

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES DE TIOTUNGSTATOS DE n-METILENDIAMONIO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE LICENCIATURA EN QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

ISAAC VELAZQUEZ HERNANDEZ

DIRECTORES DE TESIS
DR. JUAN CRUZ REYES
DR. RAÚL ROMERO RIVERA

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA

SEPTIEMBRE 2014

HOJA VERDE

RESUMEN

En este trabajo, se sintetiza una familia de precursores de tiotungstos de n-metilendiamonio, utilizando una versión modificada del método de solución acuosa desarrollado por Coucouvanis et al [67]. Se explora la influencia del carbón, proporcionado por el grupo metileno (-CH₂-)_n en donde n = 2, 4, 6, 8 y 10. Estos compuestos se comparan con el precursor tiotungstato de amonio, (NH₄)₂WS₄.

Dos nuevos precursores (tiotungstato de octametilendiamonio, OcDaTT y tiotungstato de decametilendiamonio, DeDaTT) son sintetizados en esta tesis. Los compuestos preparados fueron caracterizados por técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectrometría de masas por inserción directa y espectroscopia de ultra violeta visible.

Los resultados de espectroscopia infrarroja muestran la presencia de las bandas de absorción características de los enlaces azufre-tungsteno (460 cm⁻¹), la cual tiene un desplazamiento por la influencia del grupo metileno (443 cm⁻¹); asimismo se observa las bandas características del enlace nitrógeno-hidrogeno (1460 y 3400 cm⁻¹), característico del grupo amonio.

La espectroscopia de ultravioleta-visible permitió determinar las transiciones electrónicas de los precursores (244, 288 y 393 nm), corroborando la presencia del grupo tetraédrico (WS₄⁻²).

La espectrometría de masas corrobora la estructura de los precursores, los espectros de masas muestran que el tiotungstato de amonio se ioniza produciendo un catión-radical con una m/z de 348, el cual corresponde al peso molecular de este compuesto, para los tiotungstos de n-metilendiamonio EtDaTT, BuDaTT, HeDaTT, OcDaTT y DeDaTT, se observa que en la ionización inicial de estos precursores se producen los iones moleculares con m/z 374, 402, 430, 458 y 486, respectivamente, finalmente la fragmentación conduce a la formación del catión radical de amoníaco [NH₃]^{+*} con m/z 17, que corresponde con el pico base observado para el TTA y en cada una de las diaminas (como catión radical) ocurre una fragmentación alfa (α), produciéndose el ión con m/z 30 (pico base).

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por concederme el privilegio de la vida.

A los Drs. Juan Cruz Reyes, Raúl Romero Rivera y José Mario Del Valle Granados

Por su gran influencia en mi desarrollo académico y profesional, lecciones, consejos para formarme como una persona de bien. También agradezco su gran disponibilidad, consejos y sugerencias propiciados en la realización de mi tesis.

A los Drs J. Cruz-Reyes y M. Del Valle agradezco el apoyo económico de la UABC (13° y 14° Convocatoria Interna de Apoyo a Proyectos de Investigación) y por brindarme esa oportunidad de adentrarme al mundo de la investigación de la cual apenas di el primer paso.

Al Dr. José Ernesto Vélez

Por su valiosa ayuda en la caracterización por espectrometría de masas así como sus consejos para la realización de esta tesis.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez

Por su ayuda y contribución directa e indirectamente para culminar este trabajo.

A los Drs. Trino Armando Zepeda Partida y Jorge Noé Díaz de León Hernández

Por el la valiosa ayuda que brindaron durante la estancia en el laboratorio de hidrocarburos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM.

A Luis López Sosa y Masurania Bello Torres

Por su gran ayuda, dedicación y trabajo en conjunto en el laboratorio durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis. Y lo más importante agradezco que me hayan dado la oportunidad de ser su amigo, tanto que los considero parte de mi familia.

RECONOCIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

A mis profesores que me impartieron clases durante todos los semestres dedicando sus tiempos y esfuerzos para transmitir sus conocimientos.

A todos mis amigos y compañeros del laboratorio de catálisis heterogénea por toda su ayuda y apoyo. Yesenia, Andrea, Lilian y Víctor siempre estaré agradecido.

Este trabajo que fue realizado con mucho esfuerzo se lo dedico a mis padres que tanto amo, a mi madre Luz María Hernández por todo su apoyo incondicional y por nunca perder la Fe en mí, a mi Padre Ventura Rodríguez por su valioso ejemplo y su apoyo, a mi hermana Mónica por motivarme siempre y a mi sobrino Víctor Manuel que siempre me motivo con una sonrisa para seguir adelante.

ÍNDICE

	Página
I. GENERALIDADES.....	1
I.1. Aspectos generales del petróleo	1
I.2. Composición química del petróleo	1
I.3. Compuestos organoazufrados en el petróleo	2
I.5. Separación del petróleo en sus fracciones	3
I.6. Procesos catalíticos del petróleo.....	4
I.7. Los catalizadores	5
II. ANTECEDENTES DE LA CATÁLISIS.....	7
II.1. Primeros trabajos en el campo de la catálisis.....	7
II.2. El estado estable en los sulfuros de metales de transición binarios	8
II.3 Primeras correlaciones con la actividad catalítica.....	10
II.4 El principio de Sabatier aplicado a los sulfuros de los metales de transición	11
II.5. Fases catalíticamente estables del catalizador en base al MoS_2	12
II.6. Los tiometalatos en el ámbito biológico	13
II.8. Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición (convencionales).....	14
II.9. Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición alternos	14
II.9.1. Síntesis sonoquímica de nanopartículas.....	14
II.9.2. Síntesis de nanopartículas por el método hidrotérmico	15
II.10. Síntesis de precursores de tiometalatos de tetraalquilamonio	16
II.12. Método de síntesis de tiomolibdatos de tetraalquilamonio	18
II.13. Síntesis y caracterización de tiometalatos de hexametildiamonio como precursores de catalizadores de MoS_2 y WS_2	19
II.14. Objetivos generales	21
II.15. Objetivos específicos.....	21
II.16. Hipótesis.....	22

III. PARTE EXPERIMENTAL	23
III.1. Reactivos.....	23
III.2. Síntesis de precursores	23
III.2.1. Síntesis del tiotungstato de amonio (TTA)	24
III.2.2. Síntesis de los tiotungstatos de n-metilendiamonio	25
III.2.2.1. Síntesis del tiotungstato de etilendiamonio.....	27
III.2.2.2. Síntesis del tiotungstato de tetrametilendiamonio	27
III.2.2.3. Síntesis del tiotungstato de hexametilendiamonio.....	28
III.2.2.4. Síntesis del tiotungstato de octametilendiamonio.....	29
III.2.2.5. Síntesis del tiotungstato de decametilendiamonio	30
III.3. Caracterización física de los materiales	30
III.3.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	30
III.3.2. Espectroscopia de UV-visible.....	31
III.3.3. Espectrometría de masas E-MS por inserción directa.	31
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
IV.1. Evaluación del método de síntesis de los tiotungstatos de n-metiléndiamonio.....	32
IV.2. Caracterización del TTA y de los precursores de tiotungstatos de n-metilendiamonio .	32
IV.2.1. Espectroscopia de UV-Vis.....	32
IV.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	33
IV.2.3. Espectrometría de masas EM por método de inserción directa.....	37
V. CONCLUSIONES	40
VI. REFERENCIAS	41
VII. ANEXOS.....	46
VII.1. Espectrometría de masas	46
VII.2. Espectroscopia en el infrarrojo de moléculas.....	48
VII.3. Espectroscopia de UV-visible	50

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Estructura química de los compuestos orgánicos azufrados que contiene el crudo.....	2
Figura 2. Ejemplo esquemático de una torre de destilación	4
Figura 3. Tendencias periódicas observadas por Pecoraro y Chianelli para la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno a 400 °C.	9
Figura 4. Fases catalíticamente estables, observadas por Pecoraro y Chianelli en la reacción de hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno a 400 °C	10
Figura 5. Variación del % de carácter “d” de Pauling con respecto a la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno a 400 °C.....	10
Figura 6. El calor de adsorción de azufre en metales con respecto al calor de formación de sulfuros.....	11
Figura 7. Sistema para la síntesis del tiotungstato.	24
Figura 8. Cristales característicos del tiotungstato de amonio.....	25
Figura 9. Sistema utilizado para la preparación de los precursores, 9a el sistema de calentamiento y 9b el sistema de baño de hielo.....	26
Figura 10. Precursor EtDaTT.....	27
Figura 11. Precursor BuDaTT	28
Figura 12. Precursor HeDaTT	29
Figura 13. Precursor OcDaTT	29
Figura 14. Precursor DeDaTT	30
Figura 15. Espectrómetro DR-5000.....	31
Figura 16. Espectrómetro de masas con inserción directa.....	31
Figura 17. Espectro FT-IR para el tiotungstato de amonio.....	34
Figura 18. Comparación de los espectros de FT-IR para la familia de tiotungstatos de n-metiléndiamonio.	35
Figura 19. Espectro FT-IR del tiotungstato de octametiléndiamonio con respecto a la 1,8-octametilendiamina.....	36

Figura 20. Espectro FT-IR del tiotungstato de decametilendiamonio con respecto a la 1, 10-decetilendiamina.	36
Figura 21. Patrón de fragmentación propuesto para la sal precursora $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$	37
Figura 22. Patrón general de fragmentación de masas propuesto para la serie de tiotungstatos de n-metilendiamonio.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I. Composición elemental de los petróleos mexicanos.....	3
Tabla II. Reactivos empleados.....	23
Tabla III. Lista de precursores.....	24
Tabla IV. Rendimiento de las reacciones.	32
Tabla V. Transiciones electrónicas de los precursores de tungsteno.....	33
Tabla VI. Señales de absorción en el IR para los precursores de tiotungstatos de n-metiléndiamonio.	34
Tabla VII. Fragmentos moleculares más relevantes de los espectros de masas de los tiotungstatos de n-metilendiamonio.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
API	American Petroleum Institute
Å	Angstrom
BuDa	1,4-Butilendiamina
BuDaTT	Tiotungstato de butilendiamonio
Cm	Centímetros
DBT	Dibenzotiofeno
DeDa	1,10- Decametilendiamina
DeDaTT	Tiotungstato de decametilendiamonio
Ec.	Ecuación
EtDa	Etilendiamina
EtDaTT	Tiotungstato de etilendiamonio
g	Gramos
h	Horas
H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HeDa	1,6- Hexametilendiamina
HeDaTM	Tiomolibdato de hexametilendiamonio
HeDaTT	Tiotungstato de hexametilendiamonio
HID	Hidrogenación
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura Aplicada
KBr	Bromuro de potasio
Kcal	Kilocalorías

Kg/cm ³	Kilogramo por centímetro cúbico
KHz	Kilohertzio
KPa	Kilo Pascal
m	Metro
m/e	Masa/electrón
mg	Miligramos
MHz	Megahertzio
mL	Mililitros
mmol	Milimol
MnS	Sulfuro de manganeso
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
nm	Nanómetros
°C	Grados centígrados
OcDa	1,8- Octametilendiamina
OcDaTT	Tiotungstato de octametilendiamonio
Psi	Libras por pulgada cuadrada
Psig	Presión (libras por pulgada cuadrada) manométrica
RuS ₂	Sulfuro de rutenio
RuS ₂	Sulfuro de rutenio
seg	Segundos
TeS ₂	Sulfuro de telurio
TF-IR	Espectroscopia infrarroja – transformada de Fourier
TM/S	Metal de transición/Azufre
TMA	Tiomolibdato de amonio
TMS	Sulfuros de metales de transición
TTA	Tiotungstato de amonio
UV-vis	Ultravioleta-visible
WS ₂	Sulfuro de tungsteno
λ_{\max}	Longitud de onda máxima

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

I. GENERALIDADES

I.1. Aspectos generales del petróleo

El petróleo fue conocido y usado por la humanidad desde las más antiguas culturas y civilizaciones, como lo han demostrado numerosas referencias en documentos históricos. El petróleo (del griego: πετρέλαιον, "aceite de roca") es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos. Es considerado la mayor fuente de energía no renovable usada por el hombre y como materia prima de infinidad de productos; razón por la cual su uso se ha extendido considerablemente desde el primer pozo petrolero excavado por Edwin Laurentine Drake en agosto de 1859, en Estados Unidos, logrando extraer petróleo de una profundidad de 21 metros.

I.2. Composición química del petróleo

Los hidrocarburos se constituyen, de grosso modo, por átomos de carbono e hidrógeno. Con proporciones muy variables de un rango de 83% a 87% de carbono y 11 a 16% de hidrógeno. Otro de los componentes es el azufre, que puede alcanzar hasta 4% o más. Los hidrocarburos se dividen en tres grandes familias siendo estas:

- a) Hidrocarburos saturados, también llamados alcanos o parafinas (del latín *parum affinis*, que significa poca afinidad).
- b) Hidrocarburos no saturados (alquenos, nafteno-aromáticos y aromáticos).
- c) Resinas y asfáltenos.

Uno de los criterios para clasificar al petróleo crudo es de acuerdo a su densidad, la cual es una clasificación de su calidad, estos pueden ser ligeros o pesados. Esta densidad se mide con relación al agua, a la cual se ha asignado el 10 como valor de referencia y los valores numéricos

se identifican como grados API (iniciales de American Petroleum Institute). Basados en estos criterios, los crudos “pesados” se encuentran entre 22 y 10° API, los “medios” entre 22 y 29° API y los crudos “ligeros” son más de 29° API.

I.3. Compuestos organoazufrados en el petróleo

De acuerdo con su contenido de azufre, los petróleos crudos se pueden diferenciar en “amargos” y “dulces”. Son amargos cuando su contenido de azufre es mayor al 1.5% y son dulces cuando tienen menos del 0.5% de ese elemento. En el petróleo crudo han sido identificados más de 250 compuestos orgánicos con azufre; entre ellos están los sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofénicos. Estos últimos son moléculas cíclicas insaturadas que van desde las más simples como los tiofenos a unos más complejos como el dibenzotiofeno (DBT), que predominan en las fracciones pesadas (**Figura 1**).

