

CH-FC
Ambiental

114

.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

Uso de Complejos Organometálicos
en la Degradación de
Compuestos Azufrados del Petróleo

Memoria de Título
Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al Título de
Químico Ambiental

por



NANCY JOHANA CABEZAS ZÚÑIGA

JULIO-2003

SANTIAGO-CHILE

Director de Seminario de Título: Dr. Carlos Díaz
Co-Director: Dr. Pablo Richter

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
MEMORIA DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias de la Facultad de Ciencias que la Memoria de Título presentada por la candidata

Nancy Johana Cabezas Zúñiga

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Memoria de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental, en el examen de Defensa de la Memoria rendido el día

Directores de Memoria de Título:

Dr. Carlos Díaz

Dr. Pablo Richter

Comisión de Evaluación de la Memoria de Título

Msc. María Inés Toral

Dr. Nicolás Yutronic

...Comprendí el largo de toda distancia,
la infinitud del número
y el alegre duende del agua.

Entendí el alfabeto más oscuro,
Descifré la parábola del trébol,
La dimensión del ojo de los túneles.

Aprendí el número exacto de la muerte.

“Aprendizaje”, Teresa de Jesús

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia y en especial a mis amigas,
Mijal y Sol.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores que me guiaron en mi carrera y muy especialmente a los directores de mi memoria Don Carlos Díaz y Don Pablo Richter.

Agradezco por último a FONDECYT a través de los Proyectos 1000672 y 1000757.

Lista de abreviaturas

HDS	Hidrodeshulfuración
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametil(ciclopentadienilo)
dppe	difenilfosfina(etano)
PF ₆	hexafluorofosfato
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Espectroscopia Infrarrojo
GC-MS	Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectro de Masas
d	deuterado
tr	tiempo de retención

Glosario

Nafta= Mezcla líquida de hidrocarburos obtenida mediante la destilación de petróleo.

Heterociclo= Ciclo que contiene, además de átomos de carbono, otros átomos diferentes (oxígeno, nitrógeno, azufre).

Cluster= Agrupación de moléculas unidas a través de enlaces covalentes

Schlenk= Recipiente de vidrio, ocupado en la síntesis de compuestos, para manejar condiciones en un ambiente controlado.

Kieselghür= Método de filtración a través de tierra de diatomeas.

Splitless= Modo de inyección en la cual la muestra es introducida íntegramente al cromatógrafo, sin desviación (split) a la salida del sistema.

INDICE DE CONTENIDO

I.	Introducción	1
1.1	Características generales de Tiofeno	5
1.2	Mecanismos de reacción de HDS para Tiofeno	7
1.3	Comparación de la Química Organometálica con la Química de Superficie en estudios de catálisis de HDS de Tiofeno.....	9
1.4	Estudios previos con Ru.....	11
1.5	Estudios previos con Fe	13
1.6	Hipótesis	15
1.7	Objetivos del Trabajo	15
1.7.1	Objetivo General	15
1.7.2	Objetivos específicos	15
II.	Materiales y Métodos	16
2.1	Reactivos	16
2.1.1	Etapa de síntesis.....	16
2.1.2	Etapa de caracterización	16
2.1.3	Etapa de análisis por GC-MS	17
2.2	Sistemas operacionales de laboratorio.....	17
2.2.1	En etapa de síntesis.....	17
2.2.2	En etapa de caracterización	18
2.2.3	En etapa de análisis por GC-MS	18
2.3	Instrumentos	19
2.3.1	En etapa de síntesis.....	19
2.3.2	En etapa de caracterización	19
2.3.3	En etapa de análisis por GC-MS	19

2.4	Procedimiento	20
2.4.1	Síntesis de precursores.....	20
2.4.2	Síntesis de complejos con Tiofenos	22
2.4.3	Hidrólisis de los complejos de Fe y Tiofeno.....	26
2.4.4	Estudios de desactivación de los Tiofenos	28
2.4.5	Cuantificación de la desactivación de los Tiofenos.....	30
III.	Resultados y Discusión	32
3.1	Rendimiento de síntesis para los compuestos precursores.....	32
3.2	Análisis IR y RMN de los compuestos precursores	34
3.3	Análisis IR y RMN de los compuestos con Tiofeno	36
3.4	Hidrólisis de complejos de Fe y Tiofeno	46
3.3.1	Observaciones de ensayos cualitativos.....	46
3.3.2	Caracterización del producto de las reacciones por IR.....	47
3.3.3	Resultados GC-MS de la hidrólisis ácida de BT	49
3.5	Análisis GC-MS de las reacciones de desactivación de Tiofenos.....	52
IV.	Conclusiones	64
V.	Bibliografía	67
	Apéndice 1	69
	Apéndice	74

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribución y consumo de Energía en el mundo.....	1
Figura 2: Tiofenos estudiados.	2
Figura 3: Tiofeno.....	5
Figura 4: Mecanismo propuesto de HDS de Tiofeno.....	7
Figura 5: Cálculos de OM-Hückel extendido de CpFe(dppe)I y Cp*Fe(dppe)I.....	13
Figura 6: Schlenks Figura 7: Sistema de vacío y ambientación de N ₂	17
Figura 8: Equipo de cromatografía gaseosa, acoplada a espectro de masas.....	19
Figura 9: Espectros IR de los compuestos precursores C ₅ R ₅ Fe(dppe)I.....	35
Figura 10: Espectro IR del precursor CpRu(dppe)Cl (Cp=C ₅ H ₅).....	35
Figura 11: Espectros ³¹ PRMN de los compuestos precursores C ₅ R ₅ Ru(dppe)Cl.....	36
Figura 12: Espectros IR del complejo [C ₅ R ₅ Fe(dppe)T]PF ₆ (R=CH ₃).....	38
Figura 13: Espectro IR del complejo [CpFe(dppe)T]PF ₆ (Cp=C ₅ H ₅) obtenido a reflujo.	38
Figura 14: Espectro ¹ HRMN del complejo [Cp*Fe(dppe)T]PF ₆ (Cp*=C ₅ (CH ₃) ₅).....	39
Figura 15: Espectros ¹ HRMN de [Cp*Ru(dppe)BT]PF ₆ (a) y [Cp*Ru(dppe)DBT]PF ₆	40
Figura 16: Espectros ¹ HRMN de BT y DBT.....	40
Figura 17: Espectros ³¹ PRMN de los complejos [CpM(dppe)BT]PF ₆ (M= Fe, Ru).....	41
Figura 18: Espectros ³¹ PRMN de los complejos [Cp*M(dppe)BT]PF ₆ (M= Fe, Ru).....	42
Figura 19: Espectro ¹³ CRMN de [CpRu(dppe)BT]PF ₆	42
Figura 20: Espectro ¹³ CRMN de [Cp*Ru(dppe)DBT]PF ₆	43
Figura 21: Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT).....	45
Figura 22: Espectros IR del producto de las hidrólisis de [Cp*Fe(dppe)T]PF ₆	47
Figuras 23 y 24: Cromatogramas GC-MS para el análisis de la hidrólisis de BT y DBT....	50
Figura 25: Curvas de Calibración de Benzotiofeno y Dibenzotiofeno.....	53
Figura 26: Cromatogramas GC-MS (método SIM) para la determinación de BT y DBT....	53
Figura 27: Espectros de masa de BT.....	55
Figura 28: Espectros de masa de DBT.....	56
Figura A1: Estructura cristalina del aducto Cp*Fe(CO) ₂ ·I ₂	72
Figura A2: Red cristalina del aducto Cp*Fe(CO) ₂ ·I ₂	73

Resumen

Los compuestos organometálicos $\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{P}_1, \text{P}_2)\text{X}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $(\text{P}_1, \text{P}_2) = \text{dppe}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) fueron preparados y sus reacciones con tres tiofenos, Tiofeno (T), Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT), fueron realizadas en condiciones de reflujo. La degradación de los tiofenos en el tiempo, por los complejos organometálicos, fue estudiada por GC-MS.

La mayor degradación se logró en DBT, usando el complejo $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}$. Esta fue de un 83% en un período de 48 hrs. Por otro lado, los complejos de Fe resultaron ser prácticamente inactivos para la desactivación de los tiofenos, bajo las mismas condiciones experimentales.

Los compuestos del tipo $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{P}_1, \text{P}_2)(\text{Tiofeno})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $(\text{P}_1, \text{P}_2) = \text{dppe}$), se prepararon y se caracterizaron como modelos intermediarios en las reacciones de desactivación.

Finalmente, el compuesto $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ demostró ser un buen precursor para la preparación de los compuestos $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{I}$ y $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{L}]\text{PF}_6$ ($\text{L} =$ ligante neutro).

Abstract

The organometallic compounds $\eta^5\text{-(C}_5\text{R}_5\text{)M(P}_1\text{, P}_2\text{)X}$ (R= H, CH₃; M= Fe, Ru; (P₁,P₂)=dppe; X= I, Cl) were prepared and their reactions with three thiophenes, Thiophene (T), Benzothiophene (BT) and Dibenzothiophene (DBT), were performed under reflux. The degradation of thophenes, by the organometallic compounds, was studied by GC-MS.

The most effective degradation was found to DBT, using Cp*RudppeCl. After 48 hours, near 83% of DBT was deactivated. On the other hand, under the same conditions, the iron complexes were not as efficient in the degradation of thiophenes.

The compounds, $[\eta^5\text{-(C}_5\text{R}_5\text{)M(P}_1\text{, P}_2\text{)(Thiophene)]PF}_6$, were characterized as models in the desactivation reactions.

Finally, $\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3\text{)}_5\text{Fe(CO)}_2\text{I}$, was found to be a good precursor for the preparation of $\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3\text{)}_5\text{Fe(dppe)I}$ and $[\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3\text{)}_5\text{Fe(dppe)L]PF}_6$ (L= neutral ligand).

I. Introducción

El petróleo es una materia prima de alto consumo. Más del 80% del total mundial de los insumos energéticos son de origen petroquímico (Figura 1). Además los productos petroquímicos son predominantes también en la industria en general.

Por lo tanto, su gran volumen de uso, ya sea como combustible o en la industria petroquímica, hace importante el control en la emisión de sus contaminantes.

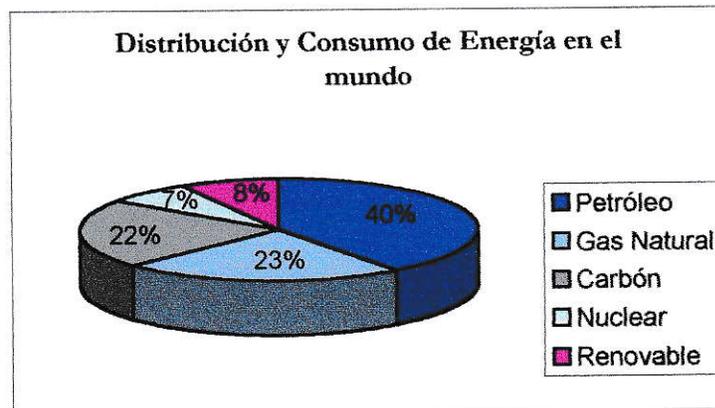


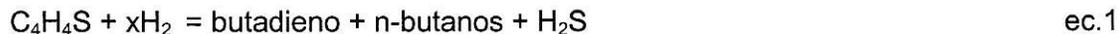
Figura 1: Distribución y consumo de Energía en el mundo.

Office of Energy Markets and End Use, International Statics Database and International Energy Annual 1999.

El Hidrotratamiento del crudo de petróleo reduce una variedad de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y elementos metálicos 1.

La Hidrodesulfuración (HDS) es el proceso en el cual el azufre es removido desde compuestos organosulfurados presentes en el petróleo, tales como tioles (mercaptanos) y tioéteres (sulfuros), mediante tratamiento con H₂ a 350°C, usando comúnmente un catalizador de Co o Ni ligado a un sulfuro de Mo sobre un soporte de alúmina 2.

La reacción general de este proceso se representa en la ecuación 1.



Este sistema, usado extensivamente los últimos 50 años, reduce gran parte del contenido de azufre, a niveles entre 0.2 a 4% ³. Sin embargo, nuevas regulaciones ambientales internacionales están exigiendo un contenido menor al 0.05% ¹.

El uso, en el pasado, de metales de transición como Pt y Pd, para lograr una HDS profunda de naftas (<15 mg/ L), después de la HDS convencional, significó un alto costo, lo que obligó a desarrollar catalizadores que contienen Mo y W ⁴.

Diversas investigaciones han estudiado el posible mecanismo de acción de catalizadores que contienen metales como Mo, Co y Ni, utilizados industrialmente, con el propósito de mejorar la eficiencia del proceso, diseñando otros catalizadores ^{5, 6, 7}.

Actualmente se sabe que este contenido de azufre de difícil eliminación proviene de los Tiofenos y de sus derivados ¹. También se ha sugerido que la degradación de estos compuestos muy estables (Figura 2) podría ser realizada efectivamente usando compuestos organometálicos como catalizadores.

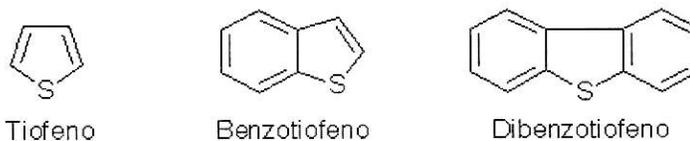
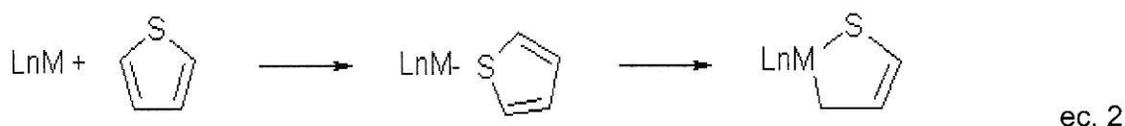


Figura 2: Tiofenos estudiados.

Los Tiofenos son característicos de los combustibles fósiles, Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT) son especialmente comunes en las fracciones del petróleo de menor peso molecular.

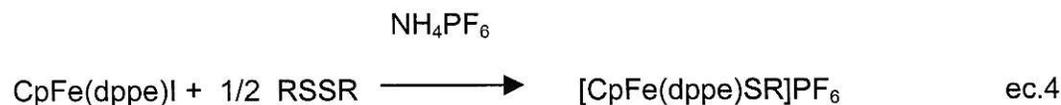
Los Tiofenos en el petróleo, resultan de la reacción del azufre elemental con hidrocarburos. Su estructura, propiedades físicas y reactividad son típicas de un compuesto aromático⁸.

La primera etapa en la desactivación de Tiofeno (T), representada en la ecuación 2, es la coordinación de éste⁹⁻¹², seguido de la formación de un complejo tiometalato^{1, 13, 14}.

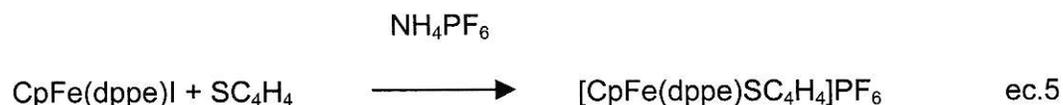


Los Tiofenos son la familia de compuestos más difícil de degradar dentro de la serie de compuestos azufrados del petróleo, debido a su alta estabilidad^{3,4}, por lo cual los estudios de HDS en esta temática en el último tiempo se han dirigido especialmente a este tipo de compuestos. Varios tipos de estudios se han informado en la literatura relacionados con las diversas etapas probablemente involucradas en el proceso industrial de la HDS. Estos incluyen modelos de adsorción de Tiofenos en superficies metálicas^{5,11} y estudios de rompimiento de enlaces C-S por complejos organometálicos de Re¹⁰, Ir^{11,15}, Pt^{1,19}; Cr, Mo, W, Mn³; Rh¹⁷ y Ru².

Anteriormente se ha informado de la actividad de CpFe(dppe)I (Cp= C₅H₅) en la ruptura S-H de tioles ¹⁸ (ec. 3) y S-S de tioéteres ¹⁹ (ec. 4).



Sin embargo sólo forma complejos con Tiofeno ¹³, en los que Tiofeno se une al metal a través del átomo de azufre (ecuación 5).



El presente trabajo, en este contexto, estudiará el posible efecto catalítico de Cp*Fe(dppe)I, complejo que al poseer una densidad electrónica más alta en el metal que su análogo CpFe(dppe)I, aportada por los metilos sustituyentes al anillo ciclopentadienilo (Cp*Fe(dppe)I, Cp*=C₅Me₅), puede promover una transición electrónica más efectiva del metal hacia orbitales de S desocupados, facilitando de mejor forma la activación de los enlaces S-H, C-S, y S-S.

Por otra parte, de acuerdo a estudios de catálisis heterogénea sobre Tiofenos en HDS, bajo las mismas condiciones, se ha sugerido que Ru es más catalíticamente activo que Rh o Ir, siendo uno de los metales más activos para la activación y/o degradación de Tiofenos ⁴. El presente trabajo también hace un estudio de reacciones de Tiofenos en presencia de complejos de Ru.

Se entiende que la desactivación de Tiofenos, la familia de compuestos azufrados más estable presente en el petróleo, involucraría también la desactivación de los demás tipos de compuestos organosulfurados, por lo que se hará el estudio sólo con este tipo de compuestos.

1.1 Características generales de Tiofeno

Su estructura, propiedades físicas y reactividad son típicas de un compuesto aromático, siendo un poco más nucleofílico que el benceno.

