), 118-126.
- 71 Dyson, P. J., McIndoe J. S. *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*. Advanced Chemistry Texts. *Gordon and Breach Science Publishers*. 2000. U. K. 43-48.
- 72 Connor, J. A., Skinnrr, H. A., Virmani, Y. *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1973**. 8, 18-28.
- 73 Valle-Orta, M., Díaz, D., *J. Physics. Chem. B.* 2008. 112, 14427-14434.

9. APÉNDICE.

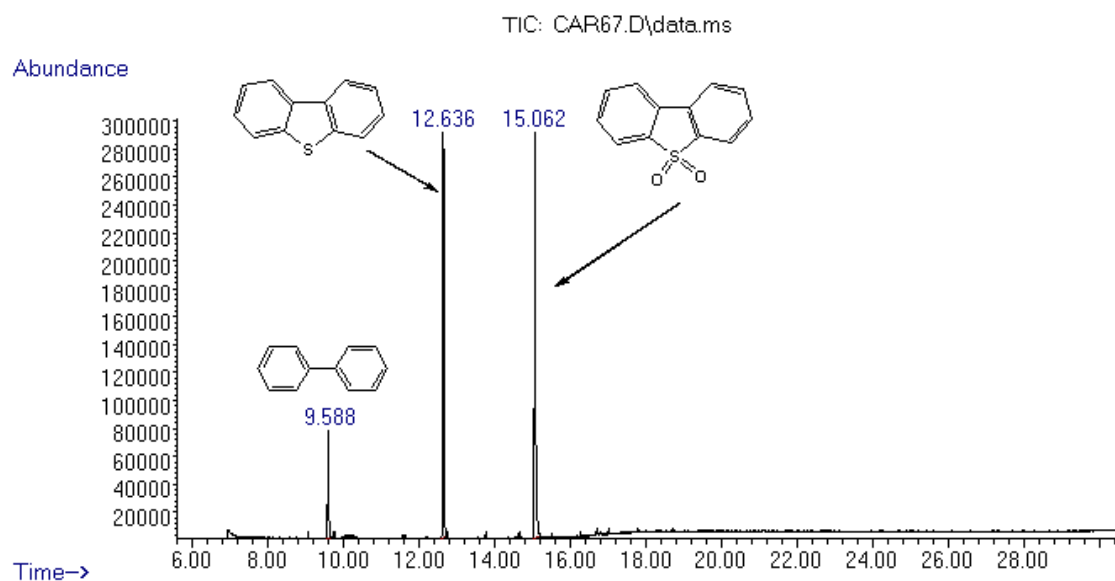


Figura A1. Cromatograma tipo de una reacción de desoxidesulfuración de DBTO₂ utilizando THF como disolvente.

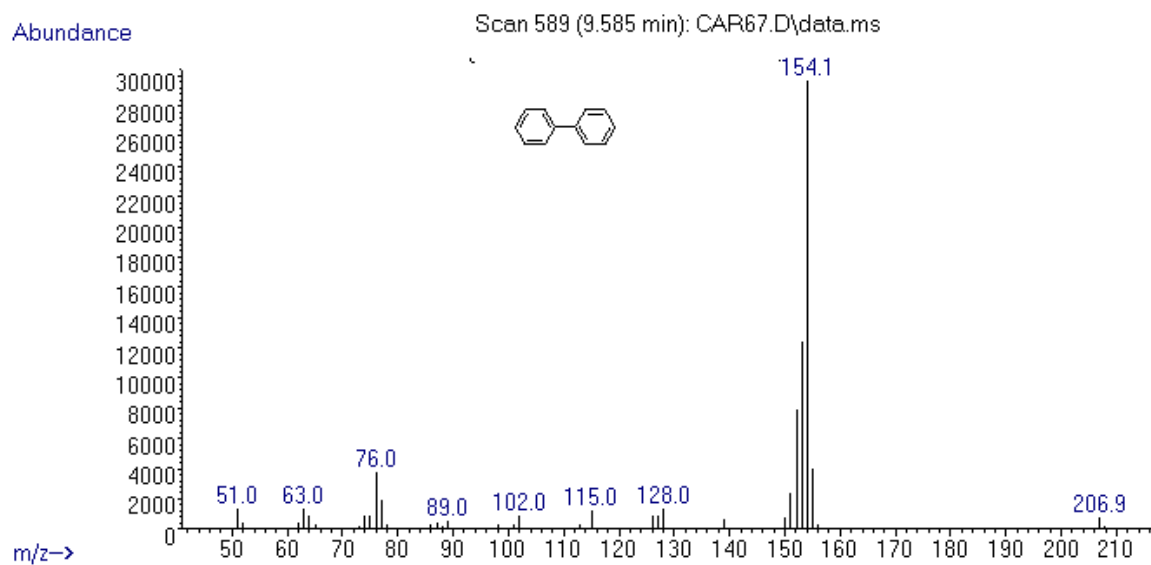


Figura A2. Espectro de masas del bifenilo.

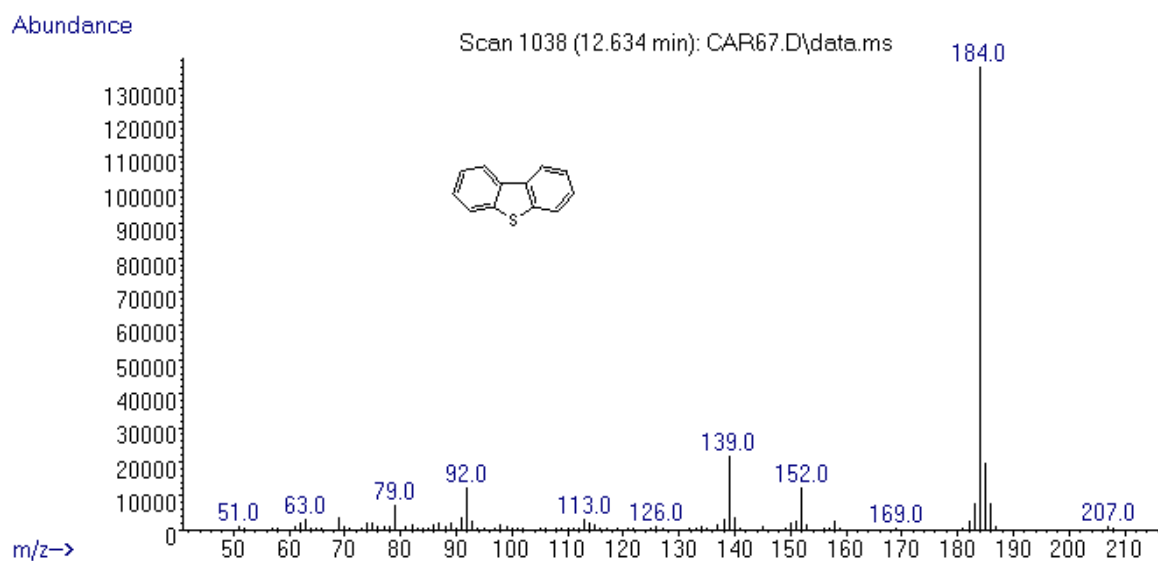


Figura A3. Espectro de masas de dibenzotiofeno.