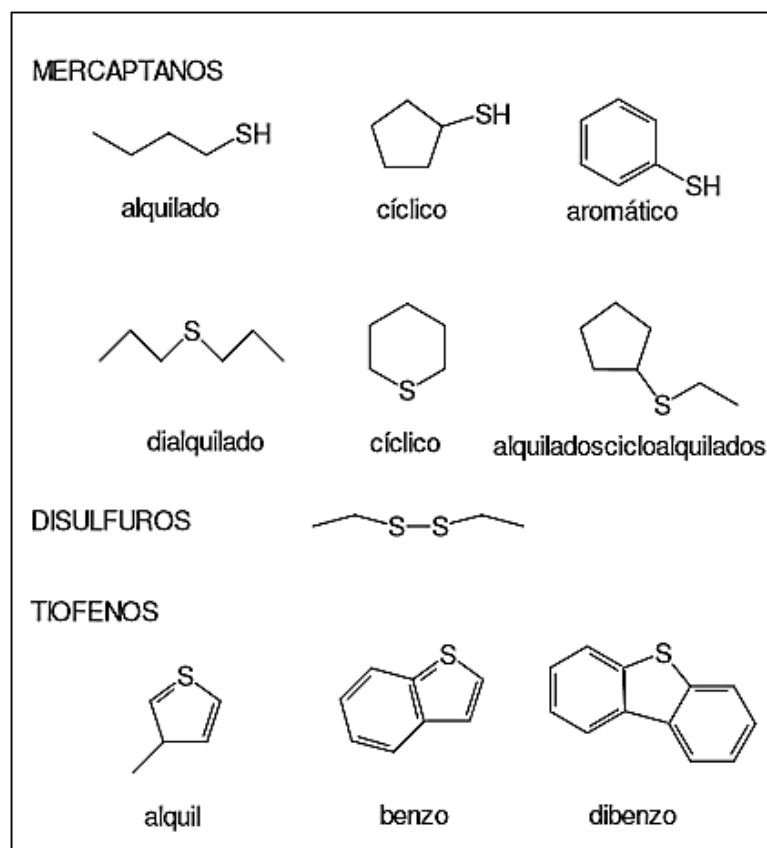


Figura 1. Estructura química de los compuestos orgánicos azufrados que contiene el crudo [1].

Se ha observado que conforme aumenta la complejidad de estos compuestos es más difícil la remoción del azufre de ellos. En la **Tabla I** se muestra que el azufre es el heteroátomo dominante en el petróleo.

Tabla I. Composición elemental de los petróleos mexicanos. [2].

Análisis elemental	Maya	Istmo	Olmeca
Carbón	83.96 %	85.4 %	85.91 %
Hidrógeno	11.8 %	12.68 %	12.8 %
Oxígeno	0.35 %	0.33 %	0.23 %
Nitrógeno	0.32 %	0.14 %	0.07 %
Azufre	3.57 %	1.45 %	0.99 %
Níquel	53.4 ppm	10.2 ppm	1.6 ppm
Vanadio	298.1 ppm	52.7 ppm	8 ppm

En México se obtienen tres variedades de crudo:

- a) Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- b) Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- c) Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

I.4. Separación del petróleo en sus fracciones

En las refinerías petroleras, las separaciones se efectúan en las torres de fraccionamiento o de destilación primaria (**Figura 2**). Para ello, primeramente se calienta el crudo a una temperatura de 400 °C para que entre vaporizado a la torre de destilación. Aquí los vapores suben a través de pisos o compartimentos que impiden el paso de los líquidos de un nivel a otro. Al ascender por los pisos los vapores se van enfriando. En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo.

La fracción volátil se separa como sigue, en orden decreciente de punto de ebullición:

- 1) Hidrocarburos gaseosos (metano o butano) a los 100 °C.

- 2) Gasolina ligera a los 100 °C.
- 3) Gasolina pesada o nafta a los 100 °C.
- 4) Kerosina a los 174 a 288 °C.
- 5) Gasóleo ligero a los 200 °C.
- 6) Gasóleo pesado a los 300 °C.

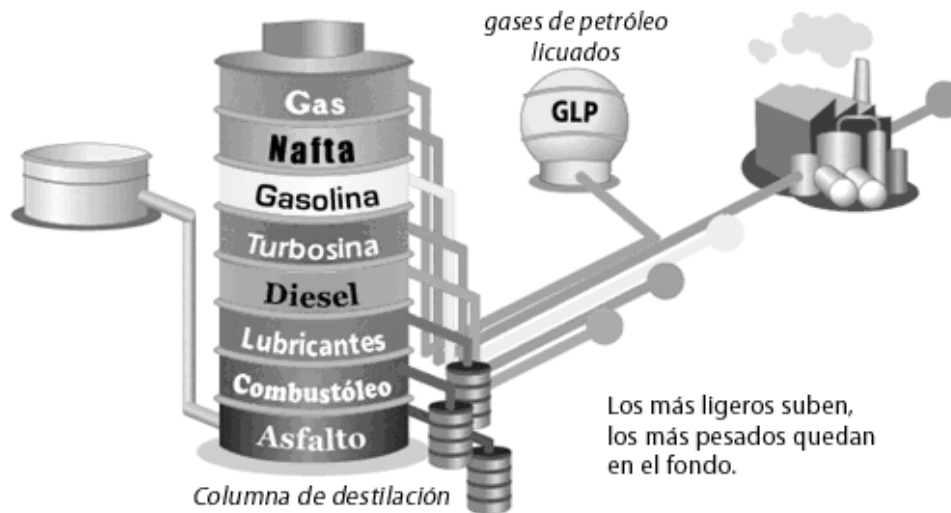


Figura 2. Ejemplo esquemático de una torre de destilación [3]

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son catalíticos (90%).

I.5. Procesos catalíticos del petróleo

El objetivo de estos procesos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado. Uno de los procesos más importantes son los *hidrotratamientos*, los cuales tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo. Estos tratamientos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador" utilizado en otros procesos de refinación, se

aumenta la calidad de los productos y se evita la contaminación atmosférica. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en alúmina.

I.6. Los catalizadores

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha definido un catalizador como "una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de energía de Gibbs estándar global en la reacción" [4]. El proceso químico de aumentar la velocidad de reacción se llama *catálisis*, y el catalizador es tanto un reactivo y un producto de la reacción, es decir, el catalizador se restablece después de cada acto catalítico. Además, el catalizador no influye en la composición de equilibrio termodinámico después del cese de la reacción.

El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la *cinética química*, la cual se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. Las principales características que distinguen a un catalizador son:

- a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^{\circ} > 0$), de la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.
- b) Para una reacción en equilibrio, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio. Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa.
- c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

- d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

Clasificación: De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

- a) *Catálisis homogénea:* Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.
- b) *Catálisis heterogénea:* El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida.
- c) *Catálisis enzimática:* Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES DE LA
CATÁLISIS

II. ANTECEDENTES DE LA CATÁLISIS

II.1. Primeros trabajos en el campo de la catálisis

La catálisis es un campo que abarca varias disciplinas, la cual tiene sus orígenes con Paul Sabatier, científico, que se hizo acreedor al premio Nobel de química en 1912. Es considerado por muchos como el fundador de la catálisis [5], ya que logra establecer los fundamentos que rigen el comportamiento de un catalizador, que se mantienen vigentes hasta el día de hoy. Este principio se conoce como el nombre de *Principio de Sabatier*, el cual establece que la mejor propiedad catalítica se tiene cuando se alcanza una cobertura superficial óptima de los reactantes, esto es, cuando la fuerza del enlace entre el catalizador metálico y el reactante tiene un valor óptimo, conduciendo a la obtención del valor más alto en la velocidad de reacción. A fin de alcanzar esta velocidad máxima es necesario que la fuerza de enlace metal-catalizador sea *adecuada*, esto es, ni demasiado fuerte (impidiendo la desorción de los productos), ni demasiado débil (evitando la adsorción de la molécula reactante); este comportamiento es plasmado en una gráfica en forma de volcán [6]. Es interesante señalar que el desarrollo y la aplicación de este principio, se efectuó sin las técnicas modernas de caracterización, por lo que fue un logro extraordinario la propuesta del mismo, tan es así, que se le otorgó el premio Nobel.

Este principio, tuvo una notable influencia en la industria, ya que indujo, a que estas hicieran cambios importantes, impactando nuestro estilo de vida moderno. En ese tiempo Sabatier hizo avances de índole práctico en la reacción catalítica de hidrogenación del níquel, identifico venenos catalíticos e introdujo soportes catalíticos.

Estos descubrimientos condujeron a mejoras de tipo industrial en la producción de la margarina, el petróleo y en la industria del metanol. Además de estos logros, la consecuente aplicación de este principio, condujo a mejoras en la industria del siglo XIX y en consecuencia en el estilo de vida, como fue el uso de hidrocarburos en el transporte.

Otro premio Nobel fue otorgado por la investigación en la hidrogenación del carbón y del petróleo pesado usando hidrogeno molecular en 1913, este le fue entregado a Bergius [7]. Este

descubrimiento revoluciono la industria química y preparo el camino para la introducción de vehículos de guerra que domino la primera mitad del siglo XX. Por lo tanto se inició una carrera para convertir carbón y petróleo pesado en combustibles útiles y químicos, mediante la aplicación de fundamentos de la catálisis.

La síntesis del amoniaco fue uno de los logros que genero confianza, esto debido, a la importancia tecnológica y económica, induciendo investigaciones en distintas áreas. Así, rápidamente se descubre que los metales de transición eran convertidos en materiales catalíticos, denominados, TMS (sulfuros de metales de transición) cuando estaban en contacto con el carbón rico en azufre y el petróleo pesado. Esto marco el inicio de la investigación de los TMS. En este periodo más de 6000 catalizadores fueron probados por IGF (I.G. Fatbenindustrie A. G) y BASF (Badische Anilin u Sodafabrik). De manera particular, fue importante el trabajo desarrollado por Pier, M [8], el cual es considerado el pionero, impulsando a que los TMS (MoS_2 y WS_2) sean la base de los catalizadores modernos, promovidos por Co y Ni, así como de los catalizadores soportados en alúmina.

Los trabajos de los TMS –hasta 1973- son mostrados de manera cuidadosa y plasmados en el libro clásico dedicado a los hidrotratamientos, “*Sulphide Catalysts Their Properties and Applications*” escrito por Weisser y Landa [9]. Después de este libro (1973) aspectos fundamentales del conocimiento de los TMS han sido mostrados en varios artículos [10-14]. Estas referencias son esenciales en el conocimiento de los TMS. A fin de tener un conocimiento fundamental de los materiales catalíticos TMS, estos deben ser estudiados en su *estado catalíticamente estable*. Este aspecto ha sido frecuentemente ignorado, de forma que es necesario considerar estas condiciones a fin de que describan un comportamiento real.

II.2. El estado estable en los sulfuros de metales de transición binarios

Después del trabajo pionero de Sinfelt relacionado con la hidrogenólisis del etano [15], Chianelli et al. desarrolló un estudio relacionado de la posición del metal de los TMS en la tabla periódica y la actividad catalítica, teniendo como modelo de reacción la hidrodesulfuración, HDS, del dibenzotiofeno (DBT). En esta investigación los catalizadores fueron sintetizados por

el método de síntesis denominado precipitación no acuosa, de un haluro de metal de transición con sulfuro de litio [16]. Esta síntesis de catalizadores se desarrolló de manera sistemática acorde a la tabla periódica, generando muestras catalíticas con superficies en el intervalo de 40-90 m²/g. Se prepararon todos los catalizadores, con la excepción del TeS₂ el cual es radioactivo. A los catalizadores preparados en esta forma se les midió la actividad catalítica, usando como modelo de reacción, HDS, del dibenzotiofeno, DBT; teniendo a la decalina como disolvente, el experimento se llevó a cabo a la presión de 35 kPa (450 psi) de hidrogeno, en el intervalo de 300 a 400 °C [11]. Como producto de esta investigación se obtuvo una figura tipo “volcán” para la reacción de HDS del DBT a 400 °C (**Figura 3**). La prueba de actividad catalítica requirió de 4 a 8 h dependiendo del catalizador y de la temperatura de reacción. En algunos casos (Fe, Os, Ir) la estructura global –denominada bulto- de estos materiales catalíticos cambia durante el periodo de medición catalítica.

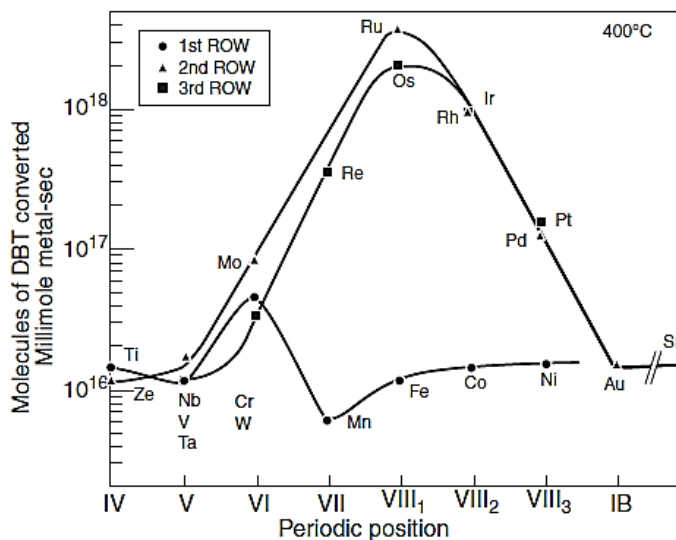


Figura 3. Tendencias periódicas observadas por Pecoraro y Chianelli [11] para la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno a 400 °C (actividad por milimol de metal).

Las fases cristalinas catalíticamente estabilizadas se muestran en la **Figura 4**. El Os cambia de una estructura inicial de capas, OsS₂, a una amorfa mixta de Os y S. De manera similar el Ir cambia de IrS₂ a una mezcla amorfa de Ir metálico y azufre, S. Los resultados periódicos descritos anteriormente, fueron confirmados posteriormente en varios estudios de HDS y otras reacciones.

3d	TiS ₂	V ₂ S ₂	Cr ₂ S ₂	MnS	FeS _x	Co ₉ S ₈	Ni ₂ S ₃
4d	ZrS ₂	NbS ₂	MoS ₂	TeS ₂	RuS ₂	Rh ₂ S ₃	PtS
5d	HfS ₂	TaS ₂	WS ₂	ReS ₂	OsS _x	IrS _x	PtS ₂

Figura 4. Fases catalíticamente estables, observadas por Pecoraro y Chianelli [11] en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a 400 ° C

Un comportamiento similar se observó en las reacciones de hidrogenación y HDN (hidrodesnitrogenación) [17-18]. Estos experimentos también se llevaron a cabo en fuentes reales, como es el gasóleo (heavy gas-oil), notándose semejante comportamiento [19].

II.3 Primeras correlaciones con la actividad catalítica

Debido a que la estructura y la estequiometría del catalizador estabilizado variaban significativamente, se investigaron factores generales para desarrollar correlaciones con la actividad catalítica. Era evidente que los electrones 4d y 5d juegan un papel preponderante en la optimización de la actividad catalítica. De forma que, no fue sorprendente que el % de carácter “d” de Pauling al ser graficado con respecto a la actividad catalítica genere una línea recta (Figura 5).