Cálculos ab-initio indican una densidad de carga negativa en C₂ y C₅ y una densidad de carga positiva en el azufre ⁸ (Figura 3).

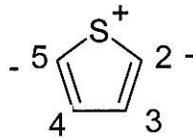
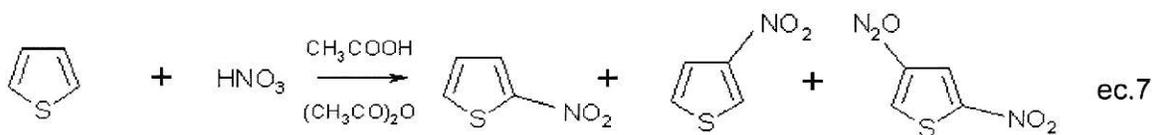
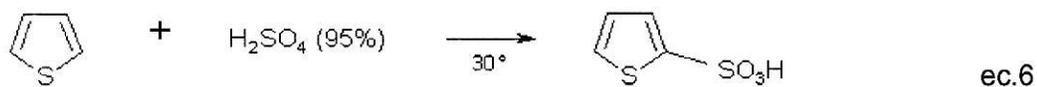


Figura 3: Tiofeno

Tiofeno es menos básico que ciclopentadieno, esta baja basicidad se debe a una delocalización de los electrones no enlazantes del sulfuro en el sistema π del anillo. La protonación y muchas otras reacciones electrofílicas ocurren en las posiciones 2 y 5.

Con ácidos fuertes (ecuaciones 6 y 7) sólo se obtienen sustituciones, lo que indica su alta estabilidad ante un medio ácido, concordante con su baja basicidad ²⁰:



Compuestos catiónicos de Tiofeno tienen un carácter electrofílico, por lo que no es posible en ellos una protonación. Pero se ha encontrado que la reducción de complejos catiónicos de Tiofenos del tipo η^4 confiere propiedades nucleofílicas al heterociclo, siendo de esta forma, posible la protonación. Incluso la protonación se puede lograr con ácidos débiles como NH_4PF_6 , demostrando la alta basicidad de complejos neutros de Tiofeno ²¹.

Los compuestos catiónicos de Tiofeno, por otro lado, si son susceptibles al ataque nucleofílico de las bases ²².

1.2 Mecanismos de reacción de HDS para Tiofeno

Muchos mecanismos son propuestos para la HDS de Tiofeno ²³, pero todos consideran alguna de estas 2 etapas:

- ❖ Ruptura inicial a butadieno que se hidrogena para dar productos C₄ ^{24,25}.
- ❖ Hidrogenación a di o tetrahidrotiofenos que produce finalmente productos C₄ ²⁶.

Los modos de adsorción más propuestos de Tiofeno a la superficie metálica, como una etapa inicial en el mecanismo, son: η^1 o η^2 y η^5 .

El mecanismo de reacción más conocido se puede observar en la Figura 4.

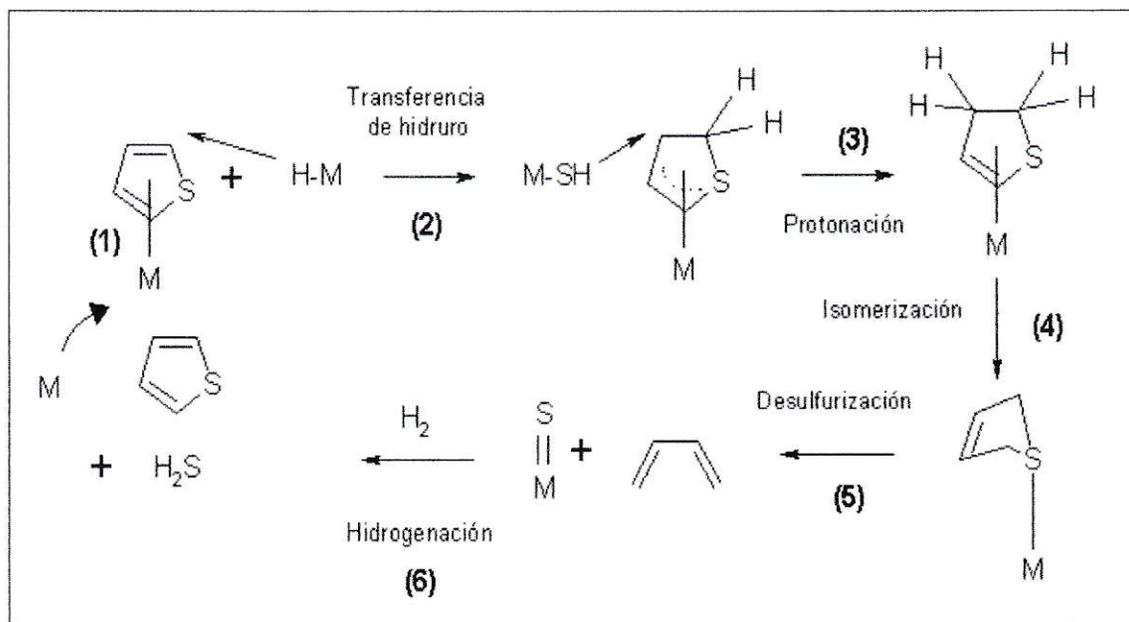


Figura 4: Mecanismo propuesto de HDS de Tiofeno

Existe inicialmente una adsorción η^5 de Tiofeno al sitio de coordinación del metal (M) que activa la transferencia de H^- desde un hidruro metálico a la posición 2 de Tiofeno (1), dando un alilsulfuro intermediario (2).

Luego, desde un $-SH$ altamente ácido, se protona en la posición 3 (3), dando 2,3-DHT que coordina a través del sulfuro y la olefina o sólo en S en complejos transicionales. La isomerización de 2,3-DHT al termodinámicamente más estable 2,5-DHT (4) se observa en la catálisis de Re/Al_2O_3 a $300^\circ C$, y presumiblemente ocurre por los tradicionales mecanismos de isomerización de olefinas.

Luego la desulfuración involucra la eliminación de butadieno que induce la abstracción del átomo de S del modo de adsorción S de 2,5-DHT (5).

Los productos C_4 buteno y butano se obtendrían por hidrogenación de butadieno. Finalmente, se realiza la conversión de la superficie de sulfuro a H_2S por reacción con H_2 (6).

Este mecanismo se comprobó a través de estudios de deuteriodesulfuración (DDS) ⁴.

1.3 Comparación de la Química Organometálica con la Química de Superficie en estudios de catálisis de HDS de Tiofeno.

La primera ventaja que ofrece la química organometálica es que sus estructuras son rápidamente caracterizables y que el control es de unos pocos átomos y no sobre una superficie extendida, como es el caso de la química de superficie. Esta última, sin embargo, ha resultado más eficaz en lograr productos de desulfuración, pero existe también una dificultad en aislar intermediarios sobre superficies metálicas ⁶.

Desde la formulación del catalizador Co(Ni)-Mo/Al₂O₃, se han hecho numerosos estudios de clusters bimetálicos de, por ejemplo, Os, Ru y W. Se han usado técnicas espectroscópicas como FTIR, RMN, Raman y cristalografía de rayos X. En complejos η^5 es posible lograr una apertura en C α , con un ataque nucleofílico de un hidruro. Sin embargo no se detecta la emisión de gases.

En estudios de superficie, butadieno es formado en condiciones de alto vacío, sobre superficies de Pt(111), Pd(111) y Rh(111), Ni(111) y W(211). El gas butadieno es directamente eliminado de 2,5-dihidroTiofeno con mucha selectividad sobre Mo(110). Esta reacción ocurre desde una conversión intramolecular directa desde 2,5-dihidroTiofeno, por lo que se concluye que la producción de hidrocarburos desde Tiofeno requiere necesariamente hidrogenación⁶.

En conclusión, en la química de clusters no se observan productos directos de desulfuración, sólo intermediarios como butadienotiolatos y ferroles, que resultan de la ruptura C-S de clusters de Tiofeno con hidruros metálicos; mientras que sobre superficies metálicas se puede obtener butadieno, bajo condiciones de alta hidrogenación, pero no se pueden aislar intermediarios.

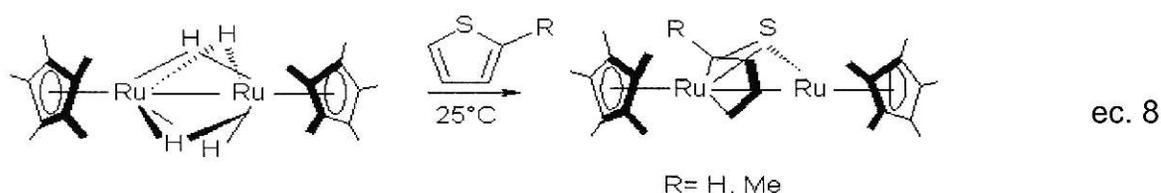
Finalmente, tanto en la química organometálica como en química de superficies, se ha mencionado que la presencia de hidrógeno es necesaria para lograr productos de desulfuración de Tiofeno.

1.4 Estudios previos con Ru

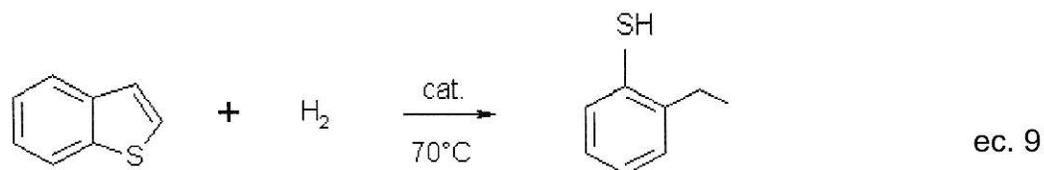
Los complejos de Ru son bastante más activos que sus análogos de Fe y Os en la activación y/o degradación de los Tiofenos. Sin embargo estos complejos son raramente empleados en las refinerías por su rápida desactivación. Por esto se ha desarrollado una serie de estudios de catálisis usando complejos de Ru, aplicando tecnologías desarrolladas para este efecto. De hecho, en estudios de catálisis heterogénea se ha encontrado que, bajo condiciones comparables, Ru es catalíticamente más activo que Rh o Ir ⁴.

Se han realizado una serie de estudios con complejos de rutenio, entre los cuales se citarán algunos ejemplos más representativos.

Se ha informado la ruptura del enlace C-S de Tiofeno y 2-metilTiofeno, a temperatura ambiente, por el polihidruro $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$, reacción que da complejos de cadenas abiertas en los cuales todos los átomos están ligados a los centros metálicos ² (ecuación 8).



También se ha realizado la hidrogenólisis homogénea de Benzotiofeno (BT) a 2 etilTiofenol, resultando efectiva la aplicación de los complejos $[P_3Ru(H)BH_4]$ y $[P_3Ru(NCMe)_3](BPh_4)_2$ (ec. 9).



Esta reacción involucra un rompimiento C-S, seguido de una hidrogenación de C-S, para dar finalmente etilbenceno y H₂S en una catálisis de HDS heterogénea ⁴.

Además, anteriormente complejos de Ru han participado en la desulfuración de tioles terciarios como terbutanetiol ⁶.

1.5 Estudios previos con Fe

Ha sido sugerido que la activación de enlaces S-H, C-S y S-S en compuestos azufrados involucra el desplazamiento de densidad electrónica desde orbitales llenos localizados en el compuesto organometálico hacia orbitales antienlazantes vacíos (H-S)*, (C-S)* o (S-S)*^{18,19}. Por lo tanto se espera que compuestos organometálicos que posean una alta densidad electrónica en el metal sean efectivos en este tipo de interacción con los compuestos azufrados. Así, por ejemplo, se ha mencionado que la sustitución de los hidrógenos por grupos metilos en compuestos del tipo $\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{-M}$, lleva a la formación de derivados con una mayor densidad electrónica, así lo corroboran cálculos de OM-Hückel extendido²⁷ (Figura 5).

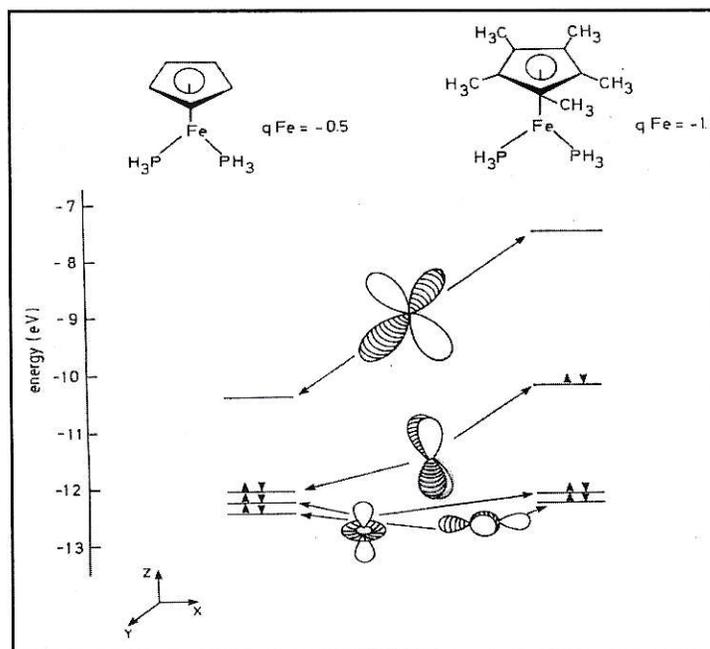


Figura 5: Cálculos de OM-Hückel extendido de CpFe(dppe)I y Cp*Fe(dppe)I.

Estudios previos realizados en nuestro laboratorio han mostrado que CpFe(dppe)I activa enlaces S-H y S-S en tioles ¹⁸ y ditióéters ¹⁹ pero no en Tiofenos ¹³, formándose en este último caso sólo compuestos en los cuales el Tiofeno coordina a través del azufre. Se espera entonces que compuestos del tipo $\text{Cp}^*\text{Fe(dppe)I}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{C}_5\text{Me}_5$), al poseer un centro metálico que presenta una mayor densidad electrónica, puedan activar a Tiofeno, propiciándose así la degradación de éste.

1.6 Hipótesis

Complejos organometálicos de Fe y Ru en bajos estados de oxidación, podrían activar enlaces S-H, C-S y S-S en compuestos azufrados modelos para su degradación, lo cual podría ser aplicado en muestras reales de petróleo.

1.7 Objetivos del Trabajo

1.7.1 Objetivo General

Síntesis de nuevos compuestos del tipo $Cp^*M(P_1,P_2)X$ para la degradación de compuestos azufrados modelos, presentes en el petróleo.

1.7.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los complejos precursores: $CpFe(dppe)I$, $Cp^*Fe(dppe)I$, $CpRu(dppe)Cl$ y $Cp^*Ru(dppe)Cl$ ($dppe = 1, 2$ bis-difenilfosfinaetano) y caracterizarlos por las espectroscopias IR y RMN.

- Estudiar la interacción de los complejos precursores con: Tiofeno (T), Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT).

- Cuantificar la desactivación de BT y DBT en el tiempo, utilizando GC-MS.

II. Materiales y Métodos

2.1 Reactivos

2.1.1 Etapa de síntesis

Para la síntesis de los complejos precursores se usó la siguiente serie de reactivos (Aldrich):

CpFe(CO)₂I, bis-difenilfosfina etano o dppe (%97), Pentametilciclopentadienil dicarbonil de Fe dimero o Cp*₂Fe₂(CO)₄ (98%), Iodo, CpRu(PPh₃)₂Cl y [Cp*RuCl₂]_n.

Para la formación de los complejos con Tiofeno se incluyeron los siguientes reactivos:

Tiofeno (99%, d: 1.051 gr/mL), Benzotiofeno (98%) y Dibenzotiofeno (98%)

Los solventes utilizados para síntesis, todos Merck (p.a.), fueron los siguientes: acetona, diclorometano, tolueno, pentano, metanol, etanol y etileter.

2.1.2 Etapa de caracterización

Para la caracterización por IR de los compuestos se utilizó KBr para la elaboración de pastillas.

Para la caracterización por RMN de los compuestos sintetizados se hizo uso de acetona (d) y cloroformo (d), como solventes.

2.1.3 Etapa de análisis por GC-MS

En el análisis por GC se usó benceno Merck para cromatografía gaseosa.

2.2 Sistemas operacionales de laboratorio

2.2.1 En etapa de síntesis

Se utilizó en general sistemas Schlenks (Figura 6), para la síntesis de los compuestos en condiciones de atmósfera controlada, a través de un sistema de vacío y ambientación de N_2 . Se hizo uso también de agitadores magnéticos, necesarios para una agitación constante (Figura 7).

Para la purificación de los compuestos se usó en general el sistema Kieselghür. En algunos casos también se hizo uso de columnas cromatográficas para la separación de compuestos de interés.

Para la síntesis de los precursores de Fe se hizo uso de una lámpara UV (Original Hanau, 50 Hz, 150 W).



Figura 6: Schlenks

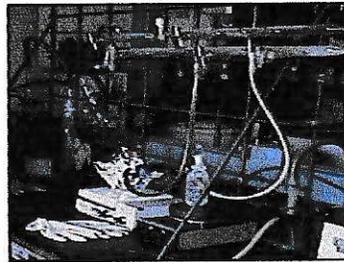


Figura 7: Sistema de vacío y ambientación de N_2

2.2.2 En etapa de caracterización

Las pastillas para el análisis IR de los compuestos fueron hechas a presión a través de una prensa especializada para este fin (Imperial Press 2000, cap.11 Ton met.).