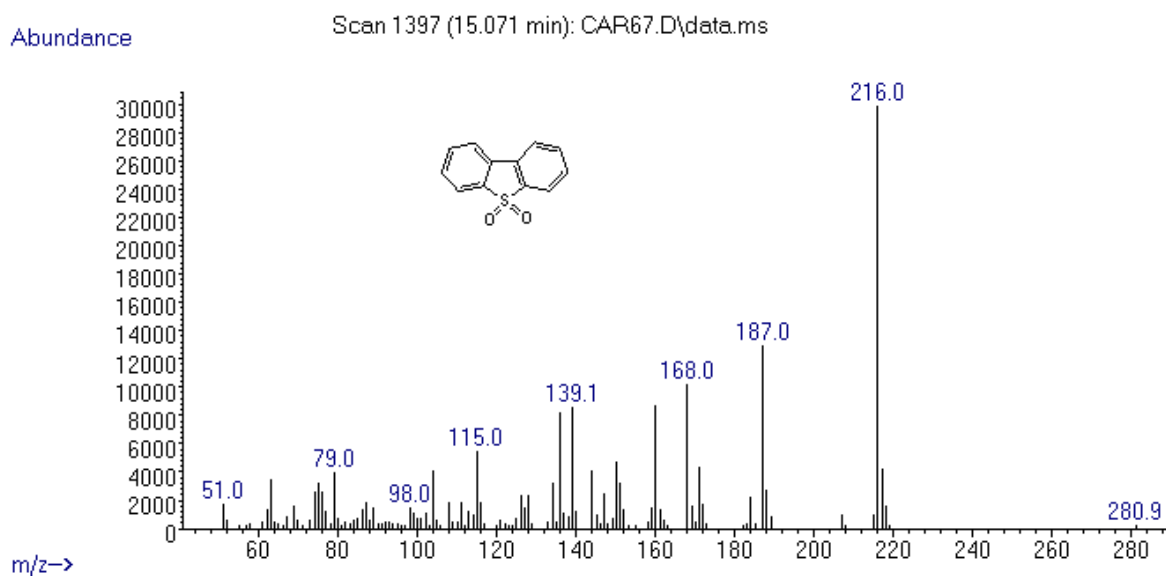


Figura A4. Espectro de masas de la sulfona de DBT.

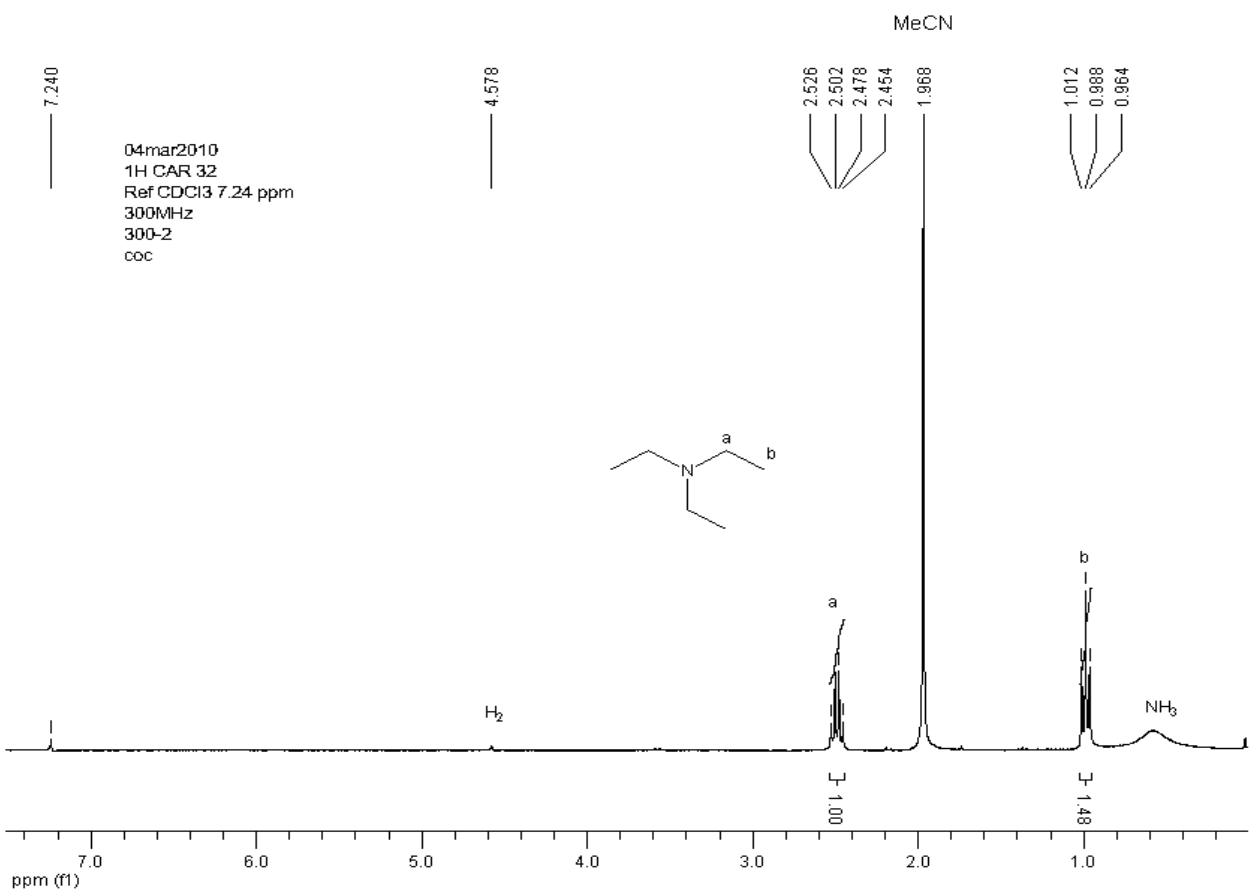


Figura A5. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de la hidrogenación de acetonitrilo sin agente estabilizante. La muestra es el gas producto final de la reacción.