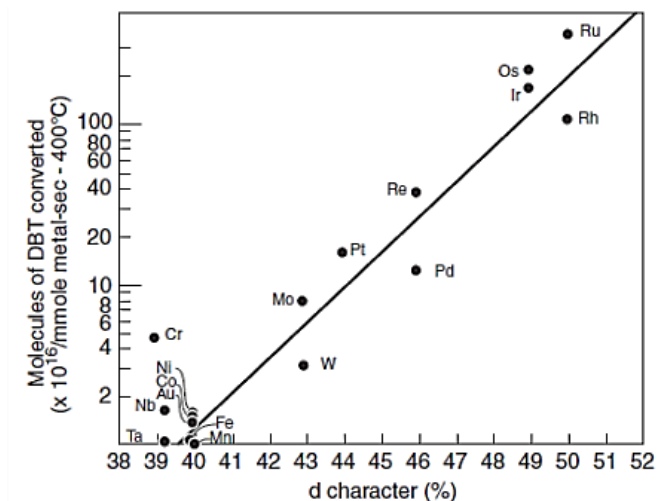


Figura 5. Variación del % de carácter “d” de Pauling con respecto a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 400 ° C

Este porcentaje representa la capacidad de los metales de transición para unirse -ellos mismos- covalentemente. Ru, Rh, Ir y Os tienen la capacidad máxima para hacer esto, siendo los catalizadores más activos en la HDS. La capacidad de los electrones 4d y 5d de los metales nobles a auto-enlazarse, refleja el alto grado de covalencia inherente en estos metales, siendo esta una propiedad fundamental de los materiales catalíticos heterogéneos activos. Esta característica de estos metales da lugar a las propiedades de la superficie para crear sitios catalíticos activos. Estos sitios interactúan con las moléculas que reaccionan y por lo tanto, la estructura electrónica masiva se correlaciona con la actividad catalítica [11].

II.4 El principio de Sabatier aplicado a los sulfuros de los metales de transición

La forma de la curva tipo volcán descrita anteriormente por Sabatier, condujo a la aplicación de este principio a los catalizadores, TMS. Bernard et al. [20] demostraron que existe un comportamiento lineal de la variación del calor de adsorción del azufre sobre los metales de transición con respecto al calor de formación de los TMS, (**Figura 6**). Este punto sugiere que el enlace entre las moléculas de azufre reactantes sobre la superficie será determinado por una propiedad que involucre al catalizador, como lo es el calor de formación de los TMS. La molécula que contiene el azufre se enlazara fuertemente a los TMS de la izquierda de la tabla periódica y débilmente con los TMS de la derecha. Los TMS que se encuentran a mitad de la tabla periódica se unen con la molécula que tiene el azufre con la fuerza de enlace adecuada, optima, facilitando la conversión de la especie catalítica en la reacción de HDS.

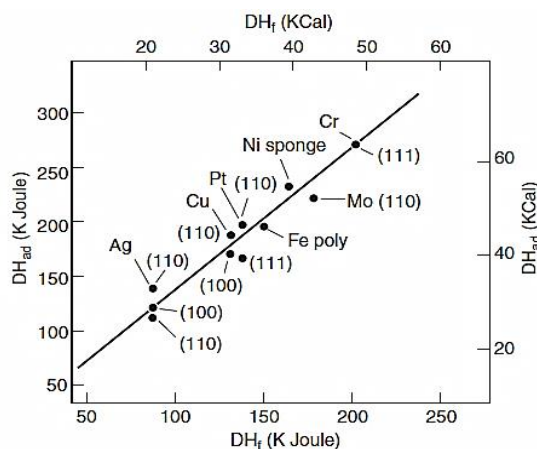


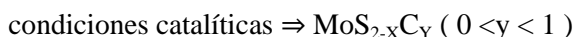
Figura 6. El calor de adsorción de azufre en metales con respecto al calor de formación de sulfuros.

Esta relación señala que los valores óptimos del calor de formación se encuentran en el intervalo de 29 a 55 Kcal/mol [21]. En ese entonces se pensó que la correlación era inadecuada por dos razones. La primera se conecta con la variable que es la fase catalíticamente estable y la segunda se relaciona con el hecho de que el ajuste solo era aproximado con respecto a los datos observados. Sin embargo, la correlación del calor de formación de los TMS con la HDS ha sido cuestionada. Por ejemplo, el MnS tiene un calor de formación de (51 Kcal/mol) muy cercano al del RuS₂ (49 Kcal/mol), cuya actividad catalítica en HDS es la mayor; mientras en el caso del MnS es la menos activa. Este resultado enfatiza la importancia de los electrones de los orbitales 4d y 5d en los catalizadores de HDS.

Se consideró que la propiedad *a doc* para obtener una correlación apropiada era la fuerza de enlace del TM/S la cual se debía relacionar con el calor de formación de los TMS; sin embargo en ese entonces fue difícil de obtener, tiempo después se encontró una relación entre TM/S y la actividad catalítica de HDS, mostrándose a los sulfuros de Ru, Rh, Os e Ir como los mejores [22].

II.5. Fases catalíticamente estables del catalizador en base al MoS₂

Un aspecto clave es hacer una distinción entre el *precursor del catalizador* y el *catalizador estabilizado*. El conocimiento de la naturaleza del catalizador estabilizado es esencial antes de intentar cálculos teóricos. El esquema simple que sigue indica que la química del "plano de borde" del MoS₂ cambia después de la sulfuración, así como después de la estabilización en el entorno catalítico.



Los valores de Y y X crecen a medida que el tamaño de partícula disminuye. Una cantidad considerable de información existe para los precursores sulfurados, pero mucho menos para el estado estabilizado del catalizador. Es de notable importancia catalítica los planos borde en el MoS₂, así, si uno se pregunta sobre los estados químicos de estos planos borde, la respuesta

depende de las condiciones en que se realizan las observaciones. Por ejemplo, Chang y Chan [23] detectaron la presencia de enlaces disulfuro -utilizando técnicas de IR y Raman- en el precursor sulfurado, MoS₂. Observaron que la fase del MoS₂ catalíticamente activa, es pobremente cristalina y presenta bandas estrechas a 385 y 470 cm⁻¹ en el infrarrojo (enlace Mo-S). No obstante después del tratamiento con H₂S aparecen amplias bandas en el intervalo de (250 a 550 cm⁻¹), 287, 335, 373, y 522 cm⁻¹ indican la presencia de bandas de polisulfuro. La intensidad de los picos de IR aumenta a medida en que el área del borde del MoS₂ aumenta. Esto llevo a una composición que puede ser descrito como MoS_{2-x}(SS)_{0.5y}.

La reactividad de los catalizadores en base al MoS₂ depende de los plano borde, desordenados, mismos que se relacionan con los reactivos en un entorno catalítico. Los planos borde son altamente activos, a diferencia de los planos basales que se consideran inertes. La actividad total depende del número de estos sitios presentes en el entorno catalítico estabilizado. Estudios corte básico demuestran que la selectividad de catalizadores MoS₂ es afectada por la altura del apilamiento de las capas atómicas (002) del MoS₂, según el modelo plano-borde propuesto por Daage y Chianelli [24]. En este modelo, los sitios "plano" son activos para las reacciones de hidrogenación y ruptura del enlace C-S mientras que los sitios borde son activos sólo para la ruptura de este enlace.

II.6. Los tiometalatos en el ámbito biológico

El tiomolibdato es un compuesto que ha sido usado, durante años, como un fármaco para tratar la enfermedad de Wilson [25-27], siendo esta enfermedad un trastorno hereditario en el cual hay demasiado cobre en los tejidos corporales. En la literatura científica, se muestra que algunos trabajos indican que los efectos del tiotungstato en el cobre son similares a los de tiomolibdato [28, 29], ambos compuestos forman un complejo con el cobre y la proteína albumina, este complejo se metaboliza por el hígado y se excreta en la bilis [30]. Es interesante señalar que mayoritariamente son los tiomolibdatos de amonio los que han sido aplicados en distintos estudios como son:

- a) Absorción de cobre y molibdeno en ratas [31].

b) Tratamiento de Hepatitis aguda en un animal modelo con la Enfermedad de Wilson [32].

II.7. Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición (convencionales)

La preparación de catalizadores de sulfuro de molibdeno o de tungsteno, con áreas de superficie en el orden de 5-50 m²/g se han logrado por varios métodos en los últimos 40 años, más notablemente por sulfuración de los óxidos de co-precipitados [33, 34], comaceración [35, 36], sulfuro de precipitación homogénea [37, 38], el método cerámico [39], y descomposición de tiosal impregnada [40].

II.8. Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición alternos

II.8.1. Síntesis sonoquímica de nanopartículas

La Sonoquímica es el área de investigación en el cual las moléculas se someten a una reacción química debido a la aplicación de la radiación de ultrasonidos de gran alcance (20 kHz - 10 MHz) [41]. El fenómeno físico responsable del proceso sonoquímica es la cavitación acústica.

En la literatura reciente se señala que nanomateriales pueden ser sintetizados utilizando radiación de ultrasonido. Los calcogenuros (S^{-2} , Se^{-2} , y Te^{-2}) son los materiales más comunes que se prepararon en el último año.

La síntesis de los sulfuros ha sido desarrolla usando distintos disolventes tales como etanol [42], agua [43], o etilendiamina [44]. Las fuentes de iones metálicos fueron los acetatos [45.], o cloruros [46]. Los precursores para el azufre eran azufre (elemental), tioacetamida, o tiourea.

II.8.2. Síntesis de nanopartículas por el método hidrotérmico

La síntesis hidrotérmica es una técnica que se encuentra en auge, en donde, un número importante de nuevos compuestos de la química del estado sólido se están preparando por este método. Un número considerable de estudios recientes informan de dicha síntesis. En ellos, ya sea el precursor que contiene azufre, como tiomolibdato, es llevado a la descomposición simple de manera hidrotérmica, generando el sulfuro correspondiente. En otra ruta, a partir de un óxido –denominado estado de óxido- se debe añadir algún agente de sulfuración (sulfuro de amonio, tiourea, azufre). Al igual que otros métodos, se pueden modificar diferentes parámetros de síntesis. A continuación se discutirá algunos de ellos con el fin de analizar las posibilidades del método.

La síntesis hidrotermica permitió obtener sulfuro de molibdeno con morfología típica del sulfuro de molibdeno. E. Devers et al. [47] han preparado MoS_2 por medio de reacciones hidrotermicas de tiomolibdato de amonio. La temperatura de reacción y la acidez de la mezcla de reacción son los parámetros que al modificarse, determinan la naturaleza de los productos obtenidos. Variando estos parámetros, las fases puras con morfología tipo aguja $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ condujeron a la formación de un MoS_2 muy disperso, con capas muy largas. La estructura de estos compuestos ha sido considerada como *estructura modelo*, a fin de estudiar la naturaleza de la función catalizadora en los sistemas de sulfuro. En efecto, la longitud y el apilamiento de las capas de MoS_2 son significativamente diferentes de las de las muestras obtenidas por descomposición térmica del mismo precursor .

Las áreas de superficiales del MoS_2 obtenido por el método hidrotérmico fluctúan en el intervalo de 80-100 m^2/g , que es algo menor, a la de los catalizadores estabilizados que contienen carbono [47]. Los sólidos generados por este método son considerados para estudiar la relación entre la actividad catalítica y su estructura, teniendo como modelos las reacciones de HIDrogenación y de hidrodesulfuración (HDS).

Otros ejemplos recientes de preparaciones hidrotermales de MoS_2 se pueden encontrar en la literatura; Así por ejemplo la síntesis hidrotermal de MoS_2 y su cristalización y el efecto de la presión fueron estudiados por Peng et al. [48]. En este trabajo el molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, azufre elemental, y monohidrato de hidrazina se hacen reaccionar en una autoclave en el intervalo de 170-200 °C, variando los tiempos de reacción de 72 h a 30 días.

II.9. Síntesis de precursores de tiometalatos de tetraalquilamonio

La presencia del carbono ha tomado notable relevancia en los sulfuros de los metales de transición, ya sean sencillos, bimetálicos o trimetálicos. Esta influencia se ha manifestado en cambios en su estructura y actividad catalítica. Esta presencia de carbono se remonta al estudiar el sulfuro de rutenio, al cual después de ser probado en la reacción de HDS del DBT, mostro la composición de $\text{RuS}_{2-x}\text{C}_x$ [49], la presencia del carbono en el sulfuro metálico ha inducido cambios en sus propiedades catalíticas.

Este comportamiento también se encontró en los sulfuros de metales de transición, TMS, constituidos por capas. Seiver y Chianelli, proporcionaron evidencia de la formación de una superficie catalítica carbídica, este aspecto se observó al descomponer térmicamente el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [50].

El papel del carbono ha inducido a la búsqueda de distintos modos de preparación que conduzcan a mejores áreas y actividad catalítica en catalizadores a base de $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_{(x)}$ y $\text{WS}_{(2-x)}\text{C}_{(x)}$, esta preparación involucra la descomposición de precursores catalíticos en un ambiente con carbón-hidrogeno, propio de los hidrocarburos, como: DBT/tetralin (1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno) en condiciones de reacción de HDS.

Una patente importante relacionada con la descomposición de estos precursores es la ofrecida por R.R. Chianelli et. al. [51] esta patente muestra distintos experimentos relacionados con la descomposición de precursores, los cuales son mencionados a continuación:

- a)** En este caso se descompone el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en un reactor (autoclave) tipo batch en donde se coloca 4.4 g de DBT en 100 mL de decalina, esta solución contiene 5% de DBT o 0.80 % peso de azufre (S). Se suministra H_2 hasta alcanzar la presión de 450 psig, con una temperatura de 350 °C. El catalizador que se recuperó mostro la siguiente composición: $\text{MoS}_{(1.93)}\text{C}_{(0.94)}$. Como puede observarse este compuesto catalítico muestra carbón.
- b)** Este ejemplo a diferencia del anterior tiene como precursor al tiomolibdato de tetrabutilamonio. $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$. Este precursor al ser descompuesto genera un catalizador con la composición $\text{MoS}_{(1.79)}\text{C}_{(2.8)}$, notándose un aumento en el área superficial, 243 m^2/g con una distribución de volumen de poro cercano a 40 Å.
- c)** Se muestra también la descomposición del tiotungstato de tetrabutilamonio $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_2\text{WS}_4$. Este precursor es usado para la síntesis de un catalizador tipo sulfuro de tungsteno, encontrándose una conversión de 19.6×10^{16} moléculas de DBT/g de catalizador-seg.
- d)** En la búsqueda de nuevas propiedades, se usaron como precursores catalíticos al tiomolibdato de etilendiamonio, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3]\text{MoS}_4$, así, como al molibdato de etilendiamonio $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{MoO}_4$, los cuales al ser descompuesto generan catalizadores con la composición $\text{MoS}_{(1.8)}\text{C}_{(2.3)}$ y $\text{MoS}_{(1.9)}\text{C}_{(0.96)}$ respectivamente, con un área de 152 m^2/g y una distribución de tamaño de poro tipo bimodal, con un máximo cerca de los 100 Å.