Se dispuso de una serie de tubos Aldrich para el análisis RMN

Diámetro interno: $5,0000 \pm 0,0076$

Diámetro externo: $4,2000 \pm 0,0127$

Largo: 18 cm

2.2.3 En etapa de análisis por GC-MS

Para la dilución de las muestras se utilizó material volumétrico necesario, como:

Micropipetas, propipetas, matraces de aforo (clase A), etc.

2.3 Instrumentos

2.3.1 En etapa de síntesis

Para la medición de la masa de cada compuesto utilizado, se hizo uso de una balanza analítica (ER-120A, d= 0.1 mg)

2.3.2 En etapa de caracterización

Para el análisis IR se utilizó un equipo Perkin Elmer FTIR (modelo System 2000).

El análisis RMN se hizo en un equipo Bruker AMX300 (300 MHz, 7.0 T).

El Análisis Elemental se realizó en un equipo Fisons CHNS-O (EA1108).

2.3.3 En etapa de análisis por GC-MS

La cuantificación de la eficiencia de los complejos propuestos como catalizadores se realizó en el Centro Nacional del Medio Ambiente en un equipo de cromatografía de gases HP6890 acoplado a un detector de masas Hewlett Packard 5973 (Figura 8).



Figura 8: Equipo de cromatografía gaseosa, acoplada a espectro de masas (GC-MS)

2.4 Procedimiento

2.4.1 Síntesis de precursores

En esta etapa se estudió las condiciones y métodos experimentales más adecuados para la síntesis de los complejos precursores a la desactivación de los Tiofenos estudiados.

Se dan a conocer a continuación los métodos experimentales que finalmente se ocuparon en la síntesis de los compuestos precursores.

2.4.1.1 Síntesis de CpFedppel ²⁸

Se agitó 0,4458 g. de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ (1,64 mmol), obtenido comercialmente, y 0,6032 g. de 1,2 bis-difenilfosfina etano (dppe, 1,5 mmol) en 50 mL de tolueno, en una atmósfera inerte, bajo irradiación UV por 8 horas.

Se evaporó el tolueno en un sistema rotavapor.

Luego se recristalizó el producto en una solución de diclorometano/ pentano 1:1 v/v.

2.4.1.2 Síntesis de Cp*Fedppel²⁷

De manera análoga a la síntesis anterior, se agitó 0,5021 g. de Cp*Fe(CO)₂I (1,33 mmol), obtenido por síntesis previa, y 0,6030 g. de 1,2 bis-difenilfosfina etano (dppe, 1,5 mmol) en 50 mL de tolueno, en una atmósfera inerte, bajo irradiación UV por 8 horas.

Se evaporó el tolueno en un sistema rotavapor.

Luego se recrystalizó el producto en una solución de diclorometano/ pentano 1:1 v/v.

Para la síntesis de Cp*Fe(CO)₂I se procedió de la siguiente forma:

A 0,5714 gr de Pentametil Ciclopentadienil Dicarbonil Hierro (dímero) Cp*₂Fe₂(CO)₄, (1,01 mmoles) se agregó 1,0201gr. de I₂ (3,94 mmoles) en 50 mL de CH₂Cl₂. Se agitó, bajo atmósfera de N₂, durante una hora. Luego se agregó tiosulfato de sodio 0,3 mol/ L para hacer reaccionar el yodo en exceso y así dejar libre el producto formado. Se separó la fase polar y la apolar (producto) en dos enjuagues y luego se secó el producto con 2 g. de sulfato de sodio.

Se filtró usando el método de Kieselghür y se evaporó a sequedad.

Cp*Fe(CO)₂I, aún cuando ha sido informado previamente, su caracterización no ha sido completa. Por este motivo se completó su caracterización, incluyendo un análisis de difracción de rayos X (ver apéndice 1).

2.4.1.3 Síntesis de CpRu(dppe)Cl ²⁹

De la reacción de 0,5027 g. de CpRu(PPh₃)₂Cl (0,69 mmol) con 0,8255 g. de dppe (2,07 mmol) en 30 mL de tolueno, bajo un reflujo de 30 h., se obtuvo un producto que luego se separó en columna cromatográfica con CH₂Cl₂.

2.4.1.4 Síntesis de Cp*Ru(dppe)Cl ³⁰

A 0,5064 g. de [Cp*RuCl₂]_n (1,63 mmol), obtenido comercialmente, se agregó 0,7444 g. de dppe (1,76 mmol) en 30 mL de etanol, y se llevó a reflujo por 8 horas. Se separó en columna cromatográfica con CH₂Cl₂.

2.4.2 Síntesis de complejos con Tiofenos

2.4.2.1 Síntesis de complejos con CpFe(dppe)I y Cp*Fe(dppe)I

Como en teoría Cp*Fe(dppe)I es más activo que CpFe(dppe)I en el rompimiento de enlaces C-S, el primer ensayo fue realizado con Cp*Fe(dppe)I, a temperatura ambiente.

2.4.2.1 a Reacciones a temperatura ambiente

A 0,1231 g. de Cp*Fe(dppe)I (0,17 mmol) se agregó 0,0537 g. (0,31 mmol) de NH₄PF₆ y luego 2 gotas de Tiofeno (0,1 g., 0,14 mmol) al 99 % (d: 1,051 gr/ mL) en 25 mL de MeOH.

Se agitó por 24 h. Se secó al vacío y se filtró por método Kieselghür, usando CH₂Cl₂ como solvente (para descartar el exceso de NH₄PF₆). Se realizaron 2 lavados con un volumen total de 2 mL de dietileter.

Se repitió el procedimiento anterior para la reacción con: BT (0,0213 g., 0,15 mmol) al 99% (con 0,1215 g. de Cp*Fe(dppe)I) y DBT (0,0404 g., 0,22 mmol) al 98% (con 0,1202 g. de Cp*Fe(dppe)I).

2.4.2.1 b Reacciones a reflujo

A 0,1247 g. de CpFe(dppe)I (0,19 mmol) o 0,1404 g. Cp*Fe(dppe)I (0,21 mmol) se agregó 0,0539 g. de NH₄PF₆ (0,31 mmol) y 2 gotas de Tiofeno (0,14 mmol) en 30 mL de tolueno. Se reflujo por 4 horas. Se secó en rotavapor y se filtró por Kieselghür, usando CH₂Cl₂ como solvente. Luego se lavó 2 veces con 10 mL de una mezcla eter/hexano.

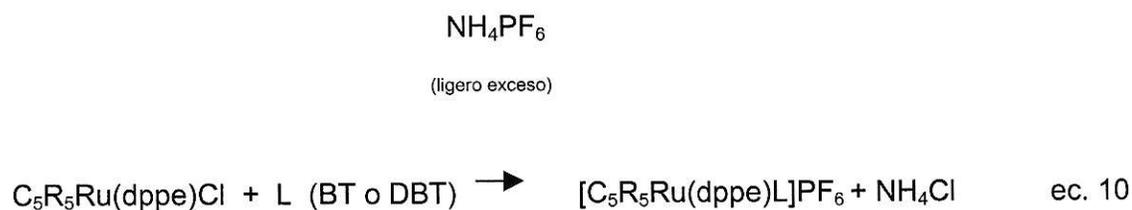
Se repitió el procedimiento anterior para la reacción con: BT (0,0227 g., 0,15 mmol) y DBT (0,0421 g., 0,22 mmol).

Luego de ser analizados los productos de las reacciones, se estudió el comportamiento de los complejos obtenidos en un medio ácido y en un medio básico.

2.4.2.2 Síntesis de complejos con CpRu(dppe)Cl y Cp*Ru(dppe)Cl

2.4.2.2 a Reacciones a reflujo

Estas se hicieron a partir de los compuestos precursores de Ru y los Tiofenos BT y DBT, usando la sal NH_4PF_6 como extractor de haluro (ecuación 10), de manera análoga a la síntesis con los complejos precursores de Fe.



La Tabla 1 muestra las masas utilizadas en la reacción de la ecuación 14, para la obtención de los 4 complejos de Ru. Se usó en general una relación 1:1 entre el precursor y el ligante (BT o DBT); y una relación 2:1 de la sal con respecto al ligante, para cada complejo sintetizado.

Tabla 1: Síntesis de Complejos de Ru con Tiofeno

Solvente: 30 mL MeOH	Masas (g.)		
	Producto	C ₅ R ₅ Ru(dppe)Cl	L
[CpRu(dppe)BT]PF ₆	0,0880 (0,15 mmol)	0,0226 (0,17 mmol)	0,0542 (0,33 mmol)
[CpRu(dppe)DBT]PF ₆	0,0691 (0,12 mmol)	0,0235 (0,13 mmol)	0,0295 (0,18 mmol)
[Cp*Ru(dppe)BT]PF ₆	0,0507 (0,08 mmol)	0,0087 (0,06 mmol)	0,0242 (0,15 mmol)
[Cp*Ru(dppe)DBT]PF ₆	0,1210 (0,20 mmol)	0,0413 (0,22 mmol)	0,0501 (0,31 mmol)

Para cada reacción, se refluxó 1 hora en MeOH, se secó y se filtró por Kieselgür, usando CH₂Cl₂ como solvente. Luego se lavó 2 veces con 10 mL de una mezcla eter/hexano.

Se realizó caracterización por IR y RMN multinuclear a los compuestos sintetizados más relevantes. Estos se hicieron en laboratorios de la Facultad de Ciencias.

Se realizaron además, análisis elemental de C y H para los nuevos compuestos de Ru con BT y DBT, y también para los nuevos complejos de Fe con T, BT y DBT en el Centro Nacional del Medio Ambiente (Cenma). Los resultados de estos análisis se muestran en el apéndice 2.

2.4.3 Hidrólisis de los complejos de Fe y Tiofeno

2.4.3.1 Ensayos de Hidrólisis ácida

A 0,01g. de $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{T}]\text{PF}_6$, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{DBT}]\text{PF}_6$ (0,01 mmol), con y sin reflujo, se agregó 2 gotas de HPF_6 al 60% (0,79 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 . Se agitó por 4 h.

A cada ensayo se le practicaron test cualitativos de detección de especies, descritos a continuación:

Ensayo de mercaptano de plomo (Test para tioles)

Este consiste en añadir 2 gotas de tiol, o una cantidad equivalente de la muestra, a una solución saturada de acetato de plomo en etanol (se pudo ocupar CH_2Cl_2 directamente).

Precipitan cristales de mercaptano de plomo de color amarillo (ecuación 11).



Test para detección de SO₂

Se impregnó un papel en una solución de KMnO₄ 0,1 N y se le agregó 1 gota de H₂SO₄ 0,5 eq-g/ L.

El papel, en un principio rosado, cambia a incoloro, al contacto de SO₂.

En otra etapa se llevó a cabo la adición de 0,025 mL de HPF₆ (c), equivalente a a 0,20 mmoles, a la reacción del complejo CpFe(dppe)I (0,12 g., 0,19 mmol) con BT (0,02 g., 0,15 mmol) en 20 mL de CH₂Cl₂.

Se tomó alícuotas a tiempo 0 y luego de 72 h. de agitación. Se realizó también un blanco de BT y HPF₆ sin el complejo, para la medición.

2.4.3.2 Ensayos de Hidrólisis básica

A 0,01 g. de cada compuesto de la serie [Cp*FedppeL]PF₆ (0,01 mmol), con y sin reflujo, se agregó 2 gotas de NaOCH₃ 0,2 eq-g/L (0,02 mmol) en 20 mL de CH₃OH. Luego se agitó por 4 h.

A cada ensayo se practicó los test cualitativos de detección de especies, mostrados anteriormente.

2.4.4 Estudios de desactivación de los Tiofenos

En esta etapa se hizo reaccionar la serie de compuestos precursores sintetizados: CpFe(dppe)I, Cp*Fe(dppe)I, CpRudppel y Cp*Rudppel con Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT), ambos obtenidos comercialmente.

2.4.4.1 Ensayos con compuestos de Fe y evaluación por cromatografía GC-MS

De manera análoga a la síntesis bajo reflujo de los compuestos con Tiofeno, se realizaron las reacciones a reflujo de Cp*Fedppel con BT y DBT, en 50 mL de tolueno, en presencia de NH_4PF_6 , tomando alícuotas de 1 mL para ser analizadas por cromatografía GC-MS, a distintos intervalos de tiempo, llegando a un tiempo de reflujo total de 21 horas.

2.4.4.2 Ensayos con compuestos de Ru y evaluación por cromatografía GC-MS

Se hizo reaccionar los compuestos BT y DBT con los compuestos precursores de Ru de la misma forma que para la síntesis de los complejos indicados en Tabla 1, pero usando esta vez como solvente 50 mL de tolueno, y cambiando el tiempo total de reflujo a 48 h.

La Tabla 2 indica las masas utilizadas para las reacciones a reflujo. Se conservaron en general, con respecto a la síntesis indicada en Tabla 1, las relaciones molares entre los compuestos utilizados.

Tabla 2: Reacciones de desactivación de BT y DBT con los complejos precursores de Ru

Solvente: 50 mL tolueno Precursor + L	Masas (g.)		
	C ₅ R ₅ Ru(dppe)Cl	L	NH ₄ PF ₆
CpRu(dppe)Cl + BT	0,1216 (0,20 mmol)	0,0160 (0,12 mmol)	0,0554 (0,34 mmol)
CpRu(dppe)Cl + DBT	0,1214 (0,20 mmol)	0,0468 (0,25 mmol)	0,0538 (0,33 mmol)
Cp*Ru(dppe)Cl + BT	0,1233 (0,18 mmol)	0,0207 (0,15 mmol)	0,0514 (0,32 mmol)
Cp*Ru(dppe)Cl + DBT	0,1208 (0,18 mmol)	0,0415 (0,23 mmol)	0,0507 (0,31 mmol)

Una alícuota de 1 mL fue evaluada por cromatografía GC-MS para determinar la concentración de BT o DBT, en intervalos determinados de tiempo.

2.4.4.3 Ensayos de reflujo y evaluación por cromatografía GC-MS (dilución de extracto 1:10)

Se repitió el estudio de desactivación anterior, en una dilución 1:10 del extracto total, pero esta vez sólo con DBT usando $Cp^*Ru(dppe)Cl$ como precursor, debido a que éste fue el ensayo en el que el mayor porcentaje se registró de la desactivación de Tiofeno.

Para esto se pesó 0,012 g. de DBT (0,064 mmol), y se agregó 0,034 g. de $Cp^*Ru(dppe)Cl$ (0,051 mmol) en presencia de 0,0140 g. de NH_4PF_6 (0,086 mmol) en 50 mL de tolueno. Luego se tomó una alícuota de 5 mL y se llevó a un volumen de 50 mL de tolueno. En estas condiciones se inició el tiempo de reflujo, tomándose alícuotas de 1 mL en intervalos determinados de tiempo, hasta un reflujo total de 48 h.

2.4.5 Cuantificación de la desactivación de los Tiofenos

Cada alícuota de 1 mL, obtenida de la reacción a distintos tiempos de los compuestos precursores de Fe y Ru con BT y DBT en presencia de NH_4PF_6 , se diluyó en benceno dentro del rango de las curvas de calibración realizadas para BT y DBT (0- 2 mg/ L).

Luego estas soluciones fueron inyectadas en el cromatógrafo en las condiciones que se indican a continuación:

Columna	:	HP-5MS	D: 250 μ L	L: 30,0 m
Gas Carrier	:	Helio		
Vol. Inyección:	:	1 μ L / modo splitless		
Flujo Constante	:	1,2 mL min	velocidad promedio: 51 cm/seg	
Presión	:	15,7 psi.		
Programa de T	:	70°C (2 min), 70-160°C (20°C/min), 160-295°C (40°C/min)		
Tiempo de análisis	:	14,88 min		

Se cuantificó finalmente por el método SIM, usando los iones moleculares característicos 134 para BT y 184 para DBT. Las señales cromatográficas para BT y DBT fueron integradas y utilizando las concentraciones calculadas se determinó la concentración de BT o DBT en cada extracto.

2.4.5.1 Preparación de las curvas de calibración

Se preparó una serie de estándares de BT y DBT en el rango de concentración de 0,2 a 2 mg/ L, para la realización de las curvas de calibración respectivas.

III. Resultados y Discusión

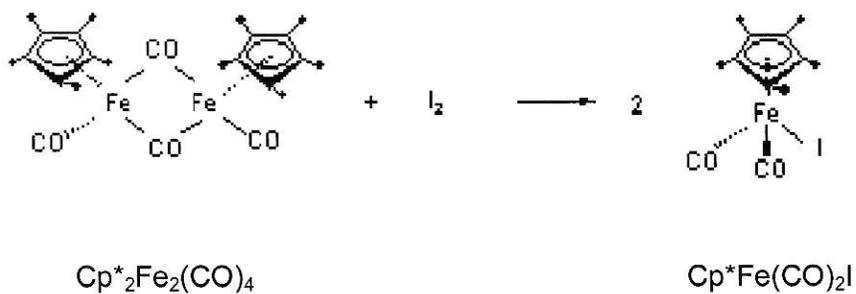
3.1 Rendimiento de síntesis para los compuestos precursores

A continuación, en la Tabla 3, se informan los rendimientos obtenidos para la síntesis de los compuestos precursores a la desactivación de Tiofenos.