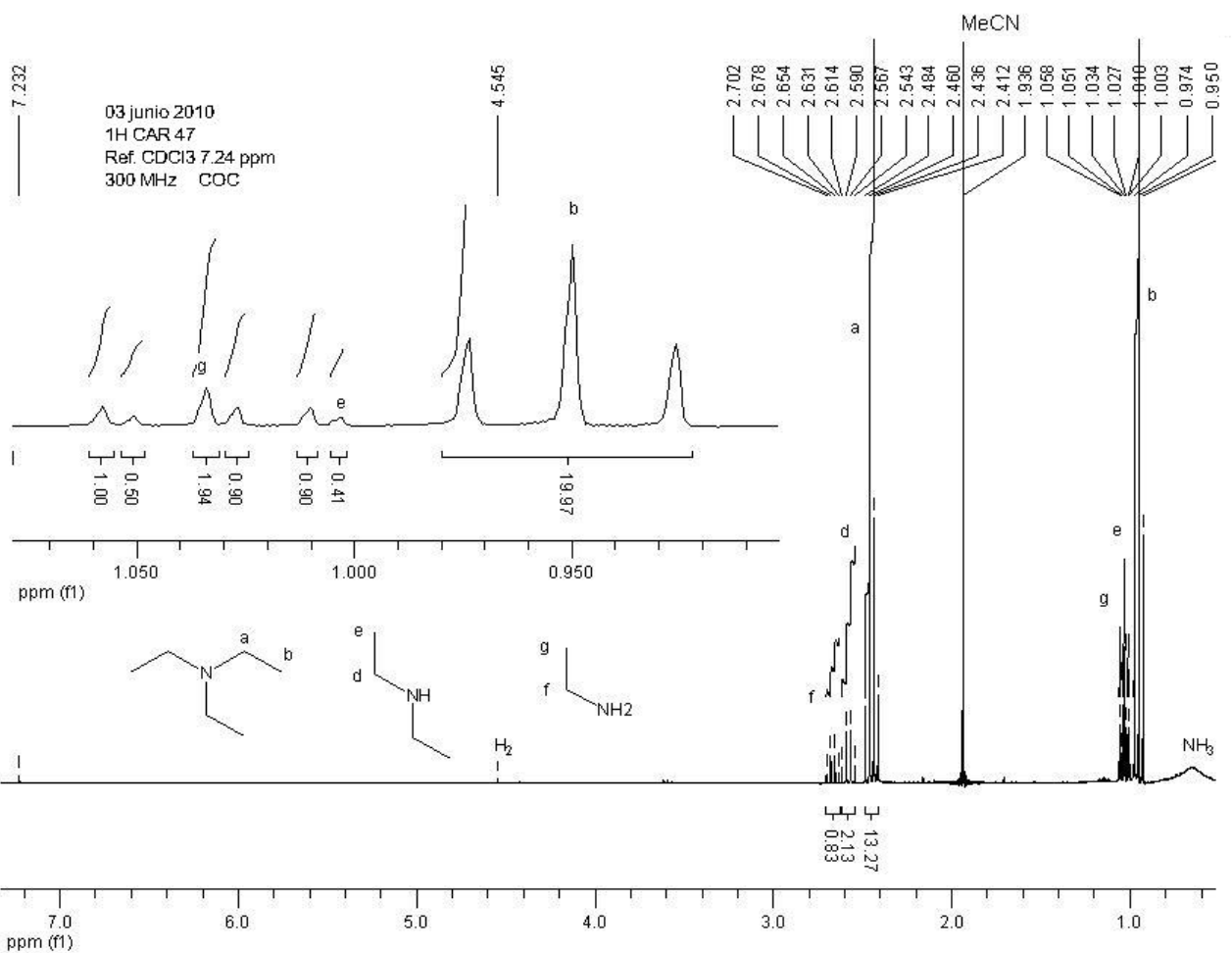


Figura A6. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de la hidrogenación de acetonitrilo con 5 equivalentes de 2-etilhexanoato de sodio (**6**), a 130°C , con 350 psi de presión de H_2 , durante 5 días. La muestra es el gas producto final de la reacción.

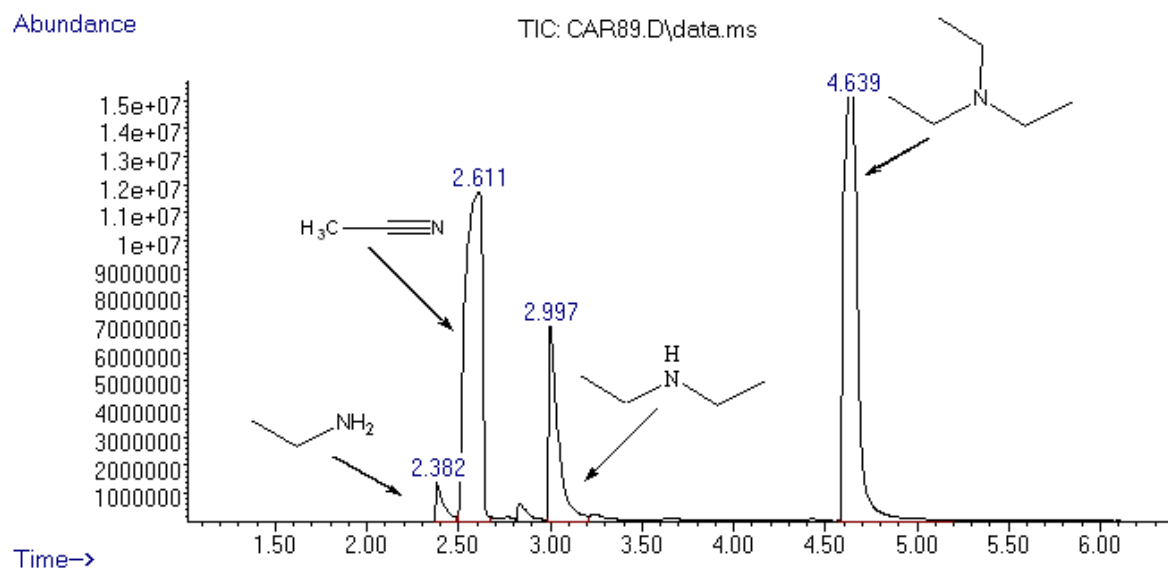


Figura A7. Cromatograma tipo de una reacción de hidrogenación de acetonitrilo.

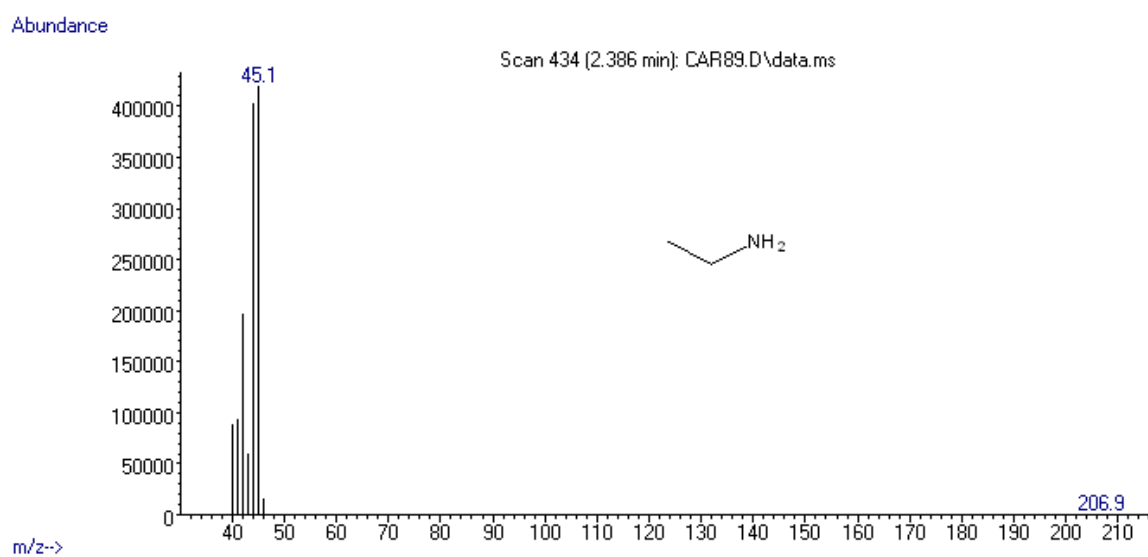


Figura A8. Espectro de masas de etilamina.

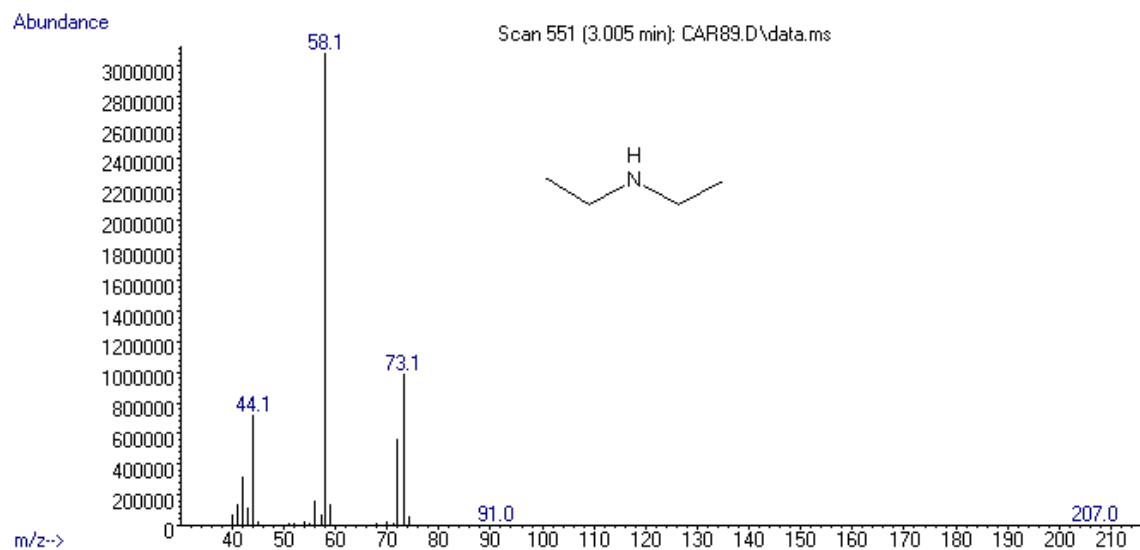


Figura A9. Espectro de masas de dietilamina.