Los precursores típicos para la síntesis del WS_2 son el tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ conocido como TTA y los tiotungstatos de tetraalquilamonio $(\text{NR}_4)_2\text{WS}_4$. En el caso del MoS_2 se tiene como precursores al tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, conocido como TMA y al tiomolibdato de tetraalquilamonio $(\text{NR}_4)_2\text{MoS}_4$.

Estas tiosales fueron inicialmente estudiadas de manera extensa por Bernard y Tridot [52], así como por Müller et al. [53]

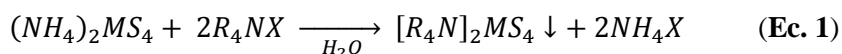
Una alternativa para mejorar la actividad catalítica es el aumento del área superficial de los catalizadores a base de sulfuro de molibdeno o de tungsteno, utilizando precursores que contienen tanto azufre y carbono. Respecto a esto, se han sintetizado tiometalatos de tetraalquilamonio inicialmente por la reacción de metátesis entre el tetratiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ con cloruros de tetraalquilamonio [54] o hidróxidos de tetraalquilamonio utilizando acetonitrilo como disolvente [55] y Pan et al. [56] usando como disolvente al acetonitrilo.

Las propiedades del MoS_2 y WS_2 obtenidos de la descomposición de estas tiosales dependen notablemente de la atmósfera en donde se descomponen, así, como de la temperatura de síntesis. Catalizadores a partir de precursores tipo tiometalatos de amonio han sido preparados por Liang et al. [57], Wang et al. [58] y Wilkinson et al. [59]. Una característica de estos catalizadores es la de presentar baja área superficial y actividad catalítica.

II.10. Método de síntesis de tiomolibdatos de tetraalquilamonio

Alonso y colaboradores reportaron un método sencillo basado en un sistema acuoso para producir tiometalatos de tetraalquilamonio, precursores de catalizadores, con un buen rendimiento [60-62].

Este método de solución acuosa involucra la sustitución en una etapa de los iones NH_4^+ del tiomolibdato de amonio TMA o tiotungstato de amonio TTA por el ion respectivo de cualquiera de las sales con la fórmula $(\text{R}_4\text{N})\text{Br}$, en donde R puede ser: pentil, hexil, heptil u otros (ver **Ec. 1**).



donde X= Cl o Br y R= metil, butil, etc.

II.12. Objetivos generales

Estudiar la influencia de la cadena metilénica (como fuente de carbono) en la formación de tetratungstos de n-metiléndiamonio, precursores de sulfuros de tungsteno catalizadores, usando una versión modificada del método de Coucouvanis et al. [67]. Caracterizar los precursores obtenidos, mediante espectroscopia UV, FT-IR y espectrometría de masas.

II.12.1 Objetivos específicos

- Sintetizar el tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, TTA.
- Sintetizar precursores de tiotungstos de n-metiléndiamonio, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{WS}_4$, donde n representa el número de metilenos ($-\text{CH}_2-$), con n = 2, 4, 6, 8 y 10.
- Caracterizar los precursores de tiotungstos de n-metiléndiamonio por espectroscopia UV.
- Caracterizar los precursores de tiotungstos de n-metiléndiamonio por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier TF-IR.
- Caracterizar los precursores de tiotungstos de n-metiléndiamonio por espectrometría de masas (MS).

II.13. Hipótesis

- Los tiotungstatos de n-metilendiamonio, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{WS}_4$, donde n representa el número de metilenos ($-\text{CH}_2-$), con $n = 2, 4, 6, 8$ y 10 , se pueden sintetizar por un método análogo al descrito por Coucouvanis et al. [67].

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos

Los reactivos usados para la síntesis del tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (TTA) así como para la preparación de los precursores se enlistan en la **Tabla II**.

Tabla II. Reactivos empleados.

Nombre del compuesto	Estructura	Peso Molecular (g/mol)	Pureza
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	34.08	$\geq 99.0\%$
Solución de hidróxido de amonio	NH_4OH	35.05	28-30%
Metatungstato de amonio hidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_{26}\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,956.30	$\geq 99.0\%$
Cloruro de amonio	NH_4Cl	53.49	99.5
1,2-Etilendiamina	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	60.1	≥ 99.5
1,4-Butilendiamina	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	88.15	99
1,6-Hexametilendiamina	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	116.24	98
1,8-Diaminooctano	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	144.26	98
1,10-Diaminodecano	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	172.32	97

III.2. Síntesis de precursores

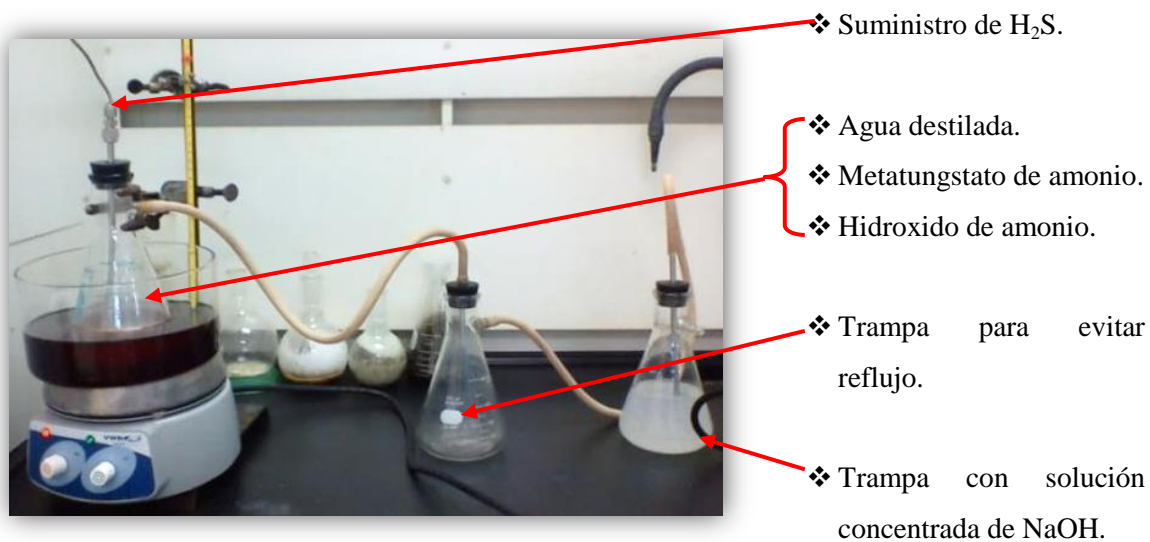
A continuación se describe el método usado en la preparación de cada uno de los precursores; iniciando con el de la sal precursora tiotungstato de amonio (TTA) y luego con los cinco precursores de sulfuro de tungsteno (ver **Tabla III**), mediante reacciones de TTA con n-metilendiaminas, donde $n = 2, 4, 6, 8$ y 10 carbonos.

Tabla III. Lista de precursores, indicando la abreviatura que se utiliza.

Precursor	Abreviatura	Estructura	Peso molecular
Tiotungstato de amonio	TTA	$[\text{NH}_4]_2\text{WS}_4$	348.180 g/mol
Tiotungstato de etilendiamonio	EtDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{WS}_4$	374.206 g/mol
Tiotungstato de butilendiamonio	BuDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{WS}_4$	402.256 g/mol
Tiotungstato de hexametilendiamonio	HeDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{WS}_4$	430.306 g/mol
Tiotungstato de octametilendiamonio	OcDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{WS}_4$	458.366 g/mol
Tiotungstato de decametilendiamonio	DeDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]\text{WS}_4$	486.426 g/mol

III.2.1. Síntesis del tiotungstato de amonio (TTA)

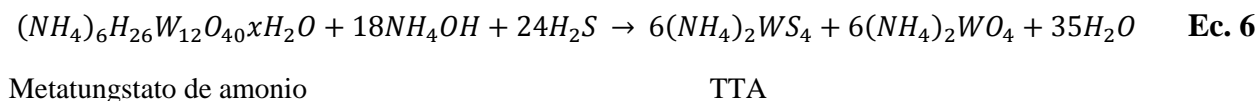
La tiosal TTA se preparó de acuerdo al método descrito por K. Ramanathan et al. [68]. Se colocan en un matraz 15 g de metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disuelven en 75 mL de agua. A esta solución se le añade 52.5 mL de solución de hidróxido de amonio (NH_4OH), se inicia un burbujeo con H_2S a una temperatura de 60°C y con agitación constante por un período de 3 horas (**Figura 7**).

**Figura 7.** Sistema para la síntesis del tiotungstato de amonio.

Después de ese tiempo, la mezcla reactiva se deja reposar una hora en baño de hielo a fin de inducir la cristalización; acto seguido el producto se filtra al vacío y se lava con alcohol isopropílico. Al final se obtienen cristales amarillos característicos del TTA (**Figura 8**), los cuales se guardan bajo atmósfera inerte. La estequiometría de la reacción se puede ver en la **Ec. 6**:



Figura 8. Cristales característicos del Tiotungstato de amonio



III.2.2. Síntesis de los tiotungstatos de n-metilendiamonio

Para la preparación de los tiotungstatos de n-metilendiamonio se describirá la metodología a continuación:

El método es análogo al reportado por Coucouvanis et al. [67], consiste en agregar NH_4Cl , en una relación 2 a 1 con respecto a la n-metilendiamina. Por este método se propone que la formación de los tiotungstatos de n-metilendiamonio se lleva a cabo en dos etapas:

a) Formación del cloruro de n-metilendiamonio:

Primeramente se efectúa una reacción ácido-base entre el ion amonio del NH_4Cl , el cual actúa como un ácido de Bronsted, y como base los grupos amino de la n-metilendiamina, generando los correspondientes cloruros de diamonio mas amoníaco (ver **Ec. 7**).



b) Formación de los tiotungstatos de n-metilendiamonio:

Ocurre mediante una reacción de metátesis entre los cloruros de n-metilendiamonio previamente formados y el tiotungstato de amonio (ver **Ec. 8**).



Donde $n = 2, 4, 6, 8$ y 10 metilenos.

En la **Figura 9** se muestra el sistema utilizado para la preparación de los complejos de tungsteno el cual consiste en un sistema de baño de aceite a temperatura controlada con agitación constante y en un sistema de baño de hielo.



b)

Figura 9. Sistema utilizado para la preparación de los precursores, **9a** el sistema de calentamiento y **9b** el sistema de baño de hielo.

III.2.2.1. Síntesis del tiotungstato de etilendiamonio $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{WS}_4$, (EtDaTT)

Primeramente se disuelve el TTA (2.604 g, 7.479 mmol) en un volumen de 40 mL de agua, enseguida se le añaden 20 mL de una solución acuosa obtenida por la mezcla de cloruro de amonio (1.913 g, 35.76 mmol) y etilendiamina (EtDa, 0.899 g, 14.9 mmol) los cuales se disolvieron previamente en agua. Esta disolución se mantiene por un tiempo de 2 horas con agitación constante con una temperatura de 40 °C. Acto seguido se deja reposar por 2 horas más en baño de hielo a fin de inducir la cristalización. Después se filtra por gravedad y se lavan los cristales con agua fría y alcohol isopropílico. El precursor que se obtiene, EtDaTT, está constituido por cristales de color amarillo (**Figura 10**). Estos se dejan secar a temperatura ambiente y se guardan en un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte.



Figura 10. Precursor EtDaTT

III.2.2.2. Síntesis del tiotungstato de tetrametilendiamonio, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{WS}_4$, (BuDaTT)

Se disuelve el TTA (1.9846 g, 11.4 mmol) en un volumen de 40 mL de agua, luego se le añaden 20 mL de una solución acuosa obtenida por la mezcla de cloruro de amonio (2.914 g, 54.48 mmol) y tetrametilendiamina (BuDa, 2.001 g, 22.7 mmol) previamente disueltos en agua. Esta disolución se mantiene por un tiempo de 2 horas a agitación constante y con temperatura de 60 °C. Seguidamente se deja reposar por 2 horas más en baño con hielo con el objetivo de inducir la cristalización. Después se filtra por gravedad y se lavan los cristales con agua fría y alcohol

isopropílico. Se obtiene el precursor BuDaTT, el cual tiene una apariencia de cristales de color amarillo en forma de agujas finas (**Figura 11**), se deja secar a temperatura ambiente, finalmente se guardan los cristales en un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte.



Figura 11. Precursor BuDaTT

III.2.2.3. Síntesis del tiotungstato de hexametildiamonio, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{WS}_4$, (HeDaTT)

Se disuelve el TTA (4.045 g, 11.6 mmol) en 40 mL de agua, luego se le añaden 20 mL de una solución acuosa obtenida por la mezcla de cloruro de amonio (1.489 g, 27.84 mmol) y tetrametilendiamina (HeDa, 1.35 g, 11.6 mmol) los cuales están previamente disueltos en agua. Esta disolución se mantiene por un tiempo de 2 horas a agitación constante y con temperatura de 60 °C. Seguidamente se deja reposar por 2 horas más en baño con hielo a fin de inducir la cristalización. Posteriormente se filtra por gravedad y se lavan el compuesto con agua y alcohol isopropílico frío. Se obtiene el precursor HeDaTT, con una apariencia de polvo fino de color amarillo (**Figura 12**), se deja secar a temperatura ambiente y se guarda el precursor en un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte.



Figura 12. Precursor HeDaTT

III.2.2.4. Síntesis del tiotungstato de octametildiamonio, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{WS}_4$

Primeramente se disuelve sal precursora TTA (4.023 g, 11.4 mmol) en 40 mL de agua, seguidamente se le añaden 20 mL de una solución acuosa obtenida por la mezcla de cloruro de amonio (1.463 g, 27.36 mmol) y 1,8-octametildiamina (OcDa, 1.657 g, 11.4 mmol) previamente disueltos cada uno en agua, inmediatamente se observa un precipitado de color amarillo. Esta disolución se mantiene por un tiempo de 2 horas en agitación constante y a temperatura de 60 °C. Seguidamente se deja reposar por 2 horas más en baño con hielo a fin de inducir la cristalización. Después se filtra por gravedad y se lava el compuesto con agua fría y alcohol isopropílico. Se obtiene el precursor OcDaTT, con una apariencia de polvo fino de color amarillo (**Figura 13**), luego se dejan secar a temperatura ambiente, guardándose el precursor en un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte.