Tabla 3: Rendimiento de síntesis para los compuestos precursores

Compuesto	Rendimiento (%)
Cp*Fe(CO) ₂ I	75
CpFe(dppe)I	68
Cp*Fe(dppe)I	70
CpRu(dppe)Cl	52
Cp*Ru(dppe)Cl	67

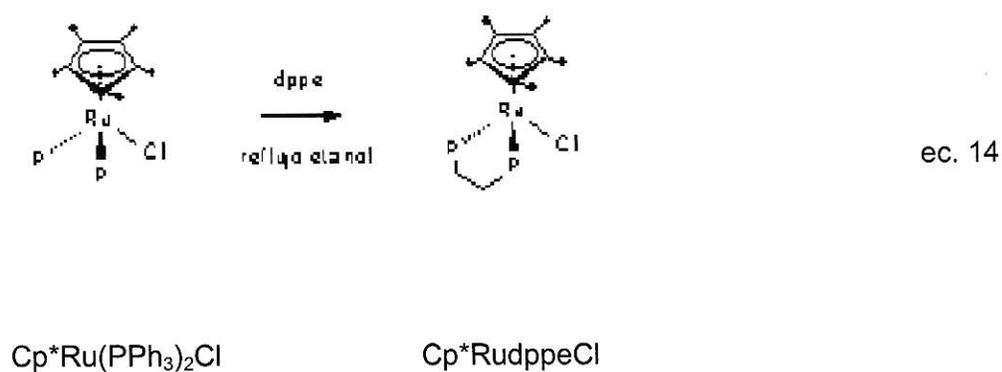
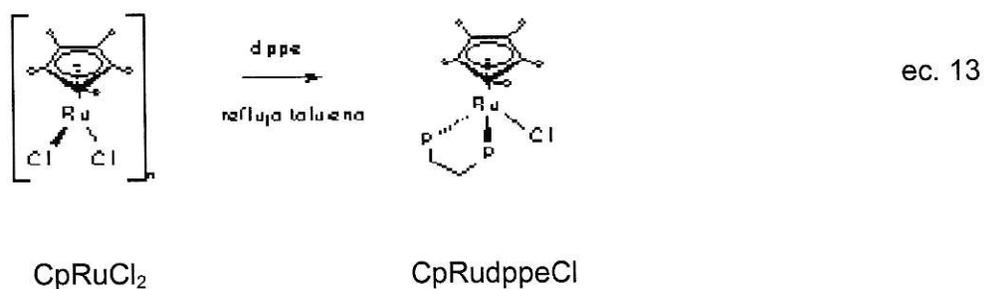
La reacción que da origen a Cp*Fe(CO)₂I se presenta en la ecuación 12.



ec. 12

En general, los rendimientos obtenidos en la síntesis de los compuestos precursores estuvieron dentro de lo aceptable (~70%).

A continuación se presentan las reacciones de formación de los complejos precursores de Ru, descritas por las ecuaciones 13 y 14.



3.2 Análisis IR y RMN de los compuestos precursores

Los análisis de los compuestos precursores, cuyas señales se informan en la Tabla 4, señalan la presencia de los ligantes C_5R_5 y dppe. Las señales de $^{31}PRMN$ indican la distinta interacción metal-dppe cuando se trata de Fe o Ru, la que también se ve afectada por la presencia de Cp o Cp* en la molécula.

Tabla 4: Señales IR y RMN de los compuestos precursores

Compuesto	IR (cm^{-1})		RMN (ppm)		
	C_5R_5	dppe	1HRMN C_5R_5	dppe	$^{31}PRMN$ M-dppe
CpFe(dppe)I	1095	695	4,40 (s, 5H)	7,00-8,00 (m, 20H)	101,00 (2P)
Cp*Fe(dppe)I	1093	698	1,70 (s, 15H)	7,50-8,00 (m, 20H)	
CpRu(dppe)Cl	1095	695	4,54 (s, 5H)	7,00-7,90 (m, 20H)	75,69 (2P)
Cp*Ru(dppe)Cl	1099	697	1,54 (s, 15H)	6,90-7,30 (m, 20H)	41,02 (2P)

La Figura 9 (a) muestra un espectro de IR en el rango de frecuencias de 450 a 3800 cm^{-1} . Se observan las bandas intensas características de los grupos Cp (C_5H_5) a 1095 cm^{-1} y de dppe a 695 cm^{-1} . La Figura 9 (b) muestra la banda de dppe a 698 cm^{-1} y la banda de Cp* a 1093 cm^{-1} .

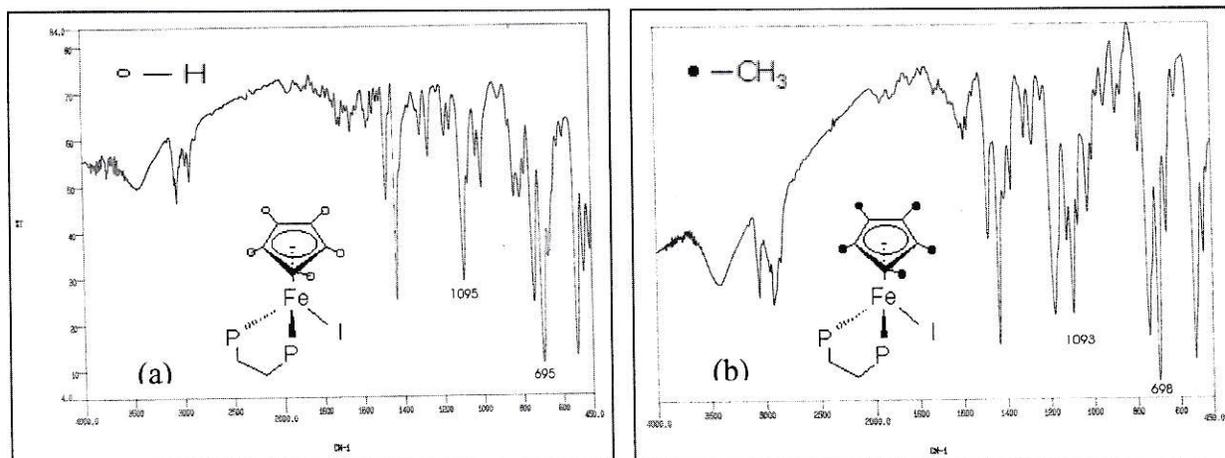


Figura 9: Espectros IR de los compuestos precursores $\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{I}$

La Figura 10 muestra el espectro IR de un compuesto precursor de Ru. En forma análoga se muestran las bandas características de Cp y dppe, a 1095 y 695 cm^{-1} , respectivamente.

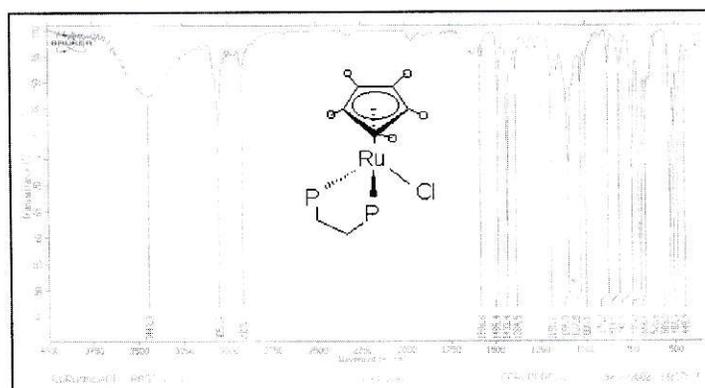


Figura 10: Espectro IR del precursor $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{Cl}$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$).

Los espectros $^{31}\text{PRMN}$ de los complejos $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{Cl}$ y $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}$, Figuras 11(a) y 11(b) respectivamente, presentan señales características de la interacción Ru-dppe.

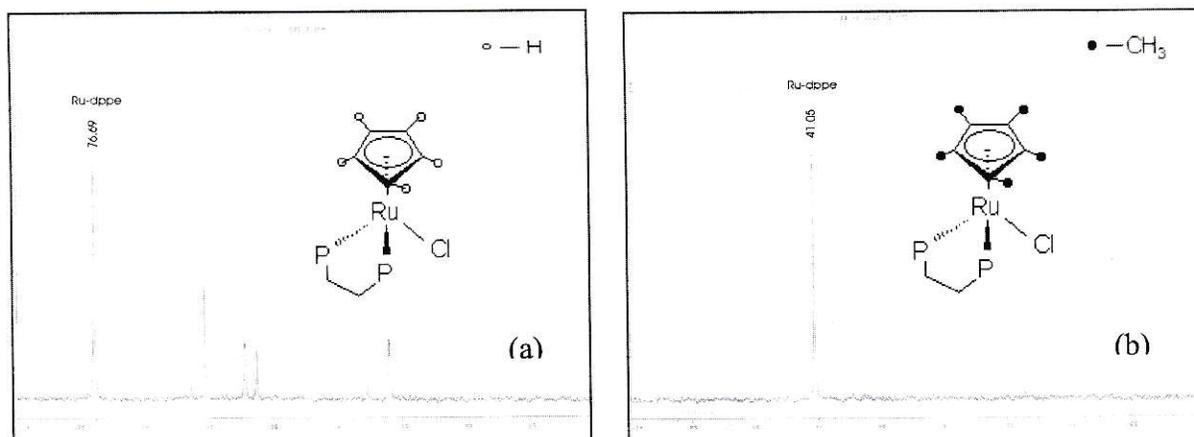


Figura 11: Espectros $^{31}\text{PRMN}$ de los compuestos precursores $\text{C}_5\text{R}_5\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}$

3.3 Análisis IR y RMN de los compuestos con Tiofeno

A continuación, en la Tabla 5, se indican las señales características de la formación de los complejos de Fe con Tiofeno, obteniéndose en general un alto porcentaje de rendimiento. Para la interacción Fe-dppe se observa en general valores bajos, en comparación con valores reportados de 92,86 mg/ L, para el complejo $[\text{CpFe}(\text{dppeBT})\text{PF}_6]^{13}$. Esto puede deberse a las distintas condiciones de reacción, como tiempo de reflujo y el cambio de solvente de acetona a MeOH.

Tabla 5: Complejos $[(C_5R_5)Fe(dppe)L]PF_6$ (L= T, BT o DBT), obtenidos a T ambiente y a reflujo por 4 horas.

Compuesto	%R	IR (cm ⁻¹)			¹ HRMN (ppm)			³¹ PRMN
		C ₅ R ₅	dppe	PF ₆	C ₅ R ₅	dppe		
						-CH ₂	C ₆ H ₅	
[CpFedppeT]PF ₆ (ref)	88	1096	698	842	4,96 (s, 5H)	2,52 (d, 2H)	7,33-7,81 (m, 20H)	28,785
[CpFedppeBT]PF ₆ (ref)	97	1096	697	840	5,38 (s, 5H)	3,13 (d, 2H)	7,00-8,00 (m, 20H)	28,658
[CpFedppeDBT]PF ₆ (ref)	85	1095	698	840	4,68 (s, 5H)	2,96 (d, 2H)	7,20-8,20 (m, 20H)	28,653
[Cp*FedppeT]PF ₆	63	1100 1073	696	840	1,59 (s, 15H)	2,51 (d, 2H)	7,30-8,10 (m, 20H)	28,804
[Cp*FedppeBT]PF ₆	81	1124	696	842	1,57 (s, 15H)	2,23 (d, 2H)	7,33-7,88 (m, 20H)	28,689
[Cp*FedppeDBT]PF ₆	90	1100 1073	696	840	1,59 (s, 15H)	2,54 (d, 2H)	7,35-8,44 (m, 20H)	28,728
[Cp*FedppeT]PF ₆ (ref)	75	1177 1123	695	842	1,61 (s, 15H)	2,51 (d, 2H)	7,30-7,80 (m, 20H)	29,320
[Cp*FedppeBT]PF ₆ (ref)	33	1179 1124	695	842	1,64 (s, 15H)	2,36 (d, 2H)	7,35-7,90 (m, 20H)	29,230
[Cp*FedppeDBT]PF ₆ (ref)	26	1177 1149	695	842	1,62 (s, 15H)	2,49 (d, 2H)	7,30-8,20 (m, 20H)	29,044

Los espectros IR de los complejos con Tiofeno (Figuras 12 y 13) muestran una banda intensa en $\sim 841\text{ cm}^{-1}$ que indica la presencia de PF_6^- formando parte de un compuesto catiónico, además de las bandas características, mencionadas previamente.

Las reacciones a reflujo denotan una pequeña disminución de intensidad de la banda a 841 cm^{-1} (Figura 12 b).

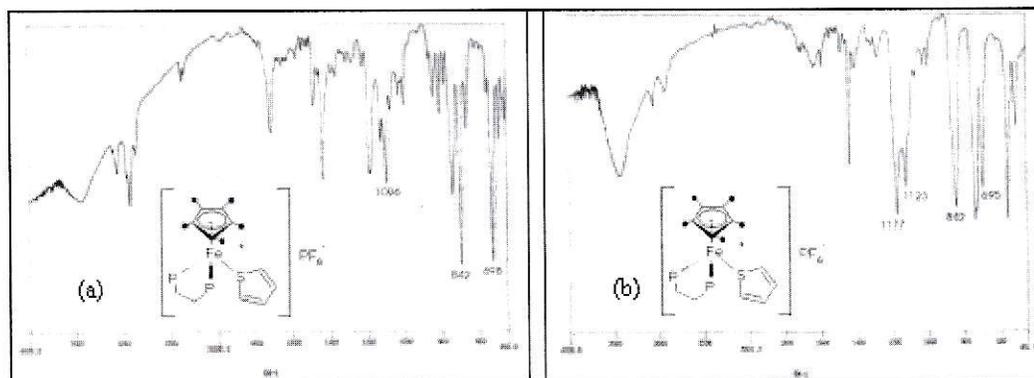


Figura 12: Espectros IR del complejo $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{T}]\text{PF}_6$ ($\text{R}=\text{CH}_3$), obtenido a: $t^\circ\text{ amb}$ (a) y a reflujo (b) .

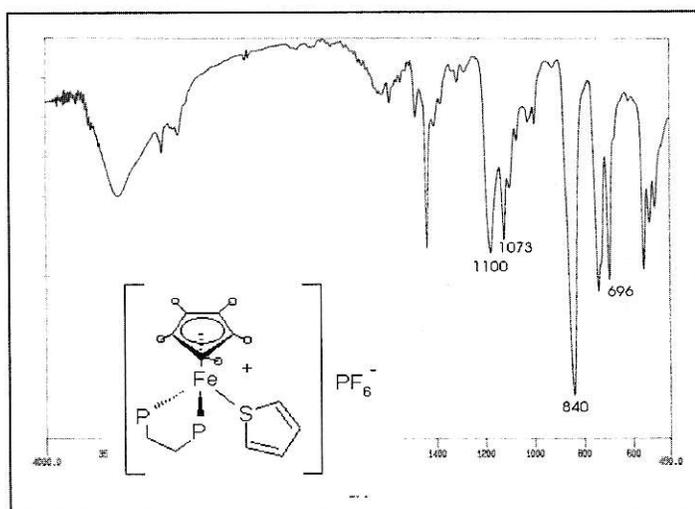


Figura 13: Espectro IR del complejo $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{T}]\text{PF}_6$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) obtenido a reflujo.

La Figura 14 muestra claramente las señales atribuidas a dppe y Cp* en el complejo de Fe obtenido a temperatura ambiente. Existe una fuerte señal debida al uso de cloroformo deuterado, muy cerca de la zona aromática de dppe.

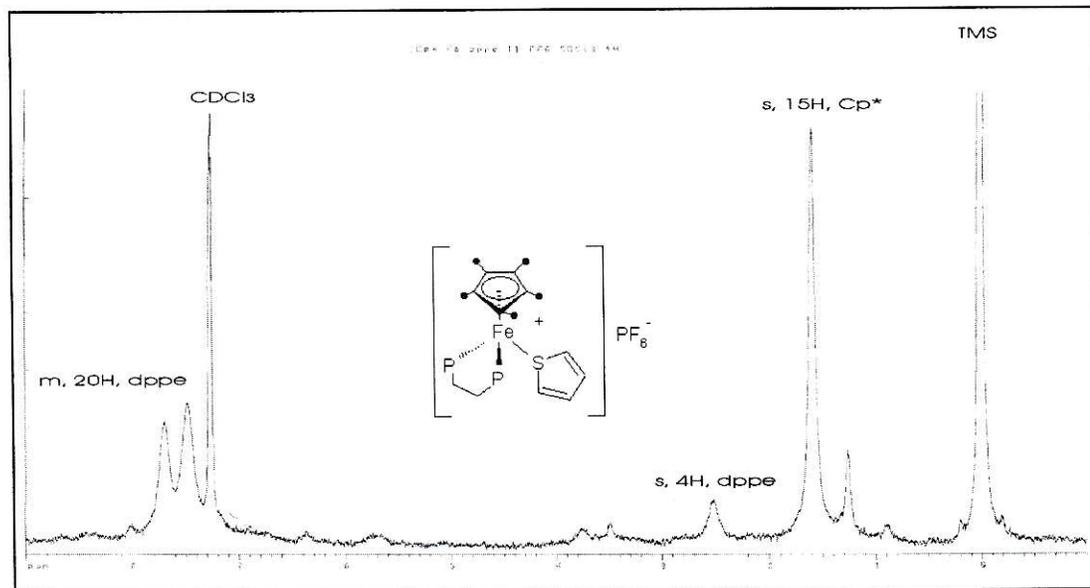


Figura 14: Espectro ¹HRMN del complejo [Cp*Fe(dppe)T]PF₆ (Cp*=C₅(CH₃)₅), obtenido a t^o amb.