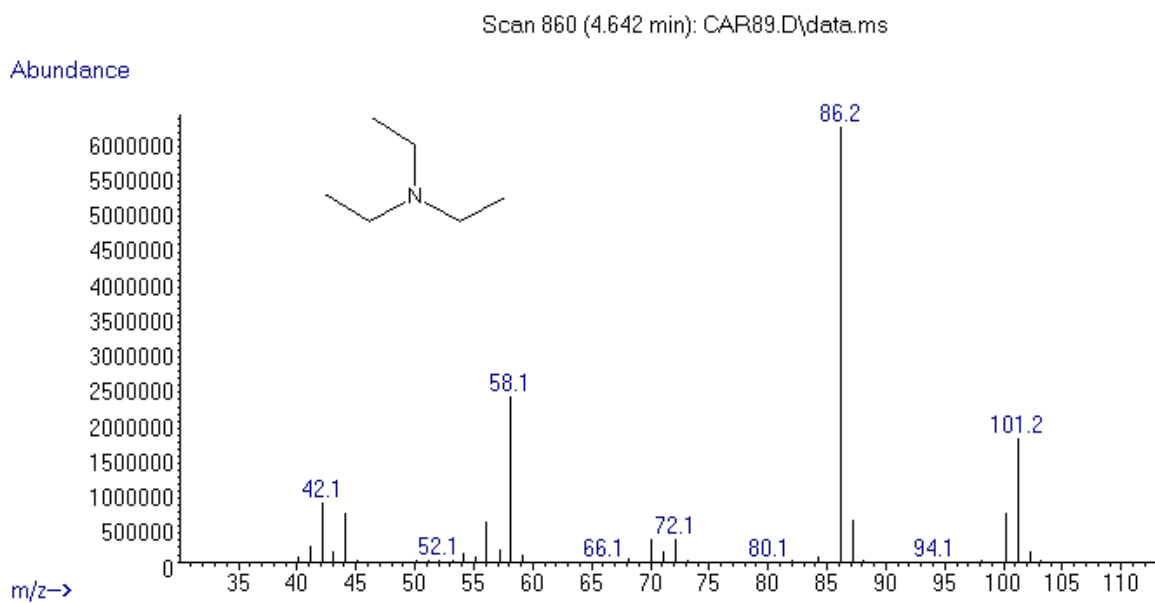


Figura A10. Espectro de masas de trietilamina.

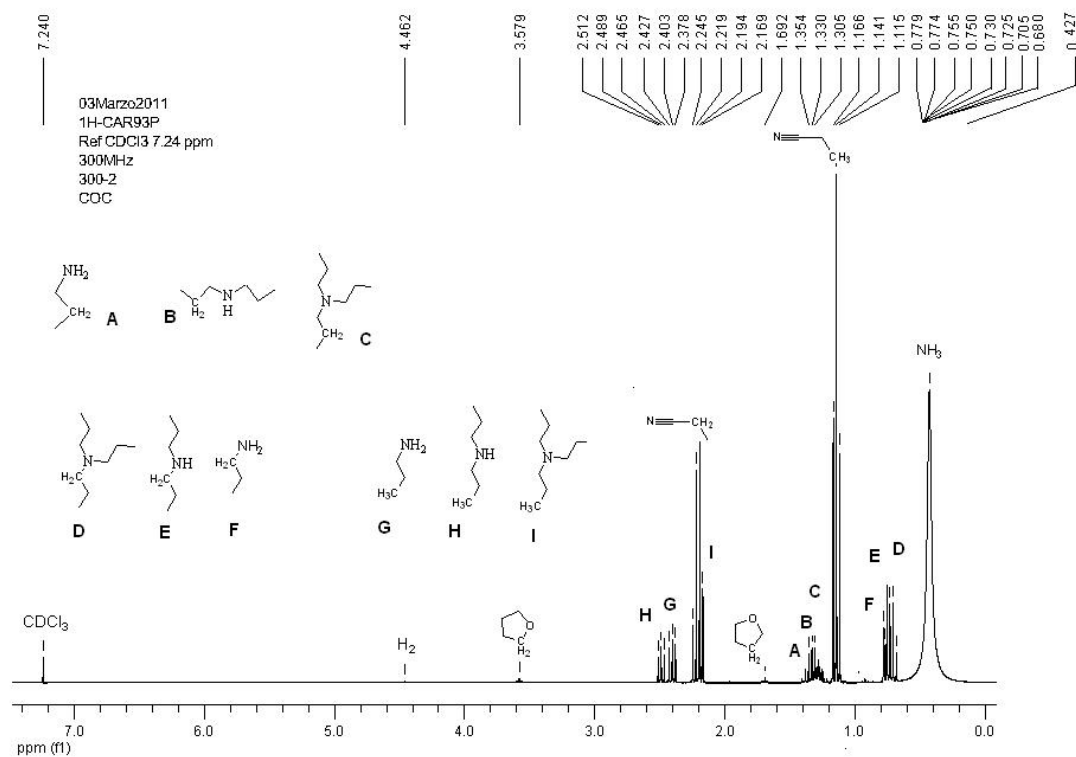


Figura A11. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de los productos volátiles al finalizar la hidrogenación de propionitrilo.

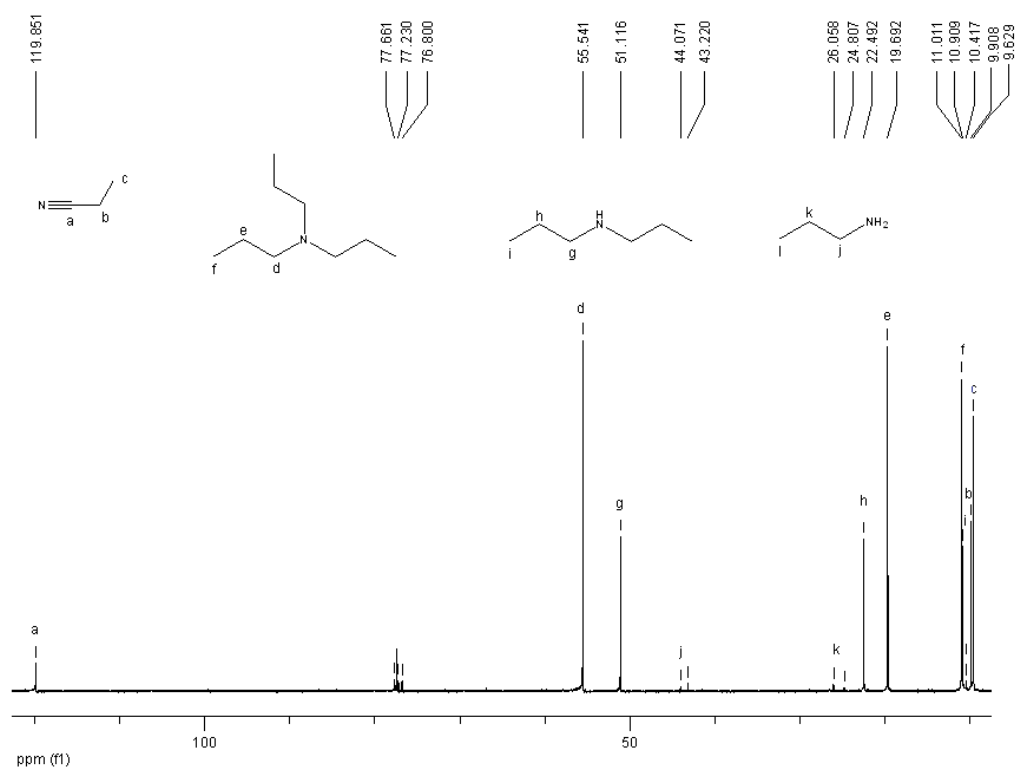


Figura A12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de la mezcla final de la hidrogenación de propionitrilo.