Figura 13. Precursor OcDaTT

III.2.2.5. Síntesis del tiotungstato de decametilendiamonio, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]\text{WS}_4$

Se disuelve la 1,10-decametilendiamina (DeDa, 1.964 g, 11.4 mmol) en 10 mL de agua a una temperatura de 40 °C y con agitación, por otra parte se disuelve cloruro de amonio (1.463 g, 27.36 mmol) en 10 mL agua, se mezclan ambas disoluciones y esta se le añade a una solución de TTA previamente disuelto en 40 mL de agua, inmediatamente se forma un precipitado de color amarillo. Esta disolución se mantiene por un tiempo de 2 horas con agitación constante y a temperatura de 60 °C. Acto seguido se deja reposar por 2 horas más en un baño con hielo a fin de inducir la cristalización. Después se filtran por gravedad y se lavan el compuesto con agua fría y alcohol isopropílico. El precursor que se obtiene, DeDaTT, tiene una apariencia de polvo fino de color amarillo (**Figura 14**), el cual se deja secar a temperatura ambiente y se guarda en un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte.



Figura 14. Precursor DeDaTT

III.3. Caracterización física de los materiales

III.3.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los precursores preparados se analizan con un espectrómetro de infrarrojo Perkin-Elmer con transformada de Fourier. Para la obtención del espectro infrarrojo de la muestra se parte de aproximadamente 1 mg de muestra triturada que se mezcla con 100 mg de polvo de KBr grado espectro anhidro, después se tritura con un mortero y se comprime en un prensa hidráulica (con

una presión alrededor de 700 a 1,000 Kg/cm³) hasta formar una pastilla uniforme. Una vez obtenida la pastilla se coloca en el portamuestras del espectrómetro, la cual se analiza en el intervalo espectral de 4,000 a 370 cm⁻¹ [69].

III.3.2. Espectrometría UV-vis



Figura 15. Espectrómetro DR-5000

Los precursores preparados se analizan con un espectrómetro de marca HACH, modelo DR-5000 (**Figura 15**), para la obtención de los espectros se utilizó como disolvente el agua, preparando las muestras a una concentración molar de 1×10^{-9} M, estas se colocan en una celda de cuarzo de 10 mm de ancho, después en el espectrómetro se analiza en un intervalo espectral de 200 a 400 nm [66].

III.3.3. Espectrometría de masas E-MS de inserción directa



Figura 16. Espectrómetro de masas con inserción directa.

Los precursores sintetizados se analizan utilizando el espectrómetro de masas *Finnigan Polaris Q* (**Figura 16**) con un sistema de inserción directa *Direct probe controller Thermo finnigan*, el cual arroja los iones moleculares de los precursores en relación m/e [70].

**CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Evaluación del método de síntesis de los tiotungstatos de n-metilendiamonio

Los precursores a base de tungsteno se sintetizaron utilizando un método análogo al de Coucouvanis et al. [67], se estudió el efecto de la temperatura y la adición del cloruro de amonio (NH_4Cl) a las n-metilendiaminas, esperando que esta sal promoviera la reacción ácido-base, favoreciendo que se convirtiera en su respectiva sal de diamonio $[\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{H}_3]$, y así ocurriera la reacción de metátesis con la tiosal TTA. En la **Tabla IV** se muestra el rendimiento de las reacciones.

Tabla IV. Rendimiento de las reacciones.

Compuesto	Estructura	Peso molecular	Rendimiento	Masa obtenida
TTA	$[\text{NH}_4]_2\text{WS}_4$	348.180 g/mol	99 %	11.9511 g
EtDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{WS}_4$	374.206 g/mol	46 %	1.2812 g
BuDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{WS}_4$	402.256 g/mol	42 %	3.8403 g
HeDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{WS}_4$	430.306 g/mol	77 %	3.8806 g
OcDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{WS}_4$	458.366 g/mol	89%	4.7166 g
DeDaTT	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]\text{WS}_4$	486.426 g/mol	94 %	4.8329 g

IV.2. Caracterización del TTA y de los precursores de tiotungstatos de n-metilendiamonio

IV.2.1. Espectrometría UV-Vis

El espectro UV-vis para la sal precursora TTA y para los precursores EtDaTT, BuDaTT, HeDaTT, OcDaTT y DeDaTT se identifican cuatro bandas de transición electrónica, observándose absorciones tanto en la región del ultravioleta como en el visible, demostrando que la estructura molecular de los complejos se excitan a una mayor longitud de onda, es decir, a baja energía, lo que es posible llevar a cabo a transiciones electrónicas de π a π^* y σ a σ^* .

Se observa que la cadena metílica no influye en los desplazamientos de las longitudes de onda de la sal precursora de tungsteno, TTA. En la **Tabla V** se concentra la información de las λ_{\max} en nm para los precursores preparados.

Tabla V. Transiciones electrónicas de los precursores de tungsteno.

Precursor	λ_{\max} (nm)		
ATT	244	288	393
EtDaTT	242	289	393
BuDaTT	241	284	392
HeDaTT	242	290	393
OcDaTT	241	292	393
DeDaTT	241	288	392

Las bandas de absorción para el grupo tetraédrico $(WS_4)^{-2}$ están de acuerdo con los datos reportados por Alonso et al. [60] en compuestos similares, para otros tiometalatos de tetraetilamonio, Pan et al. [56] para complejos de sulfuro de molibdeno y tungsteno y Müller et al. [71, 72] en compuestos tetratiobimetalatos.

IV.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los iones amonios presentan bandas características asociadas a las vibraciones de valencia y de doblaje de los enlaces N-H. Las sales de amonios derivadas de las aminas primarias y secundarias presentan bandas anchas de intensidad media entre 3200 y 3400 cm^{-1} . Las estructuras con cadenas metilénicas presentan bandas complejas en el rango de 2900-3000 para el enlace alifático C-H y 1460-1480 cm^{-1} asignado a los enlaces de los grupos amonio N-H (Ver anexo VII- Espectroscopia de infrarrojo FT-IR para más información).

El espectro del TTA muestra una sola banda de absorción correspondiente al estiramiento del enlace W-S a 460.00 cm^{-1} el cual se observa en la **Figura 17**.

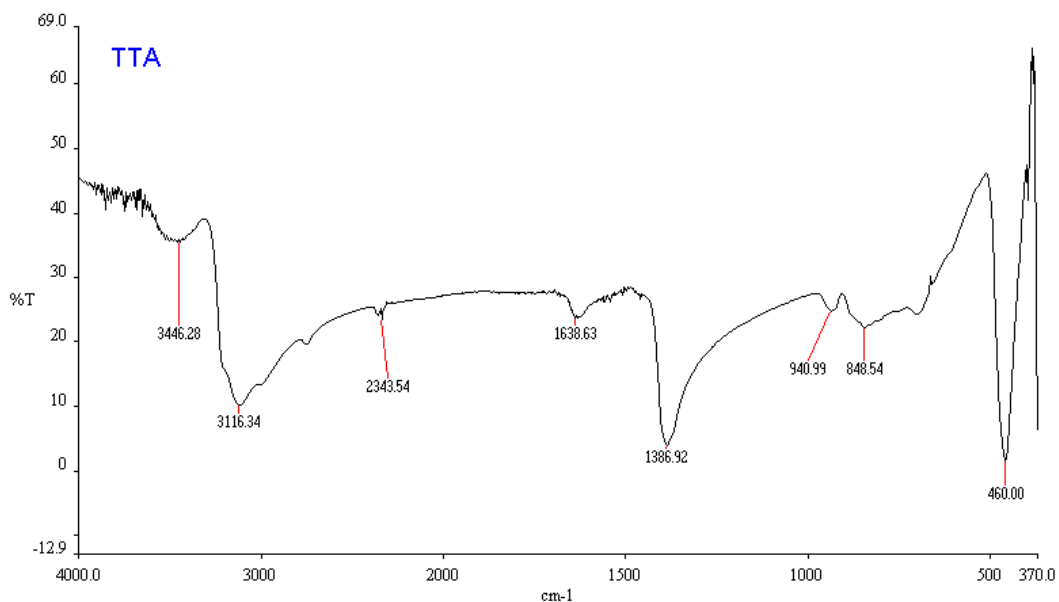


Figura 17. Espectro FT-IR para el tiotungstato de amonio.

Los espectros FT-IR para el EtDaTT, BuDaTT, HeDaTT, OcDaTT y DeDaTT muestran las bandas de absorción características del estiramiento de los enlaces W-S, N-H y C-H, los cuales se pueden observar en la **Tabla VI** y **Figura 18**.

Tabla VI. Señales de absorción en el IR para los precursores de tiotungstos de n-metilendiamonio.

Precursor	Bandas de absorción (cm ⁻¹) con KBr			
	N-H		W-S	C-H
TTA	3446.28	NA	460	NA
EtDaTT	3437.98	1460	451.72	3001.74
BuDaTT	3445.78	1458	443.90	3068.35
HeDaTT	3450.59	1467, 1456	448.17 (468.92)	3077.41
OcDaTT	3451.10	1462	447.20 (459.81)	3079.41
DeDaTT	3445.92	1467	464.42	3069.37

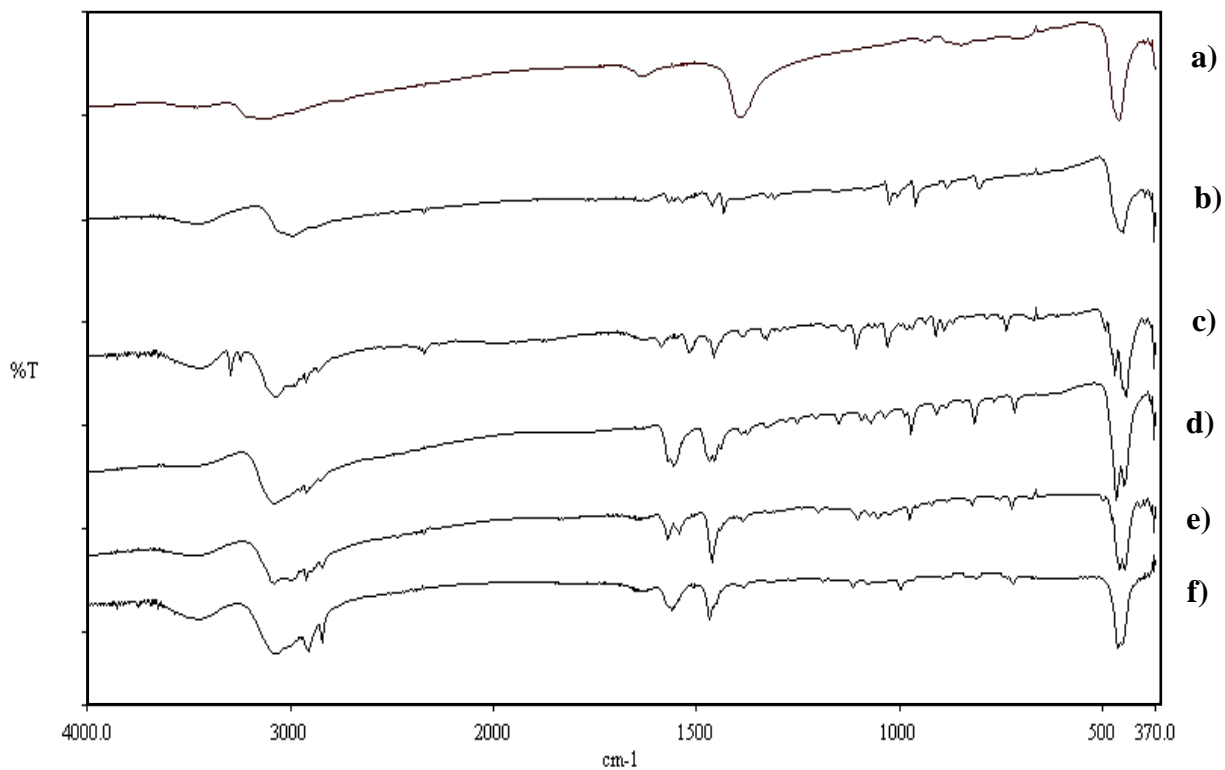


Figura 18. Comparación de los espectros de FT-IR para la familia de tiosulfatos de n-metilendiamonio, a) TTA, b) EtDaTT, c) BuDaTT, d) HeDaTT, e) OcDaTT y f) DeDaTT.

En la **Figura 19** y **Figura 20** se corrobora la presencia del enlace W-S así como la conversión de las diaminas a grupos diamonios en los espectros FT-IR de los compuestos OcDaTT y DeDaTT, los cuales se comparan con los espectros FT-IR obtenidos de sus respectivas diaminas precursoras, siendo estas la 1,8-octametildiamina y 1,10-decametilendiamina.

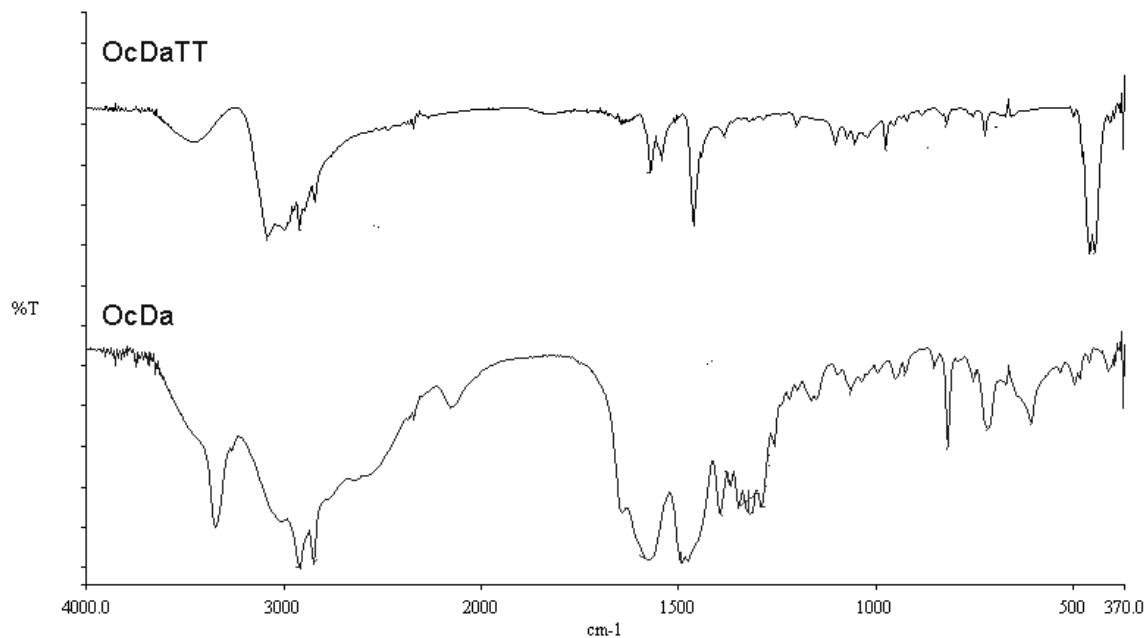


Figura 19. Espectro FT-IR del tiotungstato de octametilendiamonio con respecto a la 1,8-octametilendiamina.