Las Figuras 15(a) y (b) señalan las bandas características de los ligantes en los complejos de Ru, con una superposición de bandas debidas a BT DBT que se muestran más claramente en los espectros de los compuestos por separado (Figura16).

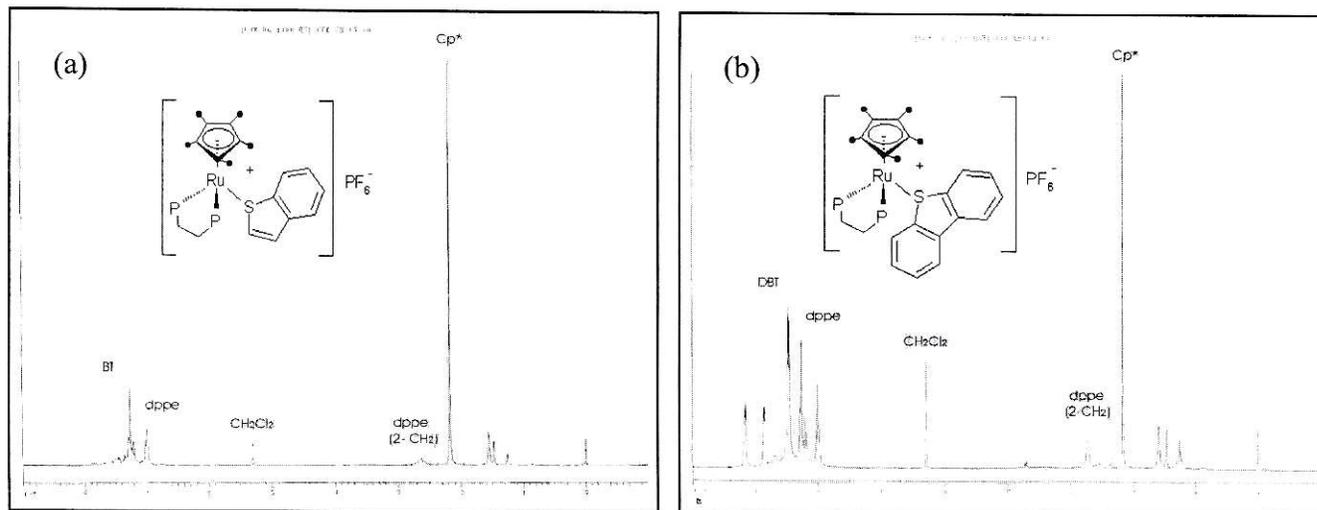


Figura 15: Espectros ¹HRMN de [Cp*Ru(dppe)BT]PF₆ (a) y [Cp*Ru(dppe)DBT]PF₆ obtenidos a 1 hora de reflujo.

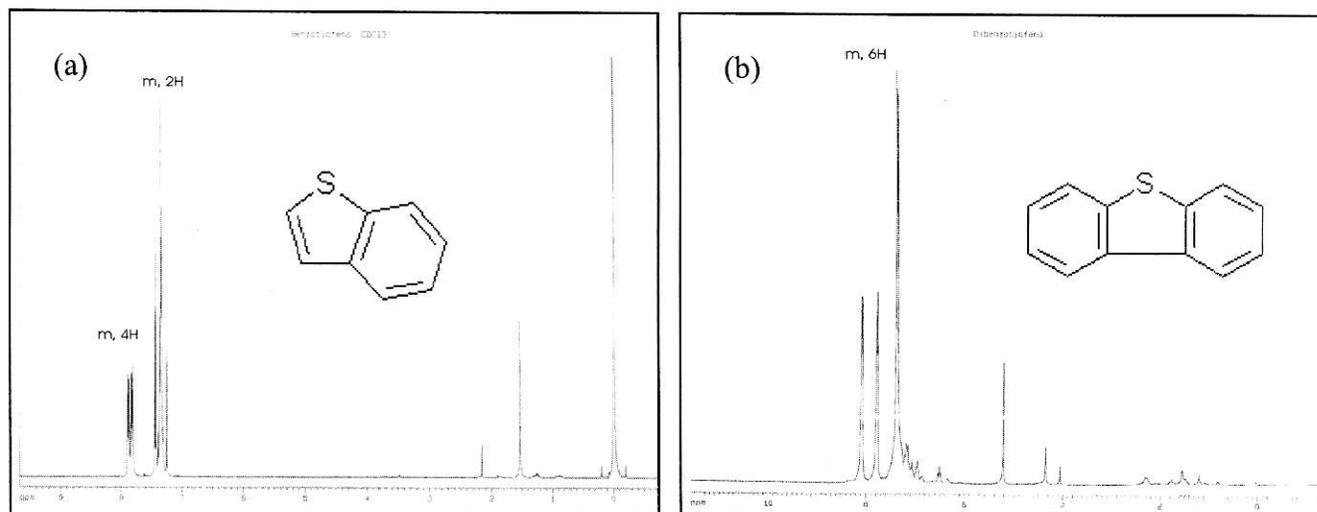


Figura 16: Espectro ¹HRMN de BT (a) y DBT (b)

Las Figuras 17 y 18 muestran que en ^{31}P PRMN para el mismo tipo de complejo se ven dos situaciones diferentes dependiendo del metal. Para $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ se observa una sola señal alrededor de 29 ppm/L, que daría cuenta de la interacción Fe-dppe, no observándose la señal de PF_6^- , la que se evidencia sólo en IR. Para $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$, en cambio, se observan las señales de interacción Ru-dppe y también las señales de PF_6^- , con lo que se puede decir que la formación de los complejos con Tiofeno es más clara para los complejos de Ru. Un factor importante de este hecho puede ser un mayor tiempo de refluxo para los compuestos de Fe (4 horas) que de Ru (1 hora).

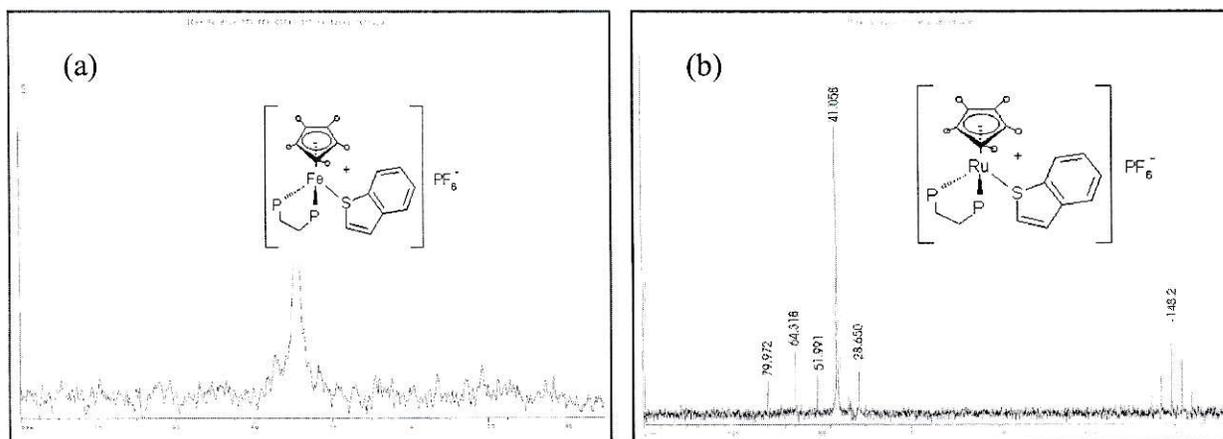


Figura 17: Espectros ^{31}P PRMN de los complejos $[\text{CpM}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$. M= Fe (a), Ru (b)

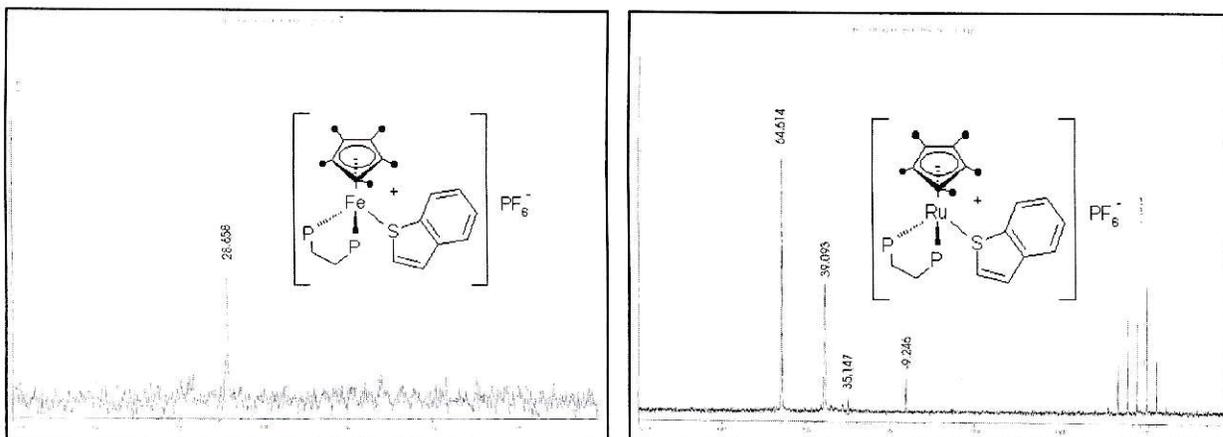


Figura 18: Espectros $^{31}\text{PRMN}$ de los complejos $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}$ o Ru)

Las Figuras 19 y 20 muestran dos de los espectros $^{13}\text{CRMN}$ de los complejos de Ru sintetizados. Se muestran las señales características de la formación de los complejos (Tabla 6), donde los Tiofenos BT y DBT forman parte de los complejos. Se muestran también las señales de dppe , en general incluidas entre las señales de BT y DBT , pero claramente diferenciadas.

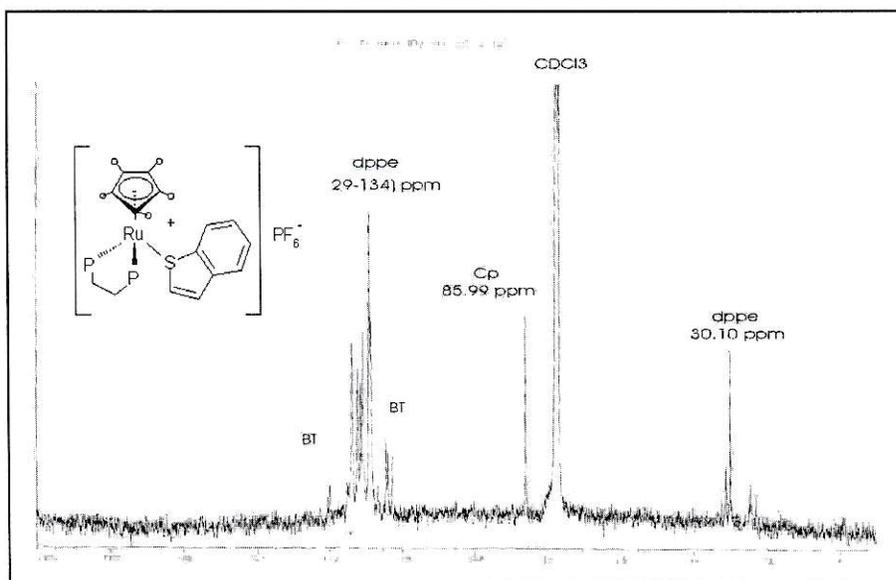


Figura 19: Espectro $^{13}\text{CRMN}$ de $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$

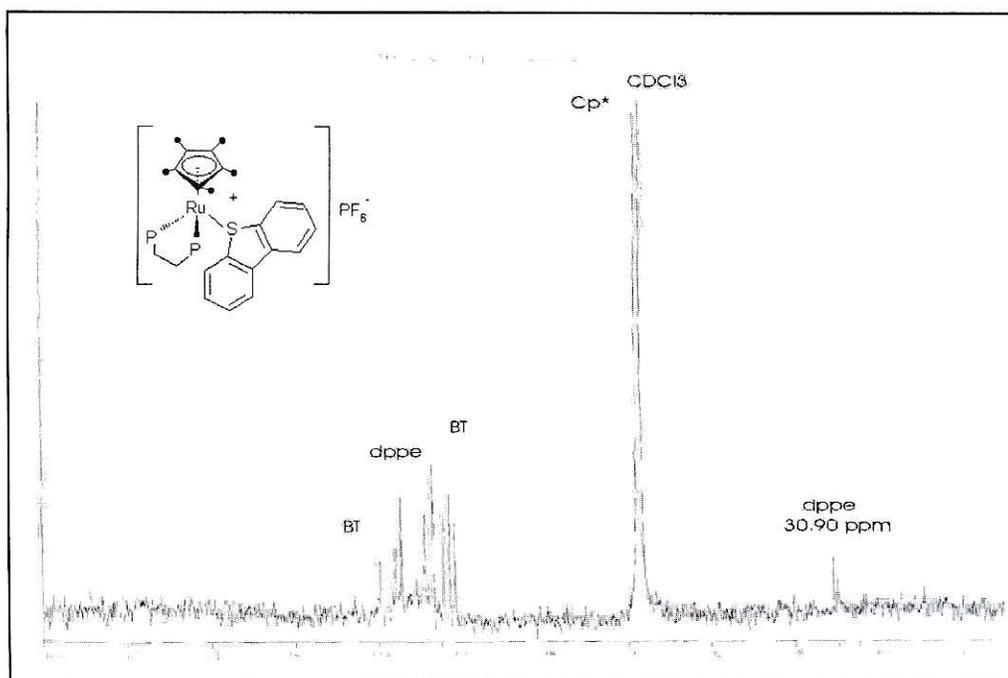


Figura 20: Espectro ^{13}C RMN de $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{DBT}]\text{PF}_6$

Las Tablas 6 y 7 señalan la clara formación de los complejos de Ru del tipo $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Ru}(\text{dppe})\text{L}]\text{PF}_6$ a una hora de reflujo, en general con un buen rendimiento, exceptuando el complejo $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$, cuyo rendimiento fue del 33 %, posiblemente debido a una menor interacción de BT con el compuesto precursor $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}$, en relación con DBT, para el que la formación de complejos resultó relativamente exitosa.

Tabla 6: Análisis IR y ¹HRMN de Complejos [C₅R₅Ru(dppe)Tiofeno]PF₆, obtenidos a 1 hora de reflujo en tolueno.

Compuesto	R (%)	IR (cm ⁻¹)			¹ HRMN		
		C ₅ R ₅	dppe	PF ₆	C ₅ R ₅	dppe -CH ₂ C ₆ H ₅	
[CpRudppeBT]PF ₆ (1)	69	1096,0	695,6	840,8	4,85 (s, 5H)	2,32 (d, 2H)	6,81-7,89 (m, 20H)
[CpRudppeDBT]PF ₆ (2)	77	1096,3	695,9	840,8	4,92 (s, 5H)	2,17 (d, 2H)	6,97-8,18 (m, 20H)
[Cp*RudppeBT]PF ₆ (3)	33	1089,1	697,7	839,9	2,17 (s, 15H)	2,60 (d, 2H)	6,97-7,90 (m, 20H)
[Cp*RudppeDBT]PF ₆ (4)	61	1097,1	697,0	840,4	2,16 (s, 15H)	2,73 (d, 2H)	7,84-8,18 (m, 20H)

R= Rendimiento de Síntesis

En la Tabla 7 se pueden observar las señales de ¹³CRMN debidas a los 8 carbonos de BT, y a los 12 carbonos de DBT (mostrados en la Figura 21) formando parte de los compuestos de la forma [C₅R₅Ru(dppe)T]PF₆, importante paso previo para la descomposición de estos Tiofenos.

Tabla 7: Análisis RMN de Complejos $[C_5R_5Ru(dppe)L]PF_6$, obtenidos a 1 hora de reflujo

Comp	$^{13}C_{RMN}$				$^{31}PRMN$	
	C_5R_5	$P(CH_2)_2$	dppe	L	Ru-dppe	PF_6
(1)	85,99	30,10	128,64- 133,85 (m, 20H)	140,63 (C_2), 126,76 (C_3), 124,01 (C_4), 122,88 (C_5) 124,56 (C_6), 126,76 (C_7), 124,20 (C_8), 140,11 (C_9) (BT)	64,61	-148
(2)	85,01	30,89	128,88- 130,58 (m, 20H)	122,80 (C_1), 124,32 (C_2), 128,67 (C_3), 132,12 (C_4), 135,55 (C_5), 132,12 (C_6), 126,71 (C_7), 124,32 (C_8), 122,8 (C_9), 121,60 (C_{10}), 139,42 (C_{11}), 139,42 (C_{12}) (DBT)	70,95	-148
(3)	78,81	31,33	127,37- 134,78 (m, 20H)	140,90 (C_2) , 126,27 (C_3), 122,86 (C_4), 122,67 (C_5), 124,53 (C_6), 126,27 (C_7), 124,09 (C_8), 140,09 (C_9) (BT)	41,06	-148
(4)	78,62	30,90	128,86- 130,92 (m, 20H)	122,80 (C_1), 124,36 (C_2), 126,73 (C_3), 134,46 (C_4), 135,55 (C_5), 134,46 (C_6), 127,01 (C_7), 124,36 (C_8), 122,8 (C_9), 121,60 (C_{10}), 139,43 (C_{11}), 139,43 (C_{12}) (DBT)	64,38	-159

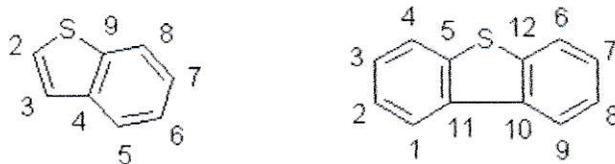


Figura 21: Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT)

3.4 Hidrólisis de complejos de Fe y Tiofeno

3.3.1 Observaciones de ensayos cualitativos

Hidrólisis Ácida: Las soluciones de los complejos obtenidos a reflujo $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{dppe})\text{T}]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$, cambiaron de color a los pocos segundos de reacción con HPF_6 . El primer complejo cambió de un color amarillo a naranja y el segundo complejo cambio de amarillo a bermellón y luego a rosado claro.