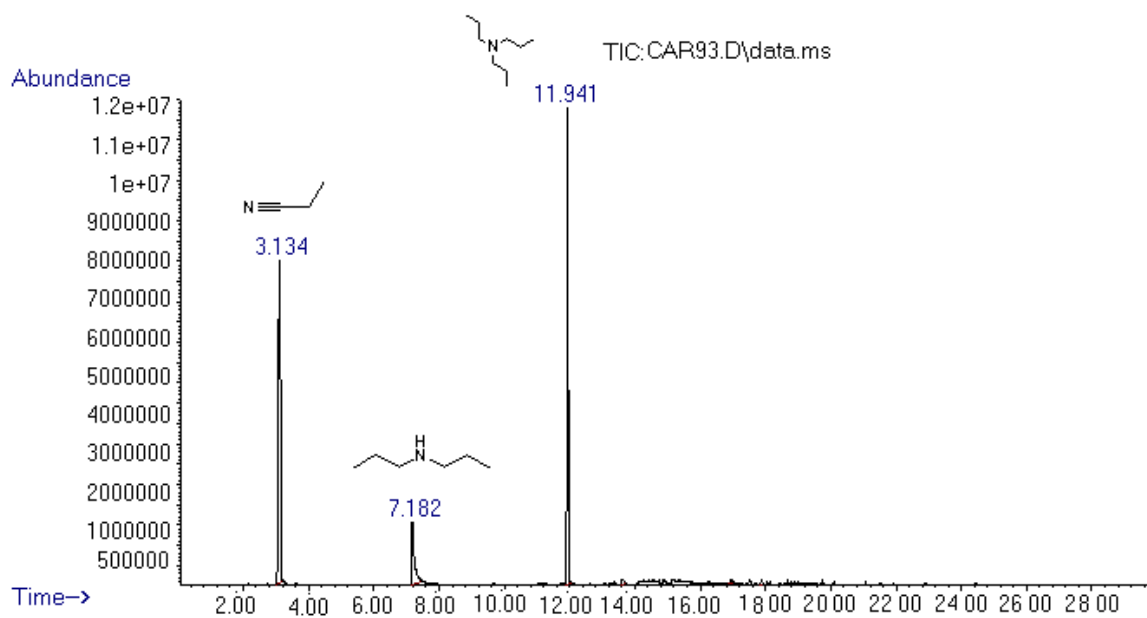


Figura A13. Cromatograma tipo de una reacción de hidrogenación de propionitrilo.

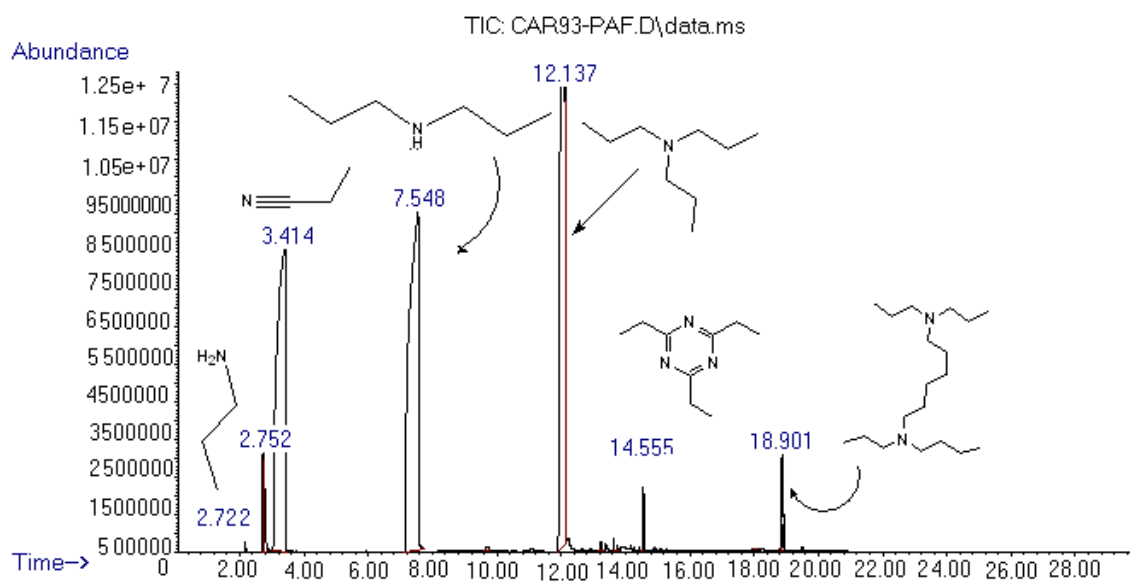


Figura A14. Espectro de masas de propionitrilo

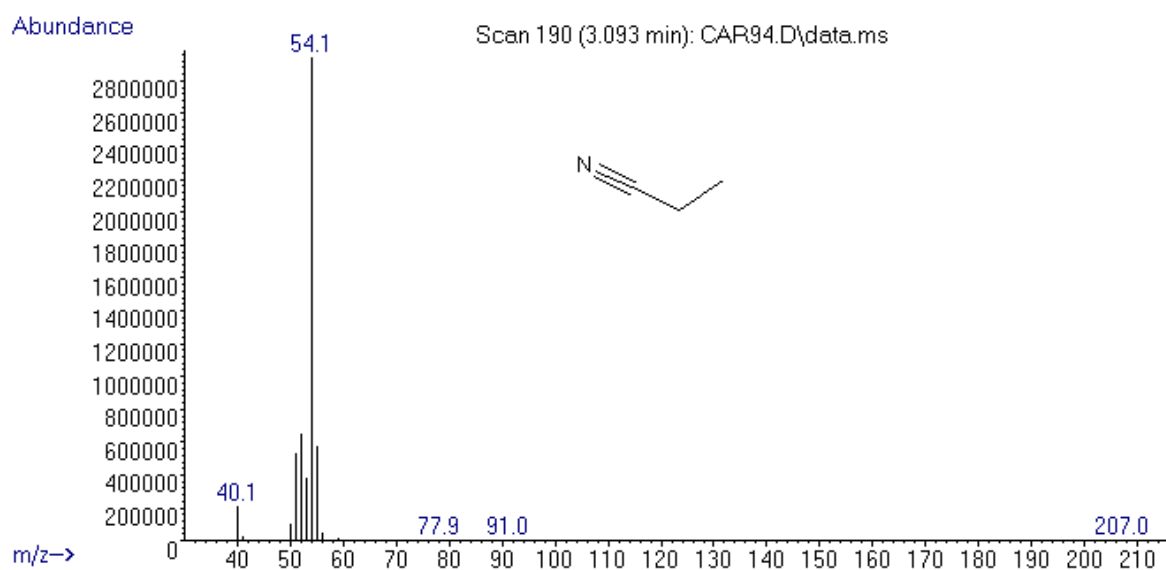


Figura A15. Cromatograma tipo de una reacción de hidrogenación de propionitrilo.

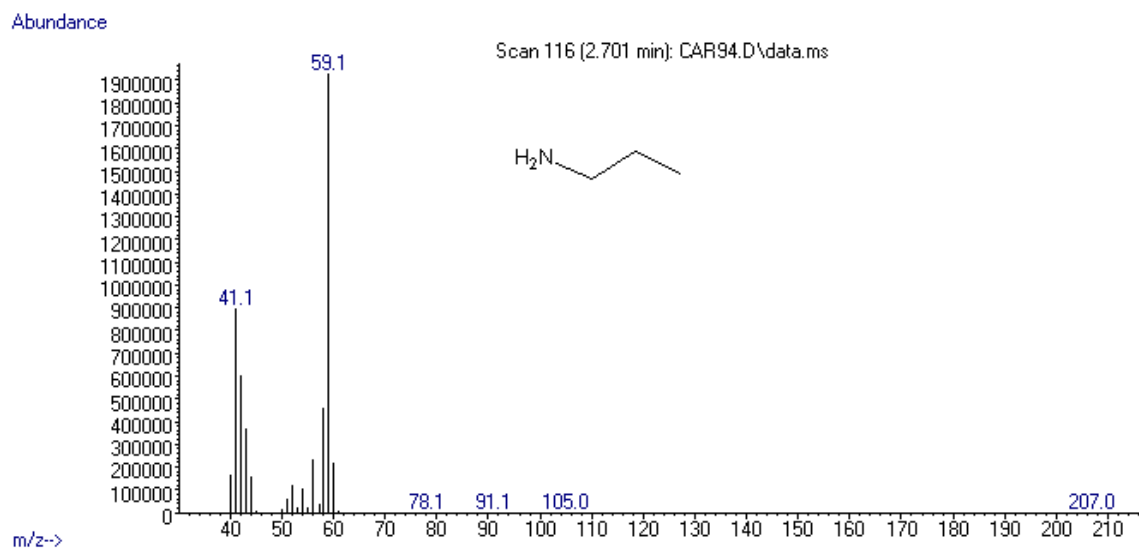


Figura A16. Espectro de masas de propilamina.