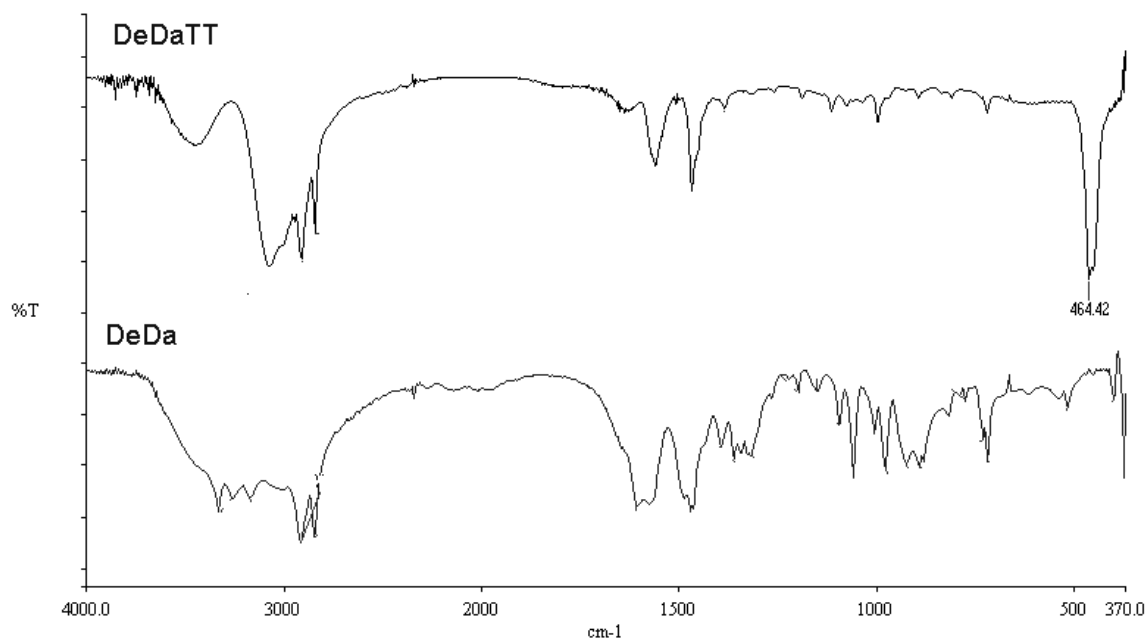


Figura 20. Espectro FT-IR del tiotungstato de decametilendiamonio con respecto a la 1, 10-decametilendiamina.

Los resultados obtenidos por espectroscopia FT-IR corresponden con los reportados por McDonald et al. [55] para otros tiometalatos de tetraetilamonio similares, Pan et al. [56] para complejos de sulfuro de molibdeno y tungsteno, Müller et al. [71, 72] para compuestos tetratio-bimetalatos y Alonso et al. [60] en compuestos similares, para el tiotungstato de exametilendiamonio [66] y tiotungstato de butilendiamonio reportados por Bikshandarkoil R. et al [73].

IV.2.3. Espectrometría de masas MS por método de inserción directa

Los tiotungstatos de n-metilendiamonio preparados se caracterizaron por espectrometría de masas utilizando el método de inserción directa. En el patrón de fragmentación para el TTA (**Figura 21**) se sugiere que este se ioniza produciendo un catión radical con una m/z 348, el cual corresponde con el peso molecular de este compuesto. Enseguida se plantea la pérdida de ácido tiotungstico $[H_2WS_4]$ molecular y la formación del catión radical de amoníaco $[NH_3]^{\bullet+}$ con m/z 17, que corresponde con el pico base observado.

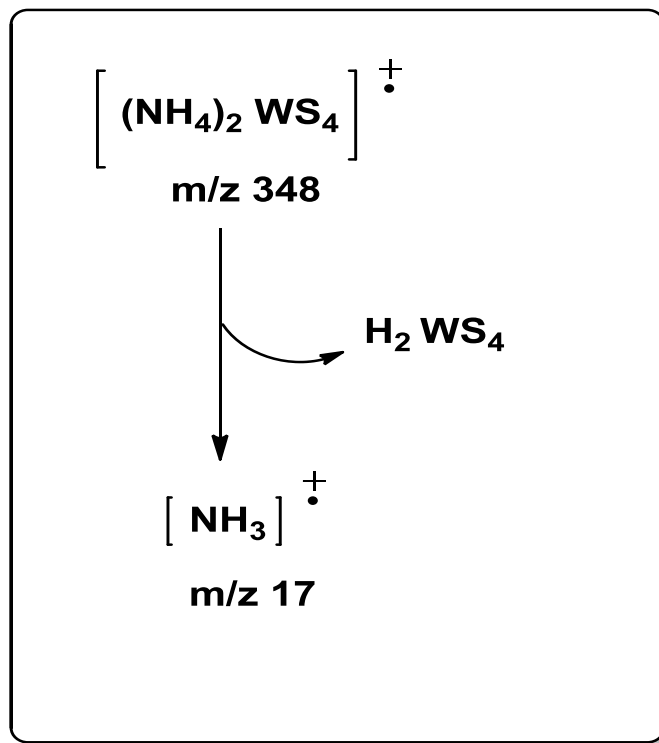


Figura 21. Patrón de fragmentación propuesto para la sal precursora $(NH_4)_2WS_4$.

El patrón de fragmentación en masas para los complejos EtDaTT, BuDaTT, HeDaTT, OcDaTT y DeDaTT se muestra en la **Figura 22**, se propone que en la ionización inicial de estos precursores se producen los iones moleculares con m/z 374, 402, 430, 458 y 486, respectivamente. Posteriormente, cada uno de ellos pierde ácido tiotungstico [H_2WS_4] molecular, produciendo los cationes radicales de las n -metilendiaminas, siendo estas la etilendiamina (m/z 60), tetrametilendiamina (m/z 88), hexametilendiamina (m/z 116), octametilendiamina (m/z 144) y dexametilendiamina (m/z 172). Finalmente, se plantea que en cada una de las diaminas (como catión radical) ocurre una fragmentación alfa (α), produciéndose el ión con m/z 30 (pico base). Esta propuesta corresponde con las masas de los iones observados en los espectros de masas de los tiotungstos de n -metilendiamonio preparados. En la **Tabla VII** se concentra la información más relevante encontrada en los espectros de masas de cada tiotungstato de n -metilendiamonio.

Tabla VII. Fragmentos moleculares más relevantes de los espectros de masas de los tiotungstos de n -metilendiamonio.

Compuesto	Fragmentos m/z
EtDaTT	374, 60, 30
BuDaTT	402, 88, 30
HeDaTT	430, 116, 30
OcDaTT	458, 144, 30
DeDaTT	486, 172, 30

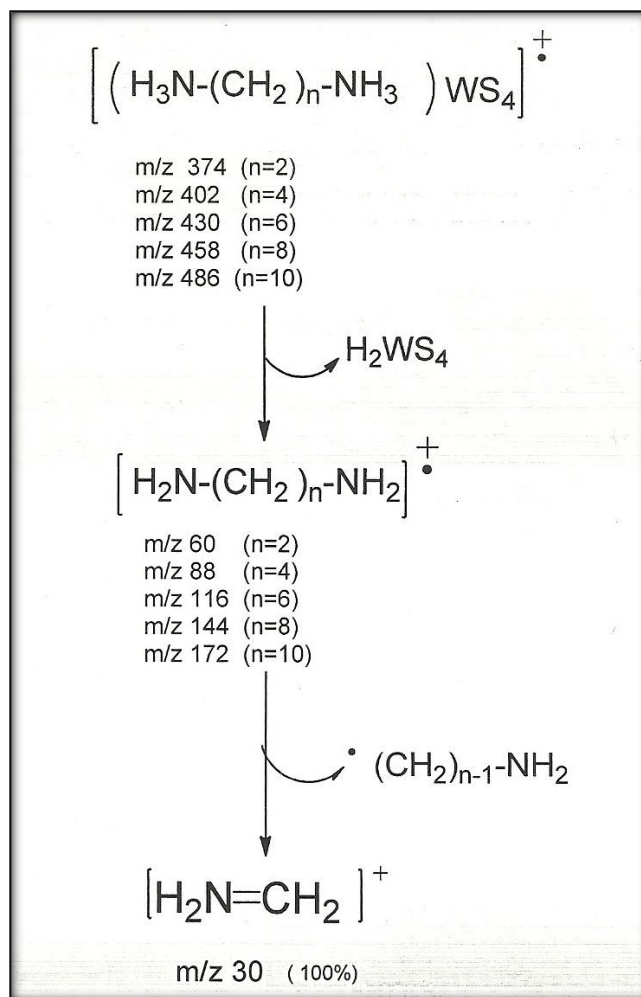


Figura 22. Patrón general de fragmentación de masas propuesto para la serie de tiotungstatos de n-metilendiamonio.

Son pocos los trabajos en los que se han caracterizado tiometalatos por espectrometría de masas, uno de ellos son los presentados por Poisot et al. [74, 75] en los cuales los tiotungstatos y tiomolibdatos de tetraalquilamonio son caracterizados por termoanálisis DTA-TG acoplada con espectrometría de masas, los espectros que obtuvieron son de la fracción volátil.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

La versión modificada de Coucouvanis et al. [67] permitió explorar la influencia del carbón proporcionado por el grupo metileno $(-\text{CH}_2)_n$ en una familia de precursores de tiotungstos de n-metilendiamonio, con distintos valores de $n = 2, 4, 6, 8$ y 10 , en donde se sintetizaron dos nuevos precursores (OcDaTT y DeDaTT).

Las estructuras con cadenas metilénicas presentan bandas complejas en el rango de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ para el enlace alifático C-H y $1460\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ asignado a los enlaces de los grupos amonio N-H. El espectro de los precursores muestran bandas de absorción correspondiente al estiramiento del enlace W-S en un rango de 443.90 a 464.42 cm^{-1} .

La espectroscopia de ultravioleta permitió determinar las transiciones electrónicas de los precursores ($244, 288$ y 393 nm), corroborando la presencia del grupo tetraédrico WS_4^{-2} .

La espectrometría de masas corrobora la estructura de los precursores, los espectros de masas muestran que el tiotungstato de amonio se ioniza produciendo un catión-radical con una m/z de 348 , el cual corresponde al peso molecular de este compuesto, para los tiotungstos de n-metilendiamonio EtDaTT, BuDaTT, HeDaTT, OcDaTT y DeDaTT, se observa que en la ionización inicial de estos precursores se producen los iones moleculares con m/z $374, 402, 430, 458$ y 486 , respectivamente. Posteriormente, cada uno de ellos pierde ácido tiotungstico $[\text{H}_2\text{WS}_4]$ molecular, produciendo los cationes radicales de las n-metilendiaminas y para el TTA la formación del catión radical de amoníaco $[\text{NH}_3]^{+*}$ con m/z 17 , que corresponde con el pico base observado. Finalmente, en cada una de las diaminas (como catión radical) ocurre una fragmentación alfa (α), produciéndose el ión con m/z 30 (pico base).

Las técnicas de FT-IR, UV-vis y MS en conjunto corroboraron la formación de los tiotungstos de n-metiléndiamonio por un método en solución acuosa análogo al de Coucouvanis et al [67].

**CAPÍTULO VI
REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. D. Czogalla, F. Boberg. Sulfur compounds in fossil fuels I., Sulfur Reports 3 (1983) 121.
- [2] M. I. Gómez Suárez, “Segunda etapa de hidrotreatmento catalítico de gasóleos del petróleo maya empleando catalizadores CoMo y NiMo soportados”, Tesis Maestría. Ingeniería Químico. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, 2005.
- [3] Figura tomada de <http://cuentame.inegi.org.mx/impresion/economia/petroleo.asp>.
- [4] A.D. McNaught, A. Wilkinson IUPAC Compendium of Chemical Terminology (2nd edition) British Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1997).
- [5] Sabatier, P. (1966) Catalysis in Organic Chemistry, in Nobel Lectures in Chemistry 1901-1921, Malmström, B.G., Ed. (Chalmers University of Technology, Göteborg University), Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- [6] A. Ozaki and K. Aika, in Catalysis Vol. 1 (1981), Eds. J. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, p. 87.
- [7] Bergius, F. (1966) Chemical Reactions Under High Pressure, in Nobel Lectures in Chemistry 1901-1921, Malmström, B.G., Ed. (Chalmers University of Technology, Göteborg University), Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- [8] Pier, M. (1949) Z. Elektrochem., 35, 291-299.
- [9] Weisser, O. and Landa, S. (1973) Sulphide Catalysts Their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, New York.
- [10] Chianelli, R.R., Daage, M. and Ledoux, M.J. (1994) Fundamental studies of transition metal sulfide catalytic materials, Adv. Catal., 40, 177-232.
- [11] Pecoraro, T.A. and Chianelli, R.R. (1981) J. Catal., 67, 429.
- [12] R. R. Chianelli, Oil & Gas Science and Technology –Rev.IFP, Vol. 61 (2006), No 4, pp. 503-513.
- [13] W. Bensch, et. al, Hydrotreating: Removal of Sulfur from crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts.
- [14] R.R Chianelli et. al, Unsupported transition metal sulfide Catalysts: 100 years of science and application.