Al sobrenadante de ambas hidrólisis se aplicó el test para tioles, resultando positivo para $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{dppe})\text{T}]\text{PF}_6$ y negativo para $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$.

Luego se les hizo el test de SO_2 , resultando positivo en ambos casos.

La solución del complejo $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{dppe})\text{DBT}]\text{PF}_6$, obtenido a reflujo, en un principio amarilla cambio a rosada en una hora aproximadamente (el cambio se percibió incipiente a los 10 min. de reacción). El test de tior resultó negativo para esta reacción y el test de SO_2 dio un resultado positivo.

Hidrólisis Básica: Los colores de las soluciones obtenidas por hidrólisis básica no presentaron cambio de color, ni desprendimiento de ningún gas cualitativamente detectable.

3.3.2 Caracterización del producto de las reacciones por IR

En el análisis IR de los complejos sometidos a hidrólisis se puede observar en Tabla 8 una clara descomposición del grupo C_5R_5 , sobretodo en los complejos obtenidos a reflujo, lo que se ve más gráficamente en Figura 22, que muestra un espectro IR similar en apariencia a los de los demás compuestos hidrolizados. Para la hidrólisis ácida se observa en IR una gran zona de señales poco definidas, de las cuales la señal de dppe es la única que permanece inalterada. Para la hidrólisis básica se observa sólo un desdoblamiento de las señales de C_5R_5 . Estas hidrólisis, sin embargo no ponen en claro alguna descomposición de los Tiofenos en cuestión.

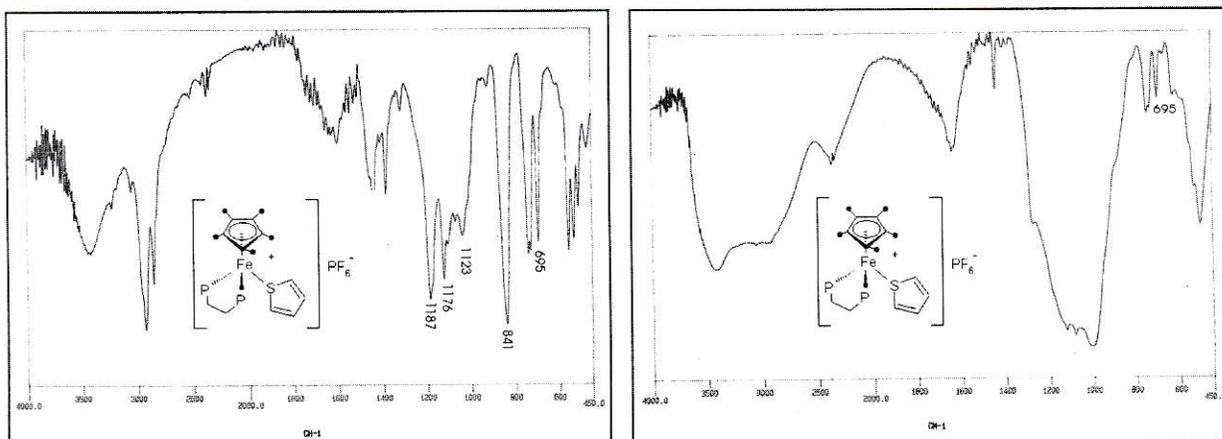


Figura 22: Espectros IR del producto de las hidrólisis básica (a) y ácida (b) del complejo $[Cp^*Fe(dppe)T]PF_6$

Tabla 8: Análisis IR de la reacción de Complejos [Cp*FedppeTiofeno]PF₆ con NaOCH₃ (hidrólisis básica) y HPF₆ (hidrólisis ácida).

Compuesto	NaOCH ₃			HPF ₆		
	IR (cm ⁻¹)					
	C ₅ Me ₅	dppe	PF ₆	C ₅ Me ₅	dppe	PF ₆
[Cp*FedppeT]PF ₆	1123 1176 1187	695	841	1005	695	-
[Cp*FedppeBT]PF ₆	1123 1183	695	842	1100	695	-
[Cp*FedppeDBT]PF ₆	1123 1180	695	842	1096 1125	696	842
[Cp*FedppeT]PF ₆ (ref)	1125 1178	694	842	1008 1123	694	-
[Cp*FedppeBT]PF ₆ (ref)	1127 1152 1177	694	843	1000	695	-
[Cp*FedppeDBT]PF ₆ (ref)	1124 1178	694	841	1085 1123 1177	694	-

Más adelante se hizo un análisis en GC-MS (Tabla 9) para verificar una posible descomposición de BT en ambiente ácido.

3.3.3 Resultados GC-MS de la hidrólisis ácida de BT

Se observa en Tabla 9 que el compuesto CpFedppel presenta buenos resultados para la descomposición de BT mediante hidrólisis ácida, a temperatura ambiente con el uso de HPF₆ (reducción al 10% en 80 h.). Resultados que ya son efectivos, sólo usando HPF₆ (presencia del 41% en 76 h.)

Tabla 9: Análisis GC-MS de las reacciones de hidrólisis ácida de BT con y sin presencia de CpFe(dppe)l.

BT + HPF ₆ (t _R = 6,01min)					BT + HPF ₆ + CpFe(dppe)l (t _R = 6,01min)				
T (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT	t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT
0	329097	0,076	76	100	0	1069037	0,247	247	100
76	136044	0,031	31	41	80	108993	0,025	24,7	10

t_R = tiempo de retención

Las Figuras 23 y 24 presentan los cromatogramas GC de la hidrólisis de BT, indicada en Tabla 9.

Se observa más gráficamente la reducción de las señales para BT con complejo y sin complejo, utilizando HPF_6 . Existe también la presencia de DBT en los extractos, el cual también presenta una reducción de su señal, lo que señala de igual forma su hidrólisis al cabo de 80 h. de agitación.

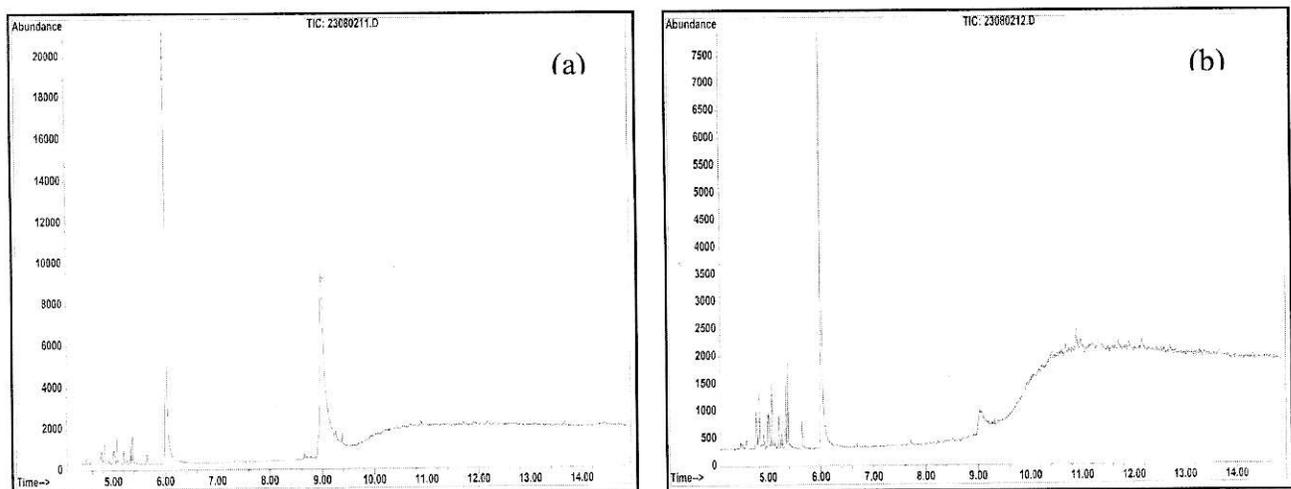


Figura 23: Cromatogramas GC-MS (método SCAN) para el análisis de la hidrólisis de BT y DBT: (a) A $t=0$, (b) 76 horas de agitación con HPF_6 .

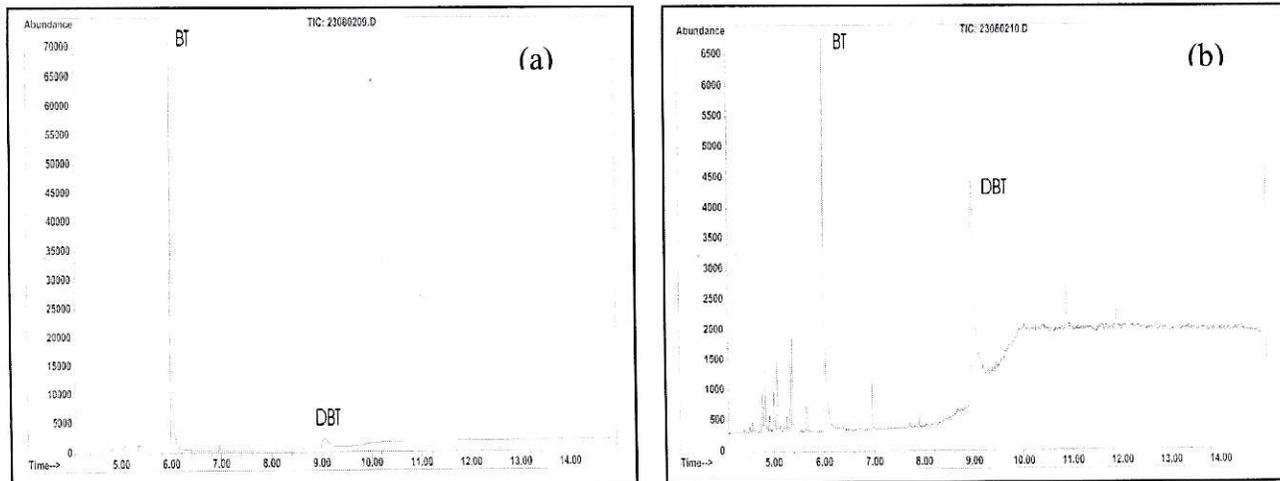


Figura 24: Cromatogramas GC-MS (método SCAN) para el análisis de la hidrólisis de BT y DBT a tiempo 0 (a) A $t=0$, (b) 80 horas de agitación con HPF_6 y $\text{CpFe}(\text{dppe})\text{I}$.

3.5 Análisis GC-MS de las reacciones de desactivación de Tiofenos

En la Tabla 10 se registran las respuestas obtenidas para cada concentración de BT y DBT inyectadas, para las respectivas curvas de calibración.

Tabla 10: Curvas de calibración para Benzotiofeno y Dibenzotiofeno en GC-MS

BT (mg/ L)	Abundancia	t _R (min)	DBT (mg/ L)	Abundancia	t _R (min)
0,190	527353	7,350	0,198	906066	12,964
0,493	1562199	7,358	0,514	2186679	12,993
0,683	2171476	7,359	0,712	3231935	12,872
0,948	3072264	7,358	0,989	5116841	12,870
1,602	3930032	7,402	1,603	7505298	12,899
2,020	5886720	7,433	2,042	9635382	12,835

Las curvas de calibración resultaron lineales dentro del rango de 0,2 a 2 mg/ L, tal como se observa en la Figura 25. Existe en general una buena correlación de las curvas de calibración para BT y DBT obtenidas en GC-MS, lo que permite una buena cuantificación dentro del rango de 0,2 a 2 mg/ L.

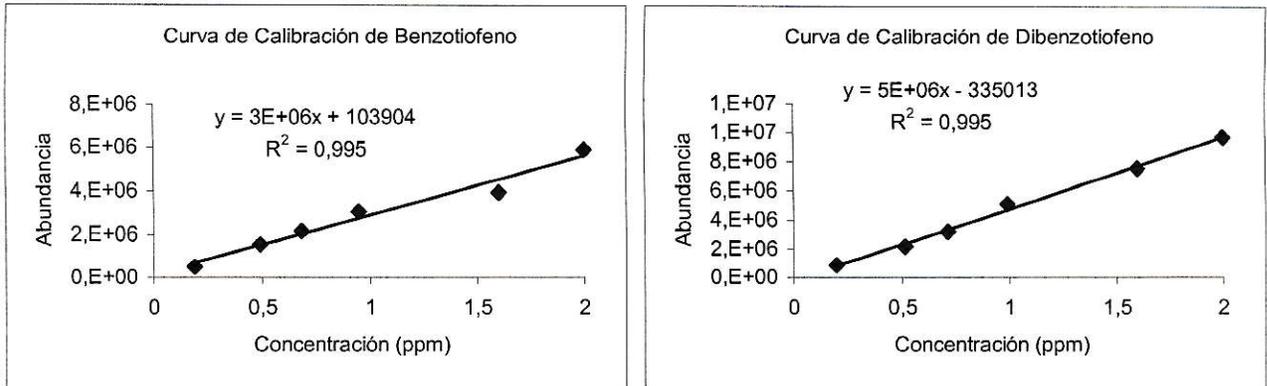


Figura 25: Curvas de Calibración de Benzotiofeno y Dibenzotiofeno

La Figura 26 muestra cromatogramas de BT y DBT (método SIM), correspondientes a extractos de BT y DBT obtenidos a reflujo, donde claramente se ve que BT presenta un tiempo de retención de 6 min, y DBT presenta un tiempo de retención de 9 min, para un tiempo total de 20 minutos.

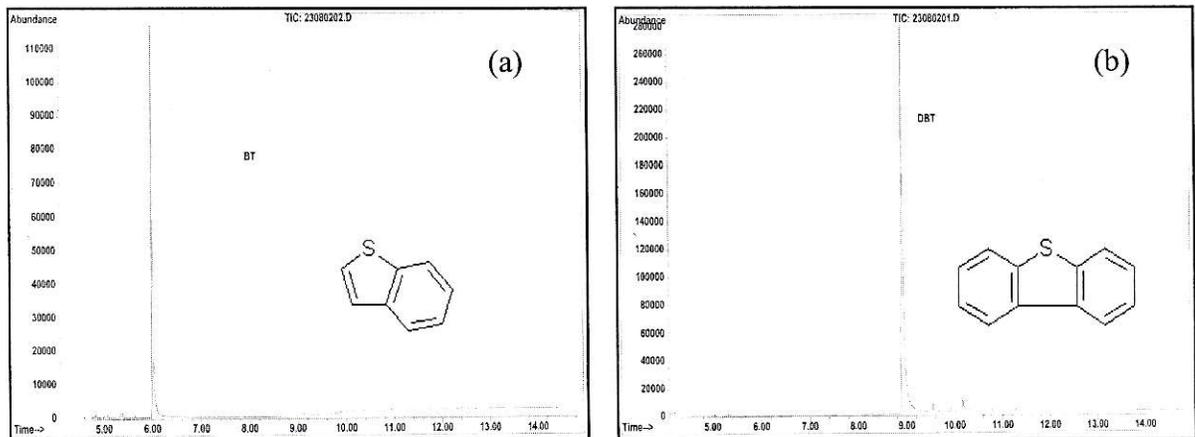


Figura 26: Cromatogramas GC-MS (método SIM) para la determinación de BT (a) y DBT (b)

Se observan en las Figuras 27 y 28 los espectros de masa obtenidos para la identificación y cuantificación de BT y DBT usando el método SIM. Este método selecciona el compuesto a cuantificar al ingresar el peso molecular de su ion característico registrado en su espectro de masa, por lo cual es un método bastante selectivo y sensible.

Las Figuras 27(a) y 28(a) son los espectros de masa obtenidos experimentalmente, los cuales se comparan con los espectros de la base de datos, Figuras 27(b) y 28(b).

Existe un ion característico para la identificación y otro para la cuantificación del compuesto. En este caso el ion de identificación coincide con el de cuantificación, siendo de 134 para BT y de 184 para DBT.