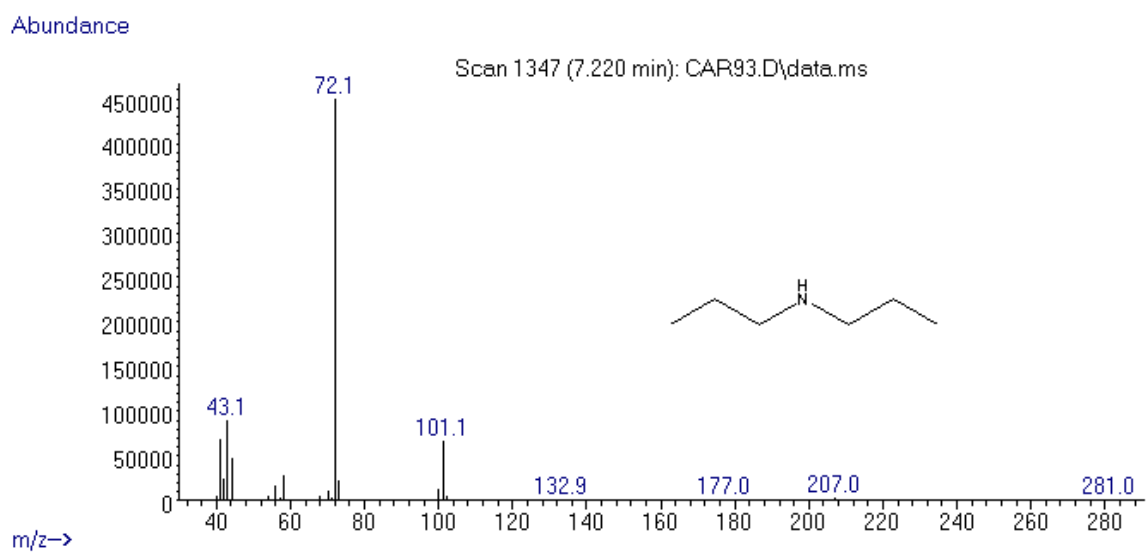


Figura A17. Espectro de masas de dipropilamina.

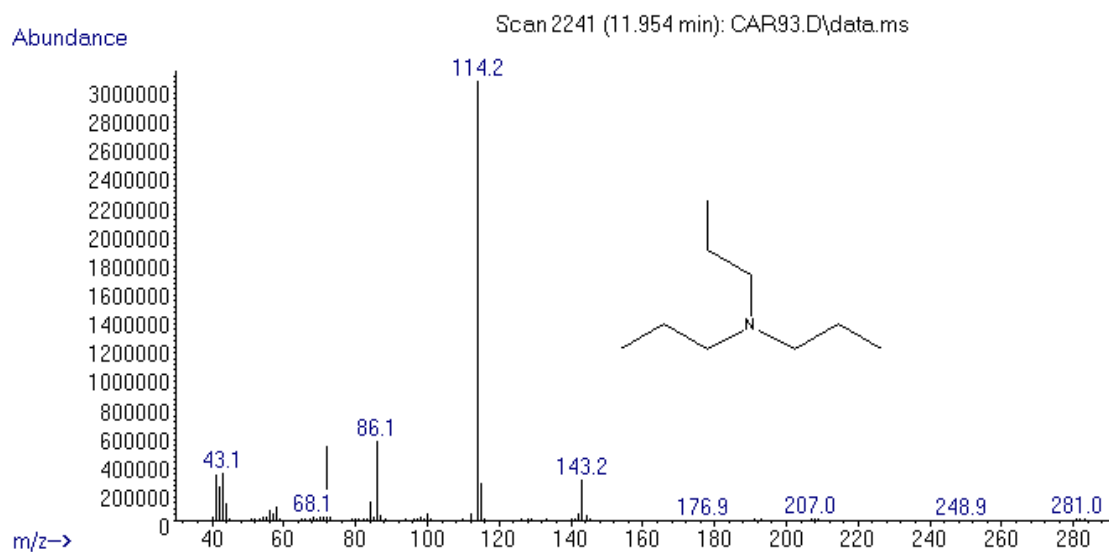


Figura A18. Espectro de masas de tripropilamina.

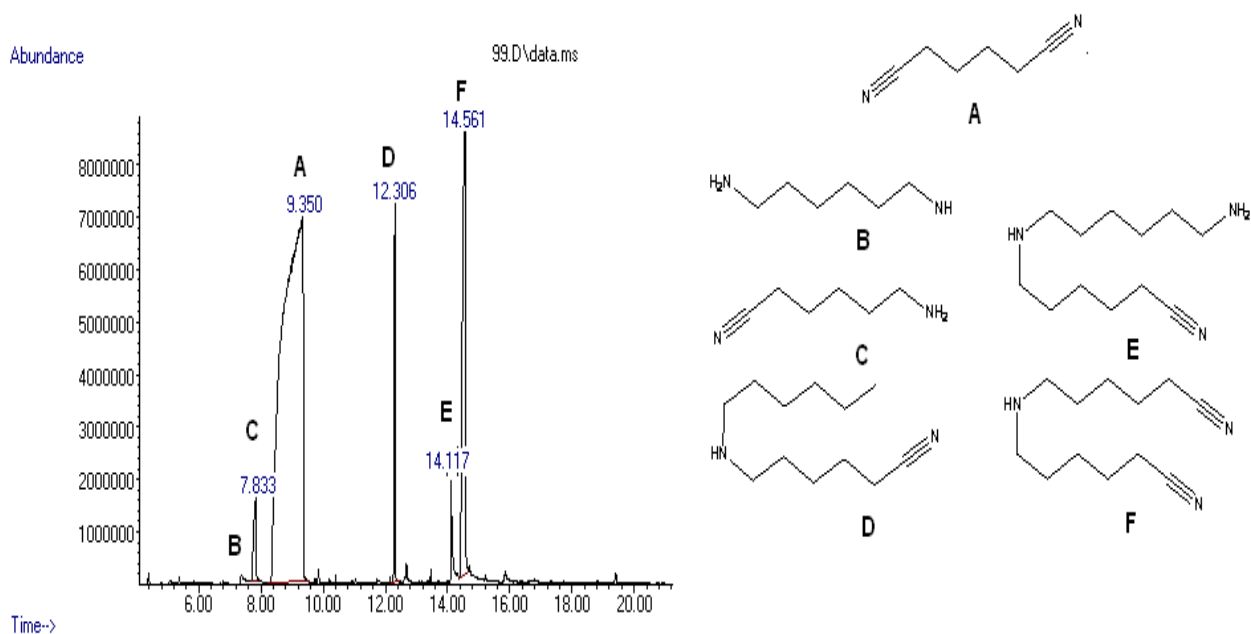


Figura A19. Cromatograma tipo de una reacción de hidrogenación de adiponitrilo.