- [15] Sinfelt, J.H. (1983), *Bimetallic Catalysts; Discoveries, Concepts and Applications*, John Wiley and sons, Inc., N.Y.C., N.Y.
- [16] Chianelli, R.R. and Dines, M.B. (1975) *Inorg. Chem.*, 14, 2417.
- [17] Ledoux, M.J. and Djellouli, B. (1989) *J. Catal.*, 115, 580.
- [18] Lacroix, M., Boutarfa, N., Guillard, C., Vrinat, M. and Breysse, M. (1989) *J. Catal.*, 120, 473.9-11.
- [19] Tan, A. and Harris, S. (1998) *Inorg. Chem.*, 37, 2215.
- [20] Benard, J., Oudar, J., Barbouth, N., Margot, E. and Berthier, Y. (1979) *Surf. Sci.*, 88, L35-L41.
- [21] Hagenbach, G., Courty, P. and Delmon, B. (1971) *J. Catal.*, 23, 295.
- [22] Raybaud, P., Kresse, G. Hafner, J. and Toulhoat, H. (1997) *J. Phys.-Condens. Mat.*, 9, 11085.
- [23] Chang, C.H., Chan, S.S. (1981) *J. Catal.*, 72, 139.
- [24] Daage, M. and Chianelli, R.R. (1994) *J. Catal.*, 149, 414.
- [25] Brewer GJ, Dick RD, Yuzbasiyan-Gurkan V, Tankanow R, Young AB, Kluin KJ. Initial therapy of patients with Wilson's disease with tetrathiomolybdate. *Arch Neurol* 1991;48:42-7.
- [26] Brewer GJ, Dick RD, Johnson V, Wang Y, Yuzbasiyan-Gurkan V, Kluin K, et al. Treatment of Wilson's disease with ammonium tetrathiomolybdate. I. Initial therapy in 17 neurologically affected patients. *Arch Neurol* 1994;51:545-54.
- [27] Brewer GJ, Johnson V, Dick RD, Kluin KJ, Fink JK, Brunberg JA. Treatment of Wilson disease with ammonium tetrathiomolybdate. II. Initial therapy in 33 neurologically affected patients and follow-up with zinc therapy. *Arch Neurol* 1996;53:1017-25.
- [28] A. McQuaid, M. Lamand, J. Mason Thiotungstate-copper interactions II The effects of tetrathiotungstate on systemic copper metabolism in normal and copper-treated rats *J Inorg Biochem*, 53 (1994), pp. 205-218.
- [29] B.W. Young, I. Bremner, C.F. Mills Effects of tetrathiotungstate and dithiotungstate on copper metabolism in rats *J Inorg Biochem*, 16 (1982), pp. 121-134.
- [30] GJ Brewer Neurologically presenting Wilson's Disease: epidemiology, pathophysiology and treatment *CNS Drugs*, 19 (2005), pp. 185-192.

- [31] C. F. Mills, T. T. El-Gallad, I. Bremner, G. Wenham, *Journal of Inorganic Biochemistry* 14, 163-175 (1981).
- [32] Dominik Klein, Uma Arora, Josef Lichtmanegger, Matthias Finckh, Ulrich Heinzmann, Karl H. Summer, *Journal of Hepatology* 40 (2004) 409-416.
- [33] K.C. Pratt, J.V. Sanders, N. Tamp *J. Catal.*, 66 (1980), pp. 82–92.
- [34] J.V. Sanders, K.C. Pratt *J. Catal.*, 67 (1981), pp. 331–347.
- [35] G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon *J. Catal.*, 23 (1971), pp. 295–298.
- [36] G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon *J. Catal.*, 31 (1973), pp. 264–273.
- [37] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981), pp. 1225–1232.
- [38] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe *J. Catal.*, 77 (1982), pp. 564–566.
- [39] A.A. Al-Hilli, B.L. Evans *J. Cryst. Growth*, 15 (1972), pp. 93–101.
- [40] S. Fuentes, G. Díaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas *J. Catal.*, 113 (1988), pp. 535–539.
- [41] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature*, 353 (1991), p. 414.
- [42] G.Z. Wang, B.Y. Geng, X.M. Huang, Y.W. Wang, G.H. Li, L.D. Zhang *Appl. Phys. A–Mater. Sci. Process.*, 77 (2003), pp. 933–936.
- [43] H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, T. Osaka *J. Power Sources*, 119 (2003), pp. 60–63.
- [44] Q. Li, Y. Ding, M.W. Shao, J. Wu, G.H. Yu, Y.T. Qian *Mater. Res. Bull.*, 38 (2003), pp. 539–543.
- [45] G.Z. Wang, B.Y. Geng, X.M. Huang, Y.W. Wang, G.H. Li, L.D. Zhang *Appl. Phys. A–Mater. Sci. Process.*, 77 (2003), pp. 933–936.
- [46] H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, T. Osaka *J. Power Sources*, 119 (2003), pp. 60–63.
- [47] E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat, *Catal. Lett.* 82 (2002) 13.
- [48] Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Z. Yang, Y. Qian, *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 170.
- [49] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S. Patent 4, 288,422 (1981), to Exxon.
- [50] R.L. Seiver, R.R. Chianelli, US 4, 430, 443 (1984) to Exxon.
- [51] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, US, 4, 528, 089 (1985) to Exxon, Hydrogenation process using carbón-containing molybdenum and Tungsten Sulfide catalysts.
- [52] J.C. Bernard, G. Tridot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1961) 810.

- [53] T.P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 1895.
- [54] T.E. Wolff, J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.B. Frankel, R.H. Holm.
- [55] J.W. McDonald, G. Delbert Friesen, L.D. Rosenhein, W.E. Newton, Inorg. Chim. Acta 72 (1983) 205.
- [56] W.H. Pan, M.E. Leonowicz, E.I. Stiefel, Inorg. Chem. 22 (1983) 672.
- [57] K. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S. Moss, J. Non-Cryst. Solids 79 (1986) 251.
- [58] H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, J. Mater. Sci. 32 (1997) 497.
- [59] K. Wilkinson, M.D. Merchan, P.T. Vasudevan, J. Catal. 171 (1997) 325.
- [60] G. Alonso, G. Aguirre, I.R. Rivero, S. Fuentes, Inorg. Chim. Acta 274 (1998) 108.
- [61] G. Alonso, G. Berhault, R.R. Chianelli, Inorg. Chim. Acta 316 (2001) 105.
- [62] G. Alonso, M. Yang, M. Siadati, R.R. Chianelli, Inorg. Chim. Acta 325 (2001) 193.
- [63] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-Claveried, S. Fuentes. Catalysis Today 43 (1998) 117-122.
- [64] G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea-Claverie, S. Fuentes Appl. Catal. A: Gen., 197 (2000), pp. 87–97.
- [65] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, A. Licea-Claverie, S. Fuentes, Catal. Lett. 52 (1998) 55.
- [66] G. Alonso-Núñez, R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, J. A. Lumbreras, R. García-Alamilla, A. Castillo-Mares, R. Romero, R. Somanathan, R. R. Chianelli, Catal. Lett. 130 (2009) 318–326.
- [67] D. Coucouvanis, RJ Ternansky, PL Gladstone, AL Allan, MLP Precio, SM O'Hare EE.UU. 2004/0019043.
- [68] K. Ramanathan, S.W. Weller, J. Catal. 95 (1985) 249–259.
- [69] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, “Principios de analisis instrumental”, McGraw-Hill, 5ta Edición, 1998.
- [70] QFB. Gisela Andrea Camacho, “Sulfuros de Mo Catalizadores derivados de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio”, Tesis Maestría. Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, 2013.
- [71] Müller A, Diemann E, Heinsen H-H (1971) Chem Ber 104:975.

- [72] Müller A, Hellmann W, Schneider J, Schimanski U, Demmer U, Trautwein A, Bender U (1982) *Inorg Chim Acta* 65:41.
- [73] Bikshandarkoil R. Srinivasan, Christian Näther, Sunder N. Dhuri, Wolfgang Bensch. *Monatshefte für Chemie*, 137, 397–411 (2006).
- [74] M. Poisot, W. Bensch, *Thermochimica Acta* 453 (2007) 42–51.
- [75] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso, *Thermochimica Acta* 444 (2006) 35–45.

Referencias adicionales.

- Sergio Fuentes, Gabriela Díaz, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo de cultura económica, México 1991.
- Asimov Isaac, *Cómo descubrimos el Petróleo*, Editorial Molino, Barcelona España 1984.
- Chow Susana, *Petroquímica y sociedad, La ciencia desde México*, México 1987.
- Ortuño Salvador, *El mundo del petróleo*, Fondo de Cultura Económica, México 2009.
- Pavia Donald L., Lampman Gary M., Kriz George S., “Introduction to SPECTROSCOPY”, Ed. Cengage, 3ra edición.
- Harris Daniel, *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté, 3ª edición, Barcelona-España 2007.
- Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, “Principios de analisis instrumental”, McGraw-Hill, 5ta Edición, 1998.

CAPÍTULO VII

ANEXOS

VII. ANEXOS

Las técnicas por espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de masas y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear son técnicas que nos ayudan a la determinación de estructuras de compuestos. También existe un cuarto método, espectroscopia de ultravioleta (UV) el cual aplica para compuestos conjugados.

Básicamente podemos decir que estas técnicas especializadas sirven para identificar:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| ➤ Espectroscopia de masas | Tamaño y fórmula molecular |
| ➤ Espectroscopia de Infrarrojo | Grupos funcionales presentes |
| ➤ Espectroscopia de RMN | Estructura carbón-hidrogeno |
| ➤ Espectroscopia de UV | Naturaleza del sistema electrónico π conjugado |

VII.1. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (EM o MS, por sus siglas en inglés) es una técnica para medir la masa y, como consecuencia, el peso molecular (PM) de una molécula. Además, con frecuencia es posible adquirir información sobre la estructura de una molécula midiendo las masas de los fragmentos que se producen cuando las moléculas se desintegran. Hay varias clases de espectrómetros de masas disponibles, pero el más común es el instrumento de ionización por electrones y sector magnético, que se esquematiza en la **Figura 23**.

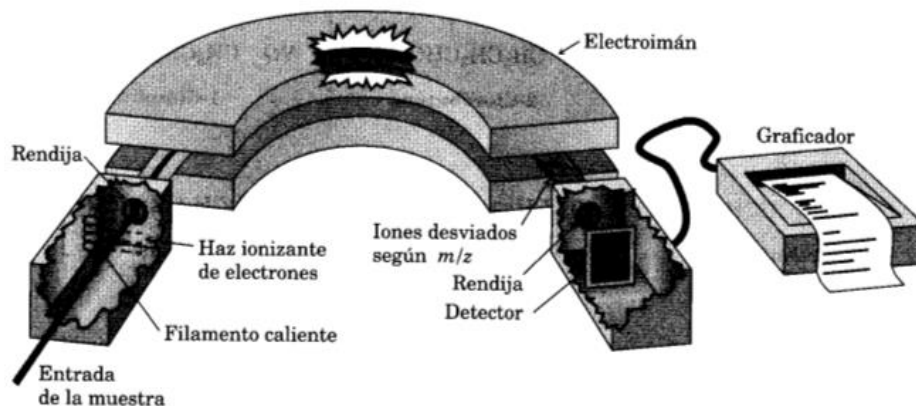
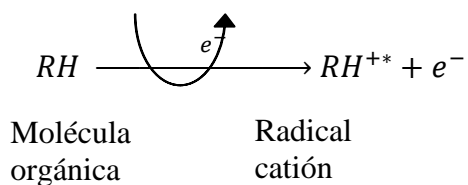


Figura 23. Esquema de un espectrómetro de masas de ionización con electrones y sector magnético.

Una pequeña cantidad de muestra se evapora, que entra al espectrómetro de masa; allí es bombardeada por un haz de electrones de alta energía. Esa energía se puede variar, pero en el caso normal es unos 70 electrón volts (eV)- es decir, unos 6700 KJ/mol (1600 Kcal/mol).- Cuando un electrón de alta energía choca con una molécula, expulsa un electrón de valencia de ella y produce un *radical catión* (es *catión* porque la molécula ha perdido un electrón y adquiere una carga positiva; *radical* porque la molécula tiene ahora una cantidad impar de electrones).

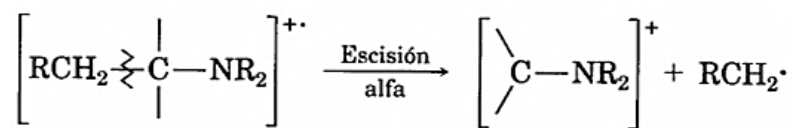


El bombardeo por electrones transfiere tanta energía a las moléculas, que la mayor parte de los radicales catión se *fragmentan* después de formarse. Salen despedidos en pedazos más pequeños, de los cuales algunos son positivos y otros son neutros. En seguida, los fragmentos pasan a través de un tubo curvo, dentro de un campo magnético intenso, que los desvía en cantidades ligeramente distintas, de acuerdo con su razón de masa carga (m/z). El campo magnético no desvía los fragmentos neutros y se pierden en las paredes del tubo, pero el espectrómetro clasifica los trozos con carga positiva y pasan a un detector, que los registra en forma de picos en las distintas relaciones de m/z . Dado que z , la cantidad de cargas en cada ion, suele ser 1, el valor de m/z para cada ion es igual a su masa m .

El espectro de masas de un compuesto se acostumbra a presentar a manera de una gráfica de barras, con las masas (valores de m/z) en el eje x y la intensidad (cantidad de iones de cierta relación m/z que llega al detector) en el eje y . AL pico más alto, se llama pico base, se le suele asignar en forma arbitraria 100% de intensidad.

El espectro de masas de un compuesto es una especie de “huella digital molecular”. Cada molécula se fragmenta de forma única, dependiendo de la estructura y la probabilidad de que dos compuestos tengan espectros idénticos de masas es pequeña. Gracias a esto es posible una sustancia desconocida comparando en computadora su espectro de masas con uno de los más de 220 000 registrados en una base de datos computarizada llamada *Registry of Mass Spectral Data* (Registro de datos sobre espectro de masas). Sin embargo también se puede deducir la información sobre la estructura de una molécula interpretando el patrón de fragmentación observado. La fragmentación se presenta cuando el radical catión de alta energía sale despedido por escisión espontánea de un enlace químico. Uno de los dos fragmentos retiene la carga positiva, mientras que el otro fragmento es un radical neutro.

Dentro de los compuestos orgánicos como lo son las aminas alifáticas, sufren una escisión α característica en el espectrómetro de masas. Se rompe un enlace C-C vecino al átomo de nitrógeno y se produce un radical alquilo y un catión que contiene nitrógeno (Ec. 9):



Ec. 9

VII.2. Espectroscopia en el infrarrojo de moléculas

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo desde justo arriba del visible (7.8×10^{-7} m) hasta unos 10^{-4} m, los compuestos orgánicos se identifican en la región media, de 2.5×10^{-6} m hasta 2.5×10^{-5} m.

Las longitudes de onda en la región infrarroja se expresan en micras ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), y las frecuencias, en número de onda (ν), no en Hertz. El número de onda se da en cm^{-1} y es el recíproco de la longitud de onda, en centímetros (**Ec. 9**):

$$\text{Número de onda } \nu = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \text{Ec. 9}$$

Así la región infrarroja útil va de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Algunas absorciones son específicas en el infrarrojo y la región que va de los 4000 cm^{-1} a los 400 cm^{-1} , en cuatro partes:

1. La región de 4000 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} corresponde a las absorciones causadas por los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H. Los enlaces N-H y O-H absorben en el intervalo de 3300 a 3600 cm^{-1} ; el estiramiento del enlace C-H se presenta cerca de 3000 cm^{-1} .
2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} sucede el estiramiento de los triples enlaces.
3. En la región de 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo, los grupos carbonilo absorben en el intervalo de 1670 a 1780 cm^{-1} y el estiramiento de los alquenos se presenta en el estrecho margen de 1640 a 16680 cm^{-1} .
4. La región debajo de 1500 cm^{-1} es la parte dactiloscópica del espectro infrarrojo, aquí se presenta una gran cantidad de absorciones, debido a una gran diversidad de vibraciones de los enlaces sencillos.