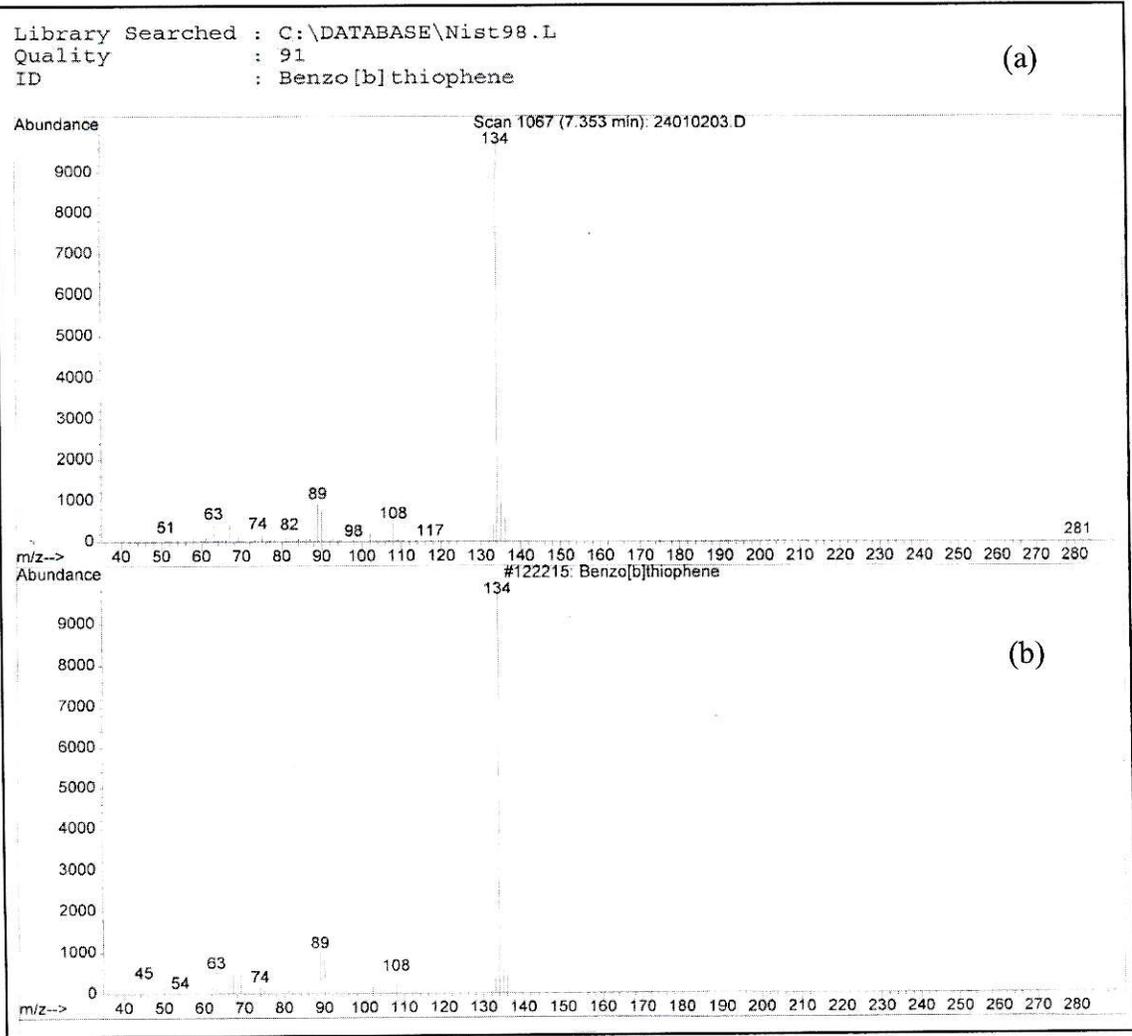


Figura 27: Espectro de masa de BT acoplado al GC (a) comparado con espectro de la base de datos (b).

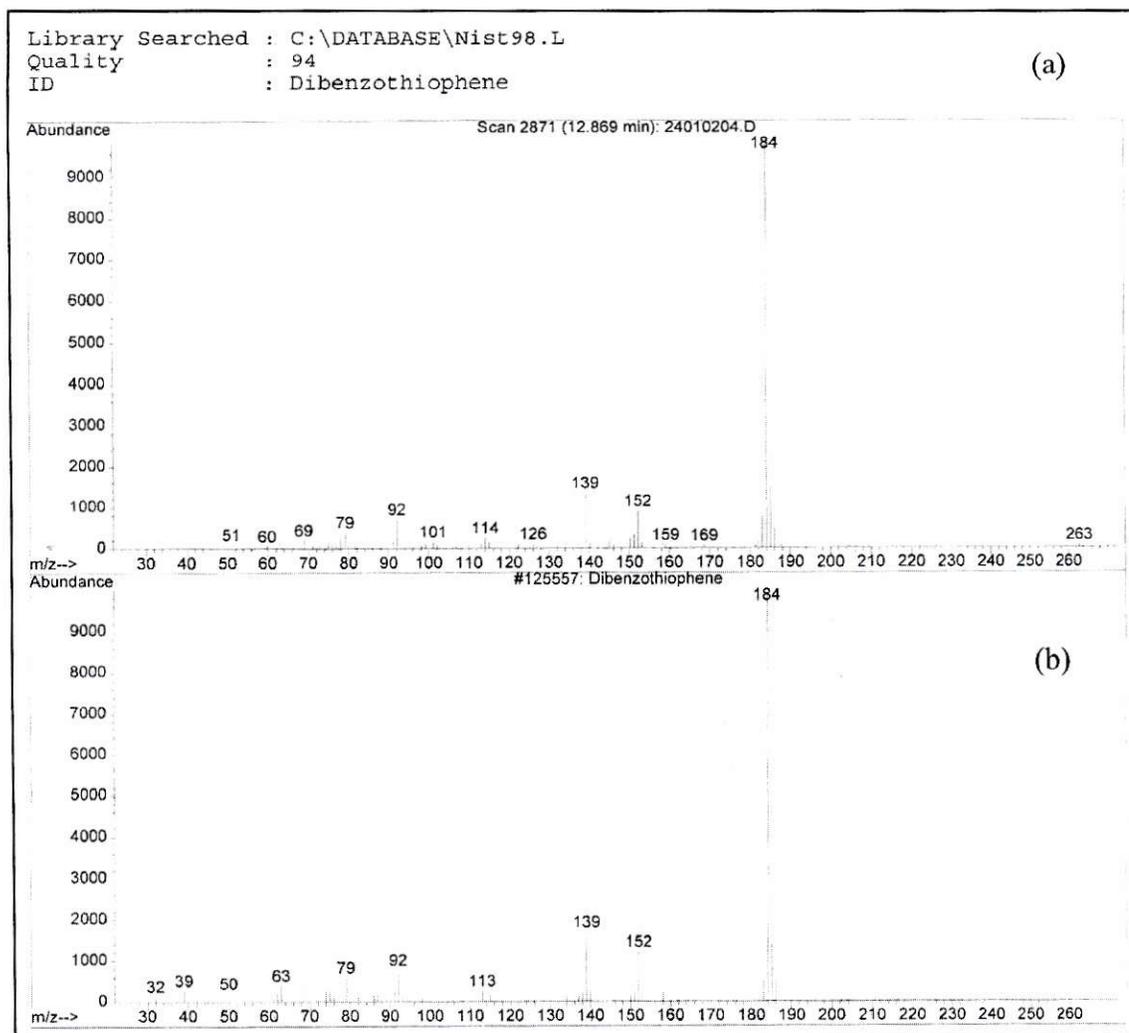


Figura 28: Espectro de masa de DBT acoplado al GC (a) comparado con espectro de la base de datos (b).

La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos para la desactivación de BT y DBT con el complejo Cp*Fe(dppe)I. El porcentaje de BT presente al cabo de 21 h. de reflujo es de 96%, lo cual indica una muy baja desactivación. Por otro lado DBT tampoco presentó un gran porcentaje de desactivación en ese tiempo, ya que fue prácticamente invariable su concentración original (99%).

Tabla 11: Análisis GC-MS de las reacciones a reflujo de BT y DBT usando Cp*Fe(dppe)I

BT (tR= 7,36 min)					DBT (tR= 12,88 min)				
T (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT	t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%DBT
0	4362012	1,33	713	100	0	5823565	1,16	814	100
3	4361204	1,33	713	100	3	5791635	1,16	814	100
9	4651259	1,42	761	107	9	5580724	1,12	786	97
15	4587447	1,40	750	105	15	5791635	1,16	814	100
21	4147941	1,27	681	96	21	5770692	1,15	807	99

C= Concentración

Como se indica en Tabla 12, al cabo de 48 h. BT bajó al 58% de su concentración original con el uso de CpRu(dppe)Cl, en reflujo de tolueno. Para el mismo tiempo de reacción, bajo las mismas condiciones, DBT disminuyó su concentración al 66%.

En general se observa una mayor desactivación con los complejos de Ru, en comparación al uso de Cp*Fe(dppe)I.

Tabla 12: Análisis GC-MS de las reacciones de desactivación de BT, a distintos tiempos de reflujo utilizando complejos de Ru.

Reacción con CpRu(dppe)Cl (tR= 6,02 min)					Reacción con Cp*Ru(dppe)Cl (tR= 5,51min)				
t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT	t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT
0	2403385	0,72	362	100	0	4300770	1,28	666	100
11	2488697	0,74	372	100	2	3932558	1,17	609	91
21	1867343	0,56	281	78	14	3332601	1,00	520	78
29	2038840	0,61	307	85	26	3072838	0,92	479	72
48	1413911	0,42	211	58	48	2838211	0,85	442	66

Para el análisis de DBT a un reflujo en tolueno de 48 h. (Tabla 13), con el complejo CpRu(dppe)Cl, se encontró que DBT presenta un leve porcentaje de desactivación (disminución al 81%).

Para la reacción con Cp*Ru(dppe)Cl, se observa una mayor disminución de la señal cromatográfica, lo que indicaría la más pronta desactivación de DBT al usar este complejo (disminución al 17%).

Tabla 13: Análisis GC-MS de las reacciones de desactivación de DBT, a distintos tiempos de reflujo utilizando complejos de Ru.

Reacción con CpRu(dppe)Cl (tR= 8,97 min)					Reacción con Cp*Ru(dppe)Cl (tR= 8,97 min)				
T (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%DBT	t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%DBT
0	9471537	1,96	1308	100	0	4814987	1,03	1293	100
9	8384858	1,74	1162	89	13	2233545	0,51	640	49
21	8336828	1,73	1155	88	20	549149	0,18	226	17
29	9917886	2,05	1369	100	28	536897	0,17	213	16
48	7564915	1,58	1055	81	48	562225	0,18	226	17

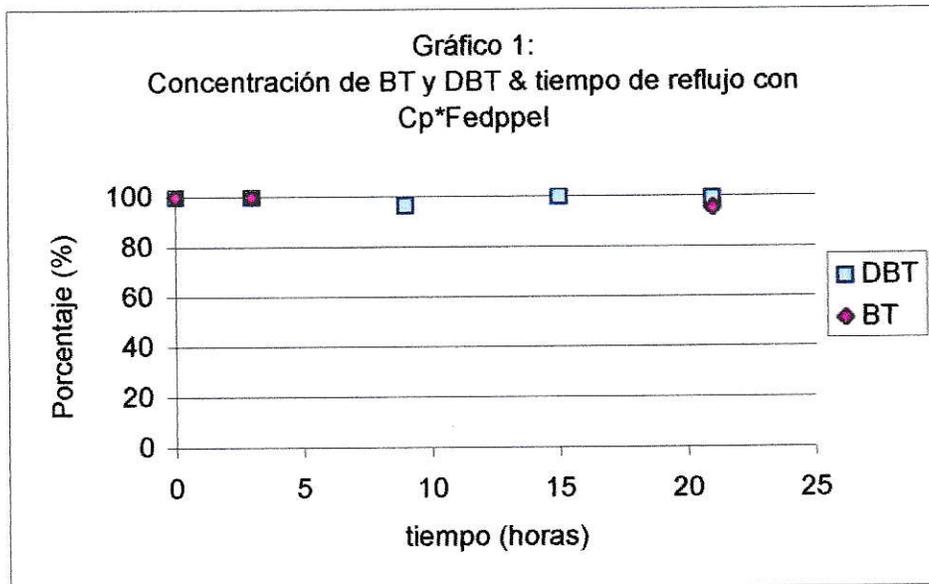
Los datos cromatográficos de la repetición de la reacción anterior de desactivación de DBT usando $Cp^*Ru(dppe)Cl$, en condiciones diluidas 1:10, tanto para el complejo, como para DBT, se muestran en la Tabla 14. Se observa una menor disminución de la señal bajo estas condiciones, lo que indicaría que el complejo presenta una concentración crítica superior sobre la cual puede actuar más eficientemente, o bien DBT en condiciones de mayor dilución presentaría una mayor resistencia a la desactivación.

Tabla 14: Análisis GC-MS a distintos tiempos de reflujo de DBT (dilución 1:10) usando el precursor $Cp^*Ru(dppe)Cl$

Reacción con $Cp^*Ru(dppe)Cl$				
(tR= 8,98 min)				
t (hr)	Abundancia	C (mg/ L)	C Extracto (mg/ L)	%BT
0	3729376	1,26	25,17	100
10	3371706	1,19	23,77	95
18	3281750	1,17	23,43	93
32	2697859	1,06	21,23	85
48	2566255	1,04	20,73	83

Por último se observa en los siguientes gráficos, la disminución del porcentaje presente de BT o DBT en función del tiempo de reflujo, usando distintos complejos de Ru y Fe.

En el gráfico 1 (datos en Tabla 11) no se aprecia prácticamente una disminución de la concentración de BT y DBT, usando el complejo Cp*FedppeI. En cambio, en los gráficos 2 y 3 (datos en tablas 12 y 13) se muestra claramente una mayor disminución al usar los complejos de Ru, la que no es tan efectiva con la dilución del extracto de DBT y Cp*RudppeCl, previa al tiempo de reflujo (Gráfico 4, datos en tabla 14).



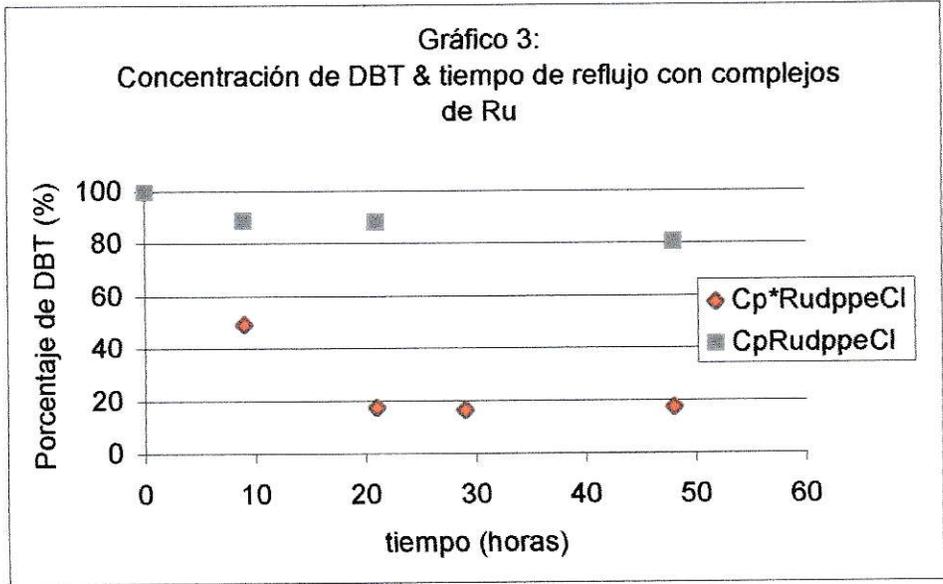
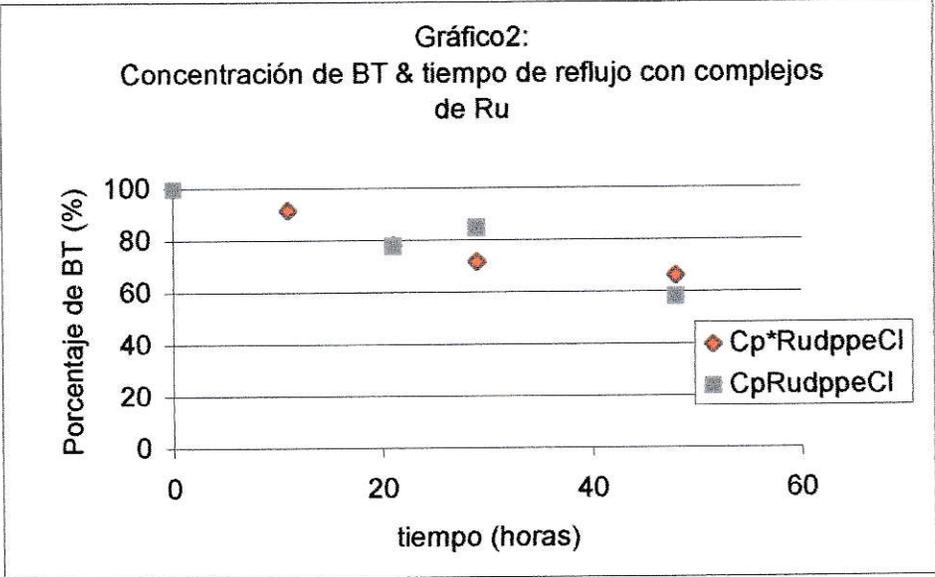
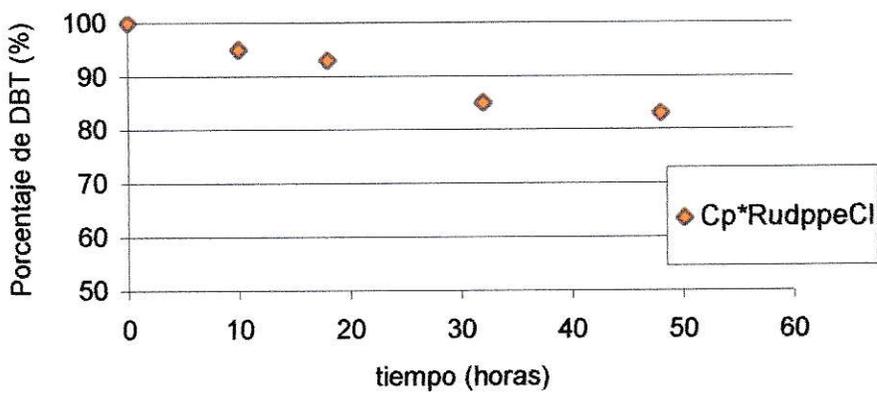


Gráfico 4
Porcentaje de DBT & tiempo de reflujo con Cp*RudppeCl
(dilución 1:10)



IV. Conclusiones

Se observa en general que para los ensayos de reacción a reflujo de los Tiofenos BT y DBT, el análisis de GC-MS indica una disminución de la señal cromatográfica mayor cuando se emplean los precursores con Ru, luego de 48 h. de reacción (gráficos 2 y 3). Esta disminución es más acentuada en la reacción del precursor $Cp^*Ru(dpppe)Cl$ para la desactivación de DBT (gráfico 3). Esta reacción se repitió en una dilución 1:10, no lográndose la misma efectividad en la reducción de la señal cromatográfica de DBT (gráfico 4).