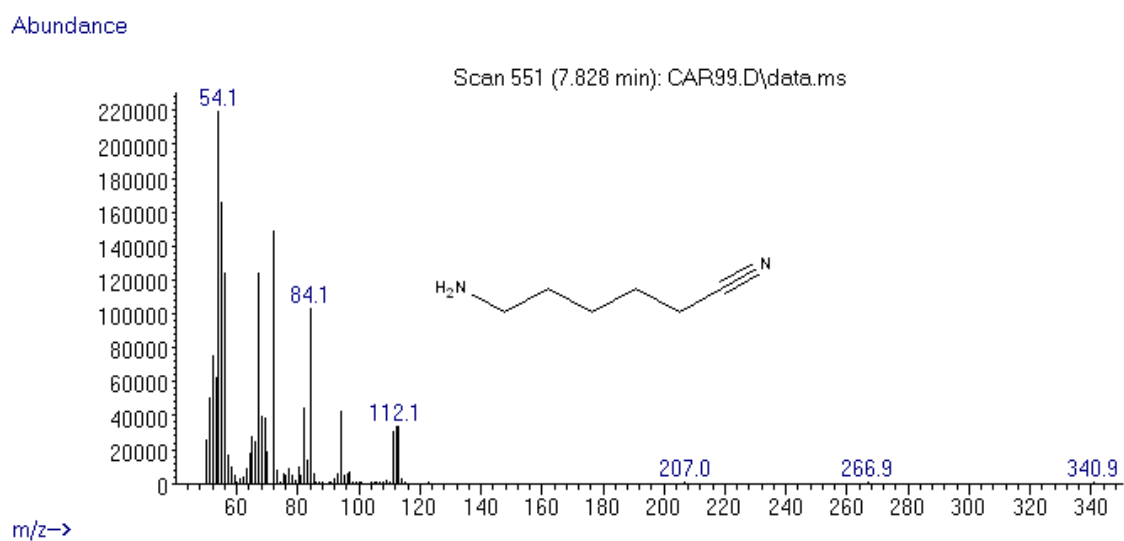


Figura A20. Espectro de masas de aminocapronitrilo.

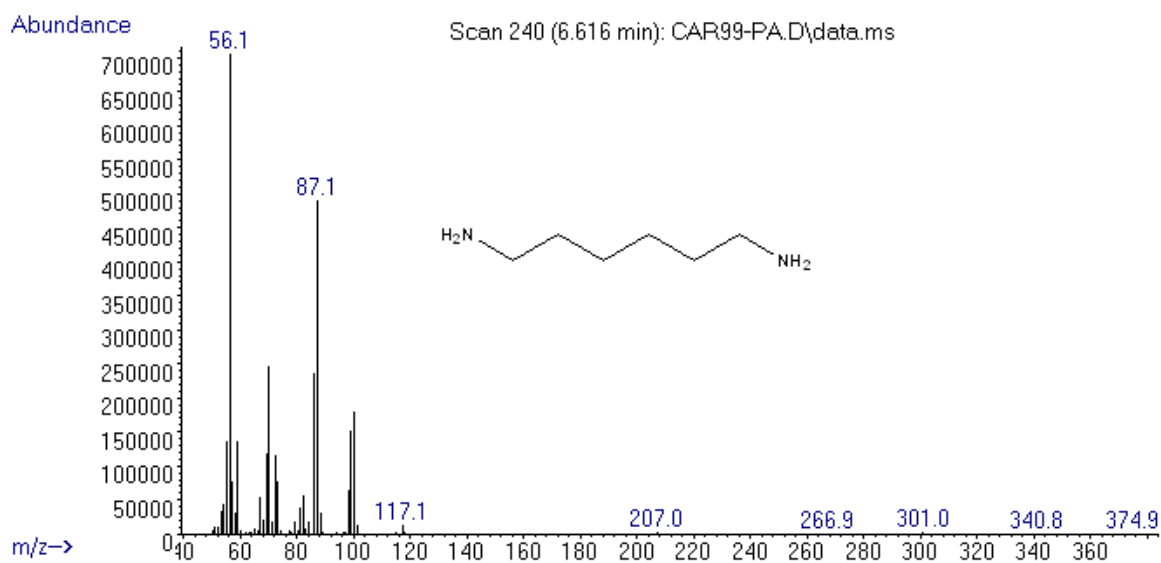


Figura A21. Espectro de masas de hexametilendiamina.

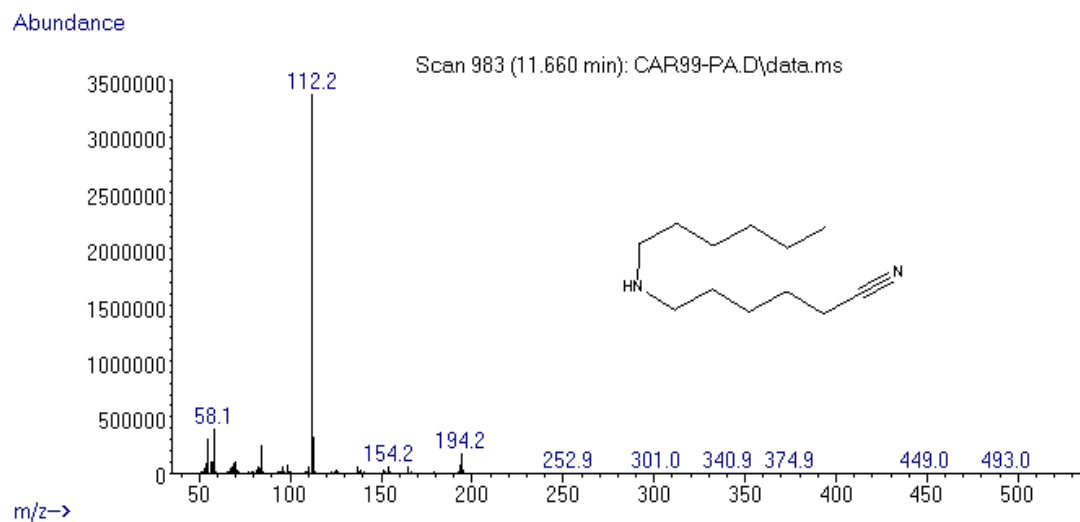


Figura A22. Espectro de masas de 6-amino-hexanenitrilo.

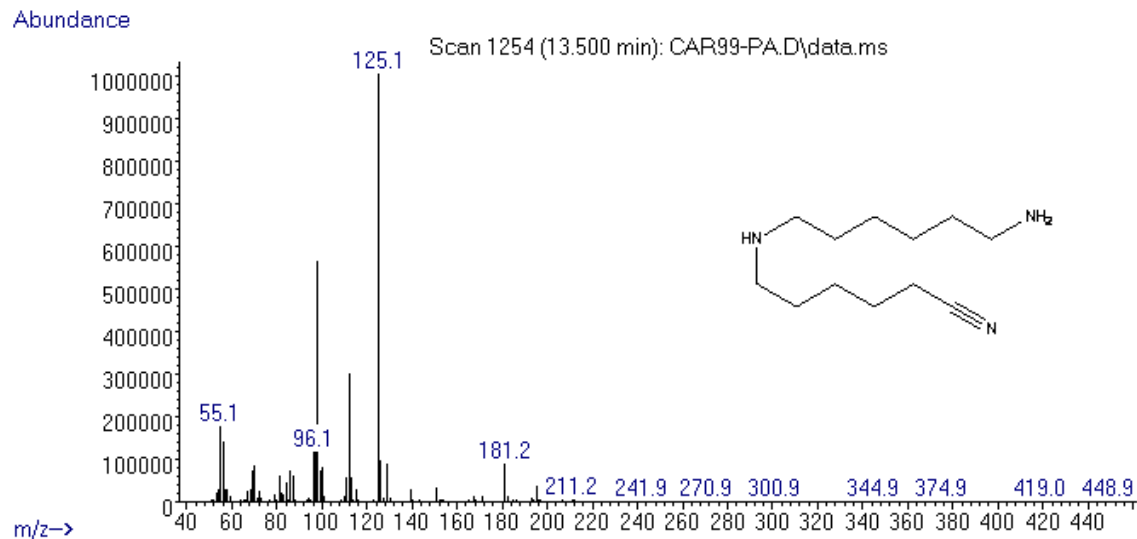


Figura A23. Espectro de masas de 6-(6-amino-hexylamino) hexanenitrilo.

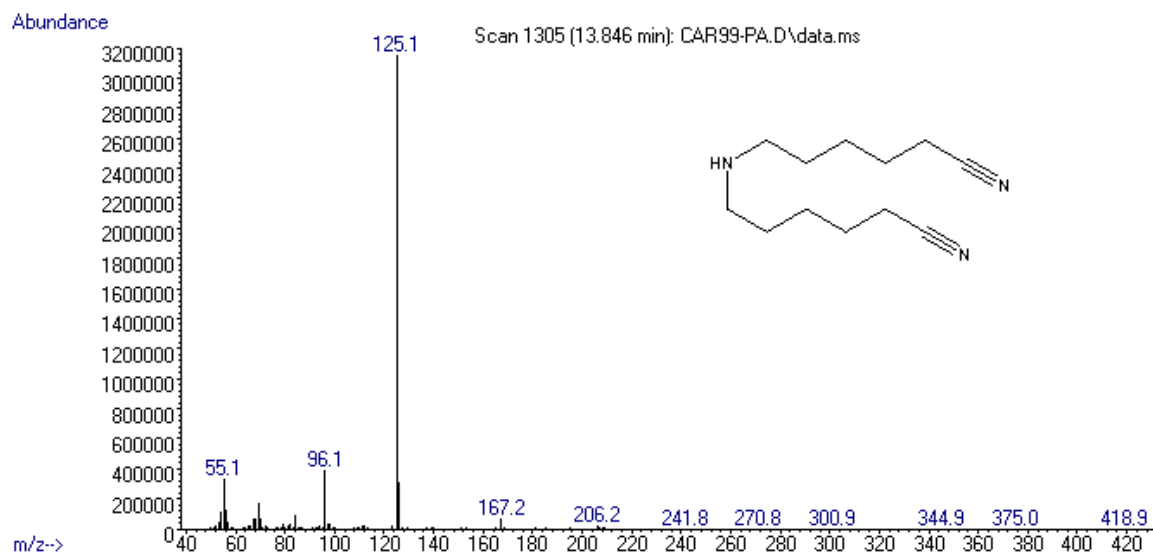


Figura A24. Espectro de masas de 6-(5-ciano-pentilamino)-hexanenitrilo.

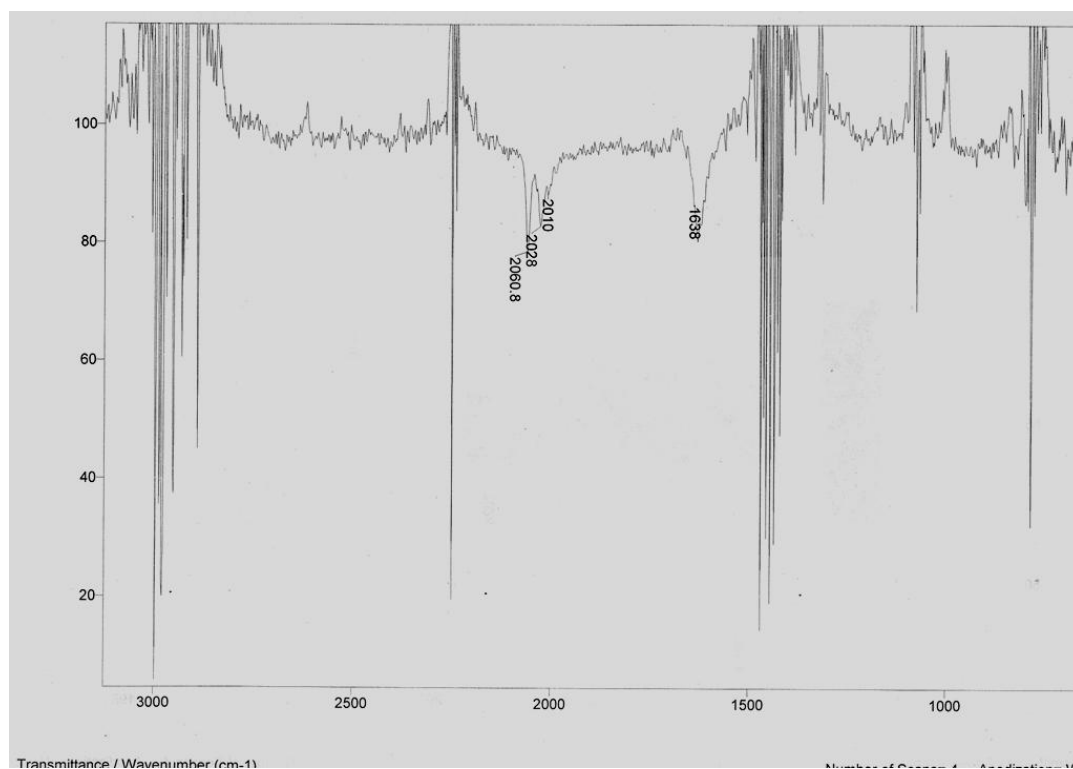


Figura A25. Espectro IR de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en propionitrilo.

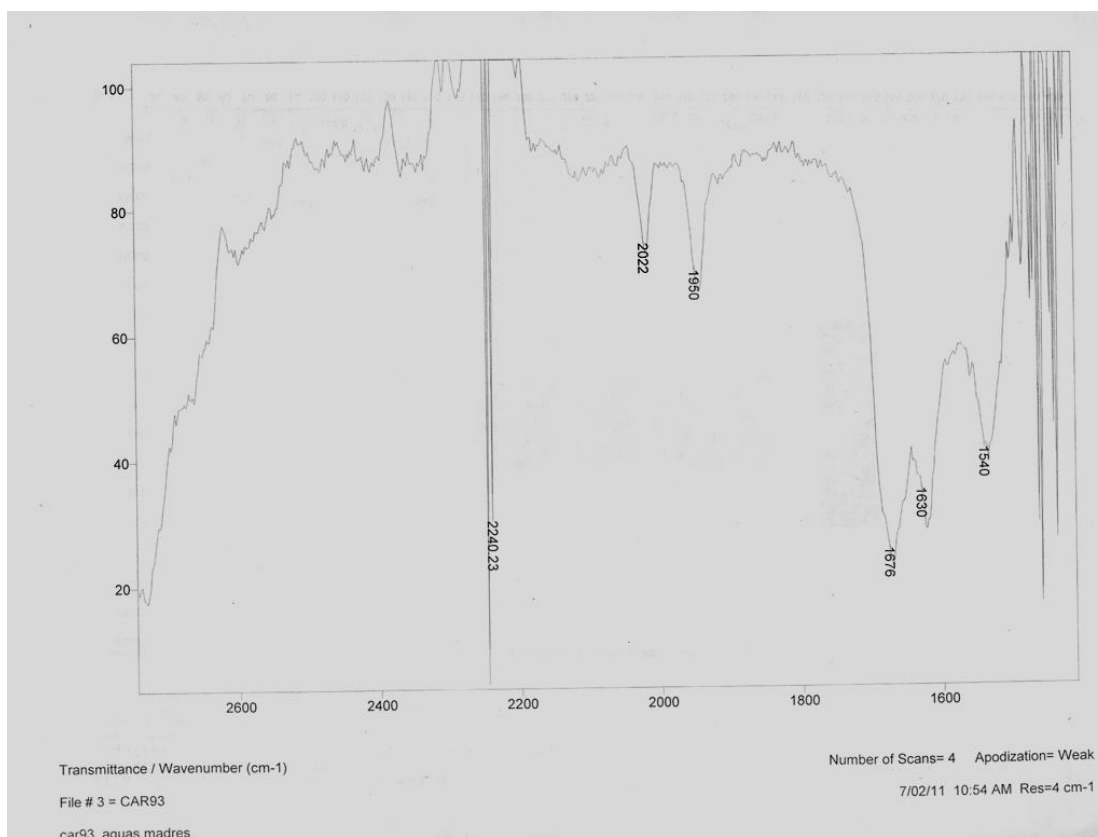


Figura A26. Espectro de IR del producto de la hidrogenación de propionitrilo (entrada 1 de la Tabla 6).