Se realizó una caracterización de productos luego de una hora de reflujo usando los complejos precursores de Ru (Tablas 7 y 8), encontrándose señales características de la formación de complejos en los que BT y DBT coordinan como ligante neutro al centro metálico.

Con respecto a la influencia del medio de reacción, se produjo un cambio mucho más significativo en los espectros IR de los complejos con Fe con el uso del agente ácido HPF_6 que con el agente alcalino $NaOCH_3$ (Figura 20).

Lo anterior, en una etapa preliminar se observó cualitativamente y mediante el empleo de test de identificación. En un medio ácido se identificó el desprendimiento de gases de SO_2 y la formación de tioles. Estos mismos test se emplearon en un medio alcalino no observándose la formación de estos productos.

Luego se realizó un análisis cromatográfico (Tabla 11) de la reacción en medio ácido del complejo precursor $Cp^*Fe(dpppe)Cl$ con BT, encontrándose una significativa reducción de la señal de BT, a temperatura ambiente, al cabo de 3 días de agitación.

Los compuestos de Ru resultaron ser mejores precursores a la desactivación de Tiofenos que sus análogos compuestos de Fe. Además la desactivación de DBT resultó más satisfactoria al usar el complejo $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}$, en vez de $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{Cl}$. Esto se puede explicar por la mayor riqueza electrónica aportada al sistema por los grupos metilos de Cp^* , en comparación a Cp.

Por otra parte, el compuesto $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{I}$ no resultó ser eficiente en la desactivación de los Tiofenos estudiados.

En general la densidad electrónica en los complejos $\pi(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{P}_1, \text{P}_2)\text{X}$. $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; M: Fe, Ru; P_1, P_2 : dppe; PPh_3 parece no influir decisivamente en la activación de BT y DBT.

Con respecto al estudio del medio de reacción más favorable para la desactivación de los Tiofenos, se encontró que bajo un medio ácido se asegura una mayor eficiencia en la desactivación, a través de una hidrólisis ácida.

Por último, se observa que la reacción de descomposición de los Tiofenos estudiados se hacen efectivas a un tiempo de reacción considerable, del orden de los días. Condiciones experimentales más extremas, como un aumento en la presión y la temperatura, informados en la literatura, han tenido muy buenos resultados en un más corto tiempo (un estudio en condiciones básicas bajo fluido subcrítico ha sido recientemente publicado). La ventaja que posee la forma de desactivación estudiada en este trabajo es su bajo costo y su posibilidad de realizar las reacciones en condiciones normales de presión.

El presente trabajo sólo propone un posible método de desactivación de Tiofenos, un diseño experimental sujeto a un mejoramiento o a merced de un mejor método de desactivación de compuestos azufrados del petróleo. Es sólo una etapa de desarrollo del trabajo científico apuntado a la descontaminación del petróleo de los compuestos azufrados más difíciles de degradar, los Tiofenos.

V. Bibliografía

1. Arévalo A. 1999. *Organometallics*. **18**: 1680-1685
2. Jones W.D. & Chin R. 1999. *Organometallics*. **18**: 1786-1790
3. Reynolds M.A. & Guzei A. 1999. *Organometallics*. **18**: 4075-4081
4. Bianchini C. & Meli A. 1998. *Organometallics*. **17**: 2636-2645
5. Angelici R. J. 1988. *Accounts of Chemical Research*. **21**: 387
6. Wiegand B. C. & Friend C.M. 1992. *Chemical Reviews*. **92**: 491
7. Friend C.M. 1988. *Accounts of Chemical Research*. **21**: 394-400
8. Rauchfuss Thomas B. 1991. *Progress in Inorganic Chemistry*. **39**: 259
9. Angelici R. J. 1990. *Coordination Chemistry Reviews*. **105**: 61-76
10. Moon-Gun Ch. 1992. *Organometallics*. **11**: 3328-3334
11. Jiabi Ch. & Lee M. D. 1990. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 199-204
12. Palmer S. & Harris S. 2000 *Organometallics*, **19**, 2114
13. Díaz C. & Leal C. 1996. *Polyhedron*. **15**: 2825.
14. Paul F. & Lapinte. 1998. *Coord. Chem. Rev.* **431**: 178-180
15. Vicic D. A. 1997. *Organometallics*. **16**: 1912

16. Li H. & Carpenter G. B. 2000. *Organometallics*. **19**: 1823-1825
17. Jones W. D. & Dong L. 1991. *J. Am. Chem. Soc.* **113**: 559
18. Díaz C. 1997. *Polyhedron*. **16**: 999.
19. Díaz C. y col, 1996. *J. Organomet. Chem.* **516**:59
20. Weininger & Stermitz M. 1984. *Organic Chemistry*. Academic Press
21. Luo S. & Rauchfuss T. B. 1992. *J. Am. Chem. Soc.* **114**: 8515-8520.
22. Skaugset A. E. & Rauchfuss T. B. 1992. *J. Am. Chem. Soc.* **114**: 8521-8526.
23. Mitchell P.C. 1981. *Catalysis (London)*, **4**: 175.
24. Lipsch, J. M. & Schuit, G. C. 1969. *J. Catal.* **15**: 179.
25. Kolboe, S. C. 1969. *J. Chem.* **47**: 352.
26. Kwart, H. y col. 1980. *Catal.* **61**: 128.
27. Díaz C., Cabezas N. y F. Mendizábal. 2002. *Bol. Soc. Chil. Quím.* **47**: 213-220.
28. Díaz C. y Latorre R. 1992. *Bol. Soc. Chil. Quím.* **37**: 211-217
29. Treichel P. M. 1984. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **14**: 383-400.
30. Oshima N. & Suzuki H. 1984. *Chemistry Letters*, 1161-1164.
31. Roger Ch. y col. 1991. *Organometallics*. **10**: 1045

Apéndice 1

Descripción de la estructura cristalina de $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$

La estructura corresponde a un compuesto que cristaliza como un aducto de I_2 , $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}\cdot\text{I}_2$. Muestra la típica estructura “pseudooctaédrica” alrededor del átomo de hierro con parámetros de enlace normales (Figura A1). Un resumen de los valores de distancias de enlace y ángulos de enlace se muestra en la Tabla A1.

El compuesto cristaliza en forma de cristales tricíclicos y los parámetros de cristalización se muestran en la Tabla A2.

Una proyección tridimensional de la estructura muestra la formación de dímeros constituidos por unidades $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ unidas por puentes I-I (Figura A2).

Tabla A1

$\text{Fe (1) - I(1) = 2.58 \text{ \AA}}$	$\text{C(1) - Fe(1) - I(1) = 98 \text{ }^\circ(1)$
$\text{Fe (2) - I(2) = 2.60 \text{ \AA}}$	$\text{C(11) - Fe(2) - I(2) = 108^\circ}$
$\text{I (3) - I(4) = 2.764 \text{ \AA}}$	$\text{Fe(1) - C(1) - O(1) = 157^\circ}$
$\text{Fe (1) - C(1) = 2.12 \text{ \AA}}$	$\text{Fe(2) - C(11) - O(11) = 166^\circ}$
$\text{C(1) - O(1) = 1.8 \text{ \AA}}$	

Tabla A2

Fórmula Empírica	$C_{12}H_{15}FeO_2$
Peso Molecular	374
Sistema Cristalino	Tricíclico, P1
Constantes de Red	
a, °A	7.726 (2)
b, °A	8.201 (2)
c, °A	13.764 (3)
α	79.69 (2)
β	85.50 (2)
χ	67.16 (2)
Z	2
Número de reflexiones recolectadas	3029
R1	0.0857
WR2	0.1477

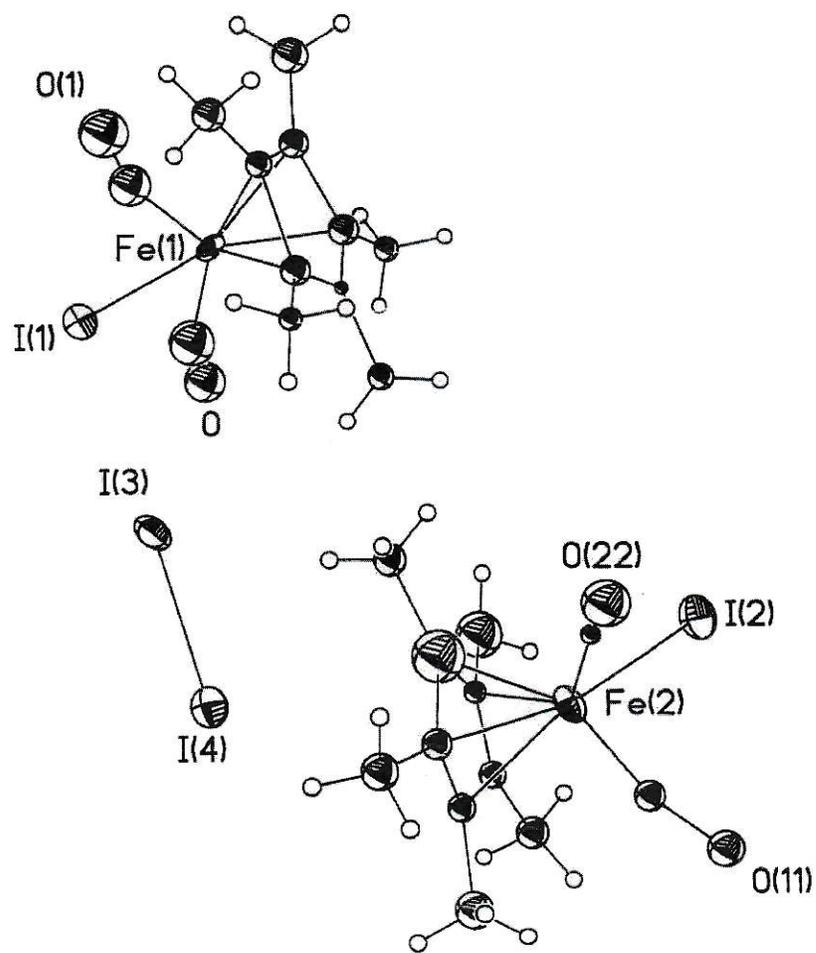


Figura A1: Estructura cristalina del aducto $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}\cdot\text{I}_2$

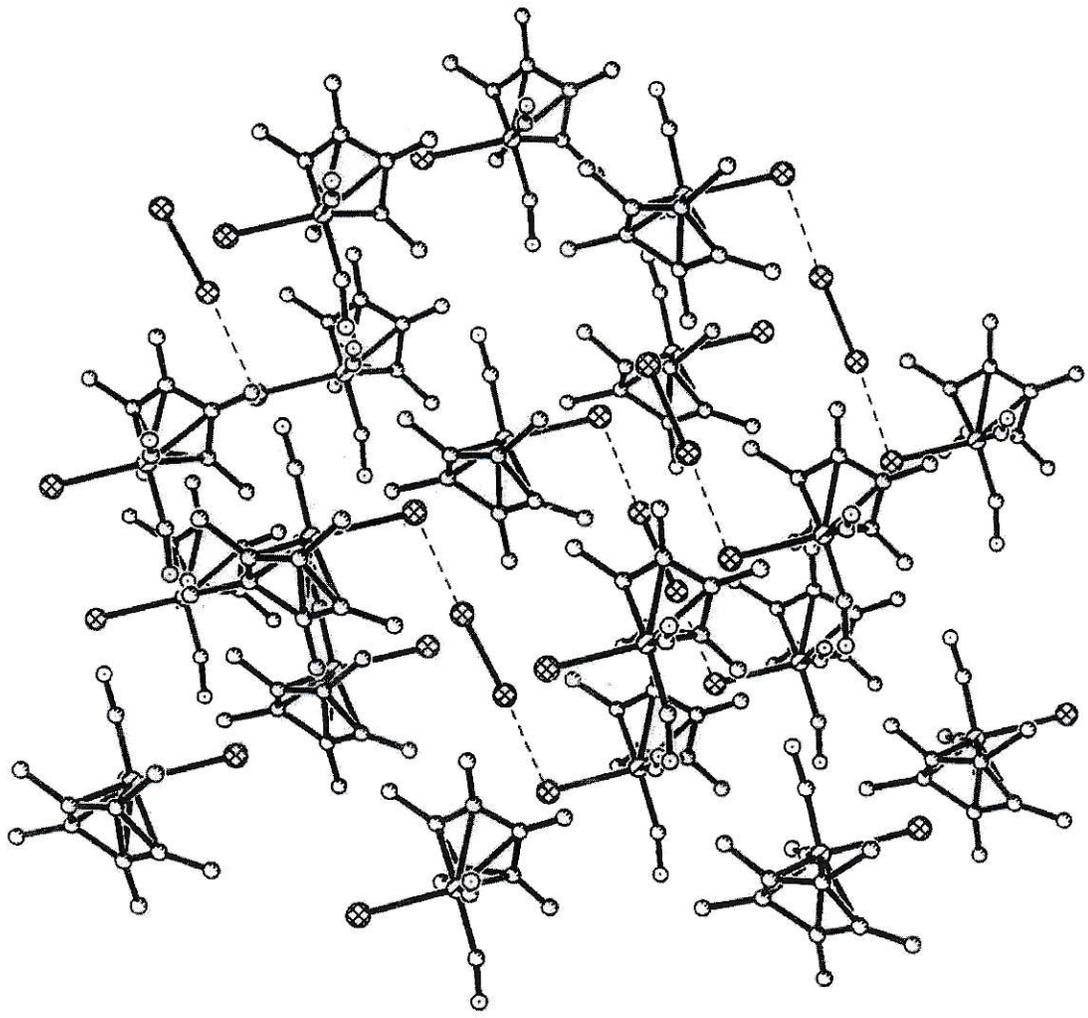


Figura A2: Red cristalina del aducto $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$

Apéndice 2

Análisis elemental de algunos compuestos sintetizados de interés

A continuación se da a conocer el resultado de los análisis elemental de C, H y S de algunos compuestos sintetizados:

Compuesto	%C	%C	%H	%H	%S	%S
	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp
[Cp*FedppeT]PF ₆	58,65	57,06	5,25	5,24	3,91	0,15
[Cp*FedppeBT] PF ₆	60,80	57,71	5,18	5,64	3,68	0,36
[Cp*FedppeDBT]PF ₆	62,71	62,64	5,12	5,21	3,48	4,36
[CpRudppeBT]PF ₆	48,36	64,19	4,15	5,43	3,79	1,82
[CpRudppeDBT]PF ₆	57,73	58,03	4,14	4,58	3,58	4,01
[Cp*RudppeBT]PF ₆	57,79	59,65	4,93	5,14	3,50	1,03
[Cp*RudppeDBT]PF ₆	59,77	63,66	4,88	4,82	3,32	4,70

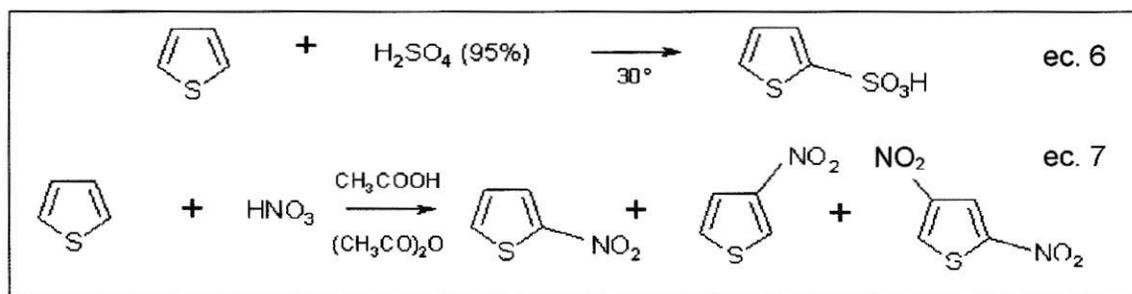
En general se observa una buena correlación entre los valores experimentales y los calculados.

Fe de Erratas

Página 3

Debe decir: ...Benzotiofeno (BT) y Dibenzotiofeno (DBT) son especialmente comunes en las fracciones más pesadas del petróleo.

Página 6



Página 41

...Figura 17: Espectros $^{31}\text{PRMN}$ de los complejos $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$. M= Fe (a), Ru (b)

Página 42

...Figura 18: Espectros $^{31}\text{PRMN}$ de los complejos $[\text{CpM}(\text{dppe})\text{BT}]\text{PF}_6$ (M= Fe o Ru)