Las aminas primarias, R-NH_2 muestran dos bandas de estiramiento para el enlace N-H en el rango de 3500 hasta 3300 cm^{-1} , mientras que las aminas secundarias, $\text{R}_2\text{N-H}$, muestran sólo una banda en esa región. También puede observarse una banda de flexión en forma de tijera correspondiente a el enlace N-H en el rango de 1560 y 1640 cm^{-1} para aminas primarias y para las aminas secundarias absorben cerca de 1500 cm^{-1} . Sin embargo las aminas terciarias no muestran un estiramiento para el enlace N-H. Se observa un estiramiento para el enlace C-N en el rango de 1350 - 1000 cm^{-1} .

VII.3. Espectroscopia de UV-visible

Es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El principio de la **espectroscopia ultravioleta-visible** involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada **linealmente** con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absorptividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente).

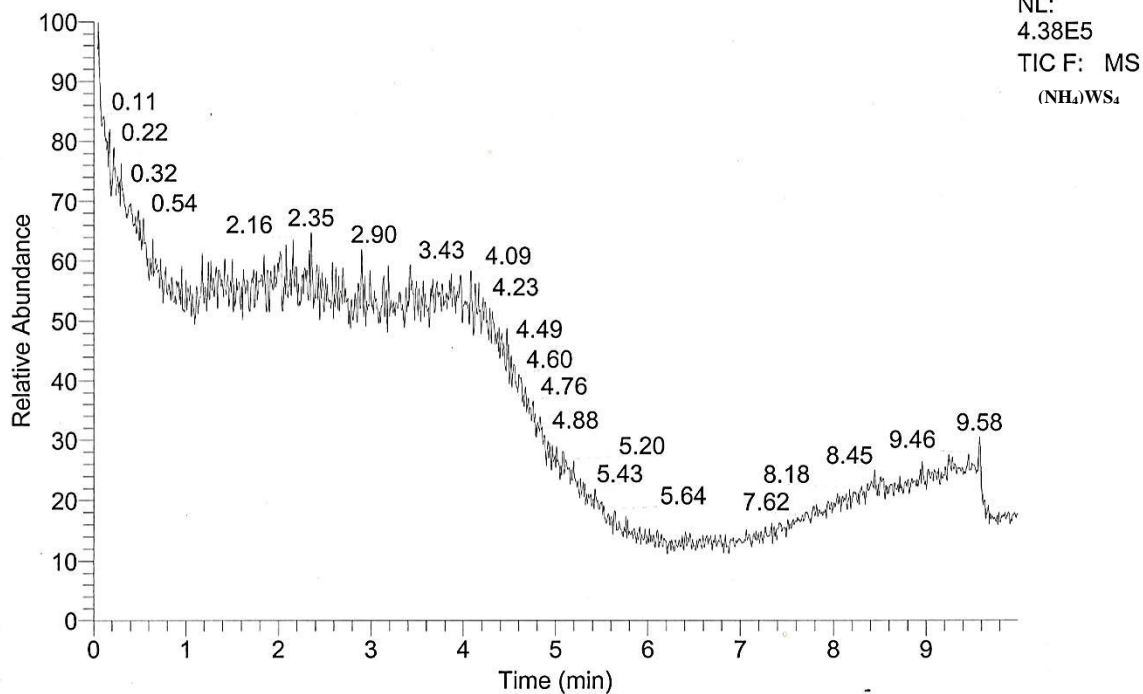
Cuando un fotón UV-Visible de energía adecuada incide en una especie absorbente, un electrón es promovido desde su estado fundamental a un estado electrónico excitado. En absorción UV-Visible, pueden observarse las distintas transiciones electrónicas:

- a) Transiciones $\sigma \longrightarrow \sigma^*$
- b) Transiciones $n \longrightarrow \sigma^*$
- c) Transiciones $n \longrightarrow \pi^*$ y $\pi \longrightarrow \pi^*$

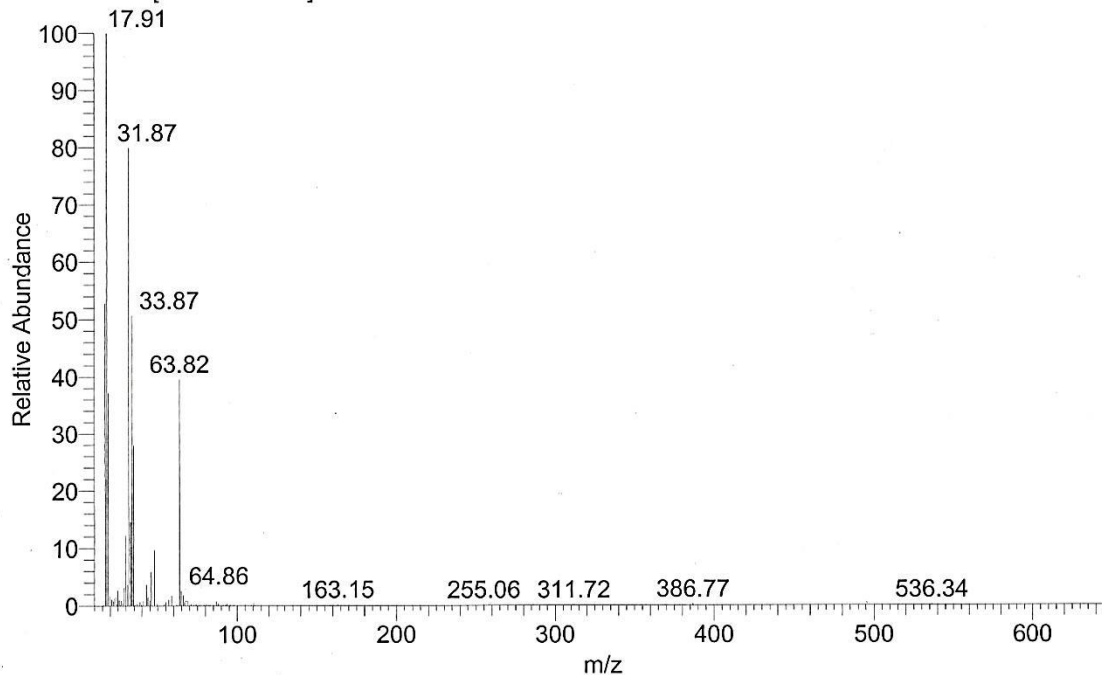
VII.4. Espectros de Masas de los complejos de tungsteno.

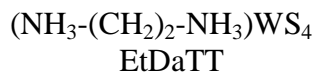
(NH₄)WS₄, TTA

RT: 0.00 - 10.00

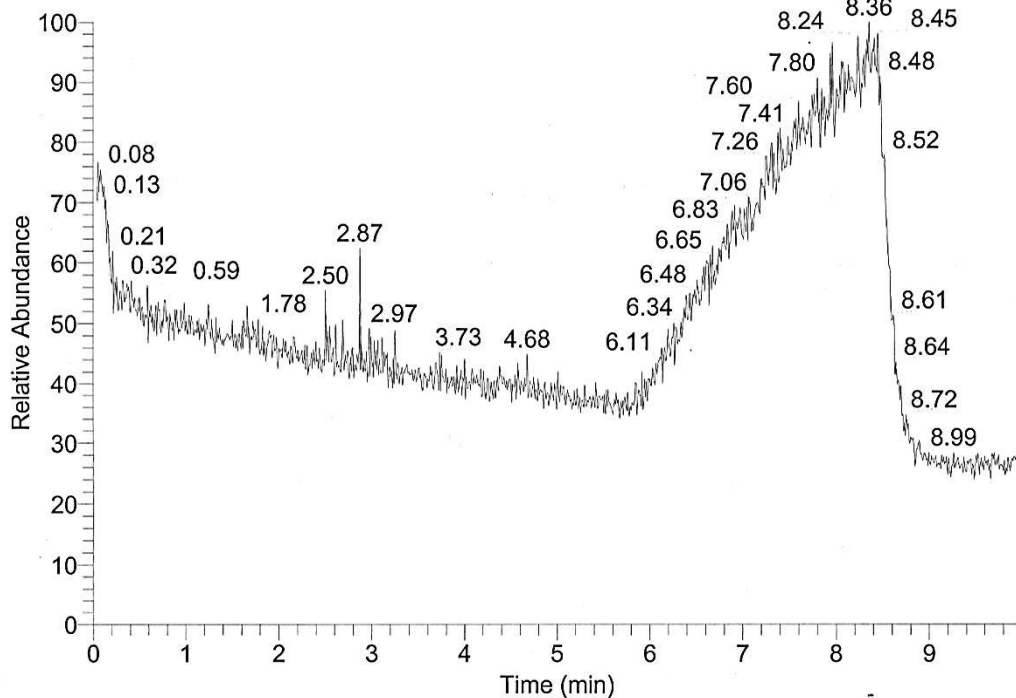


(NH₄)WS₄ #852-858 RT: 7.94-8.00 AV: 7 NL: 1.77E4
T: + c Full ms [10.00-650.00]





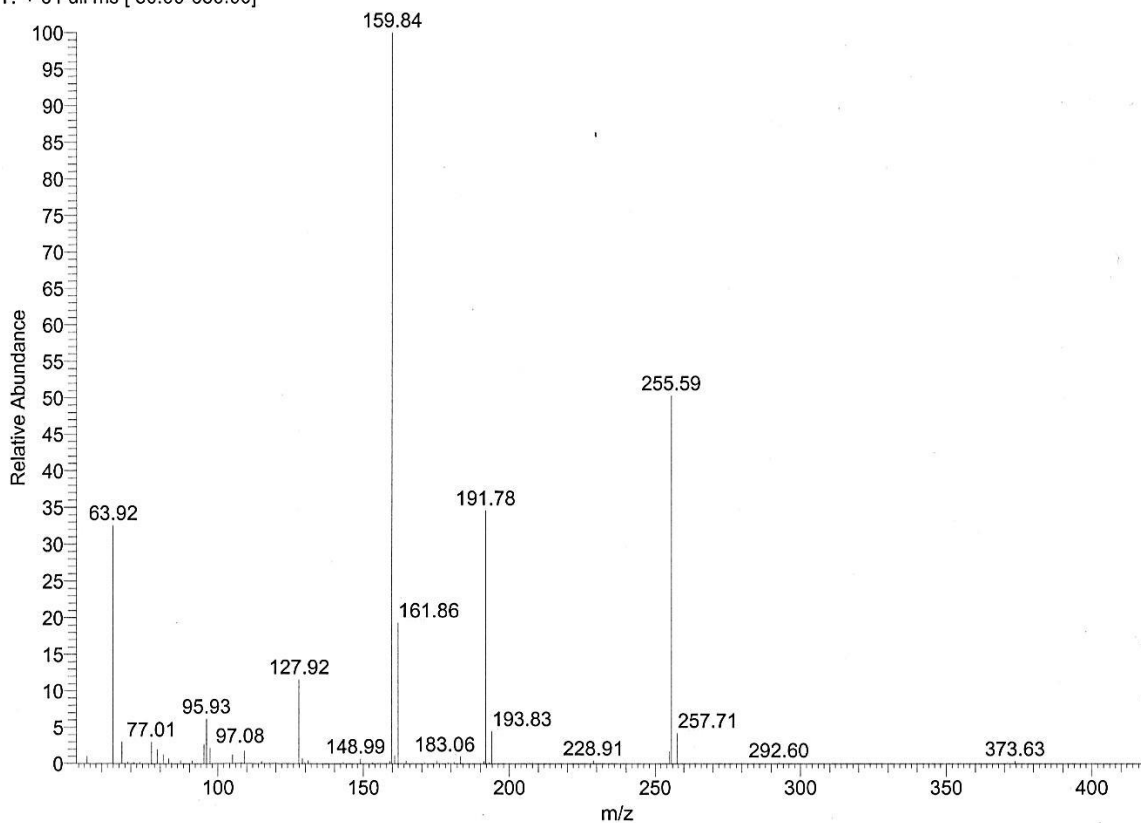
RT: 0.00 - 10.00



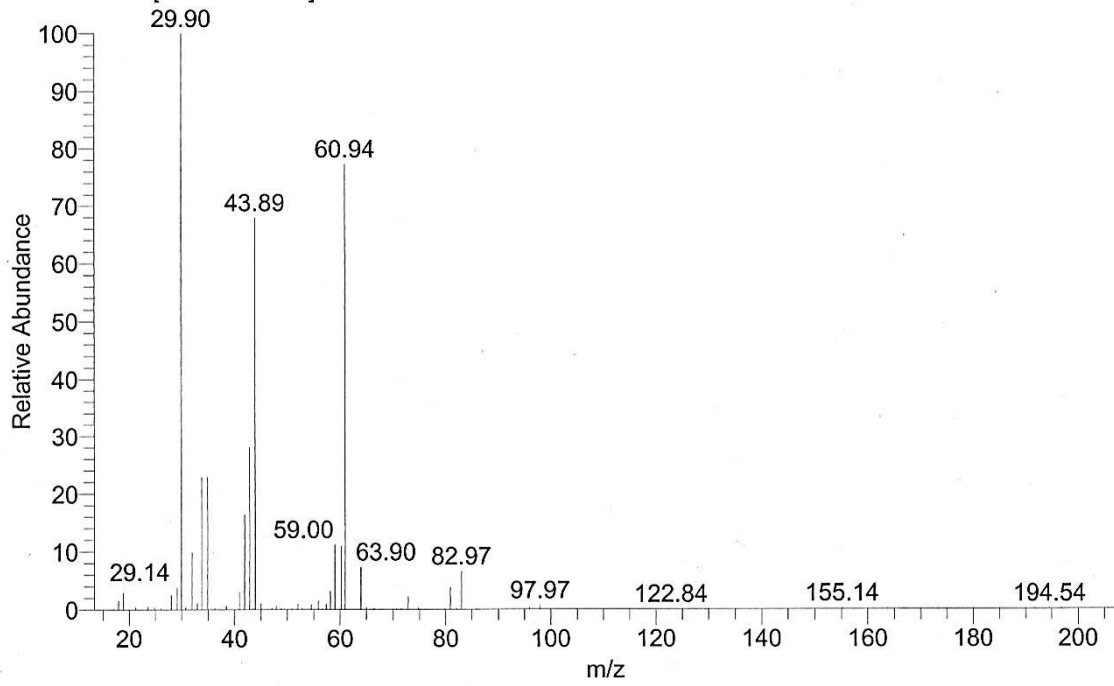
NL:
5.75E5
TIC F: MS
E+DaTT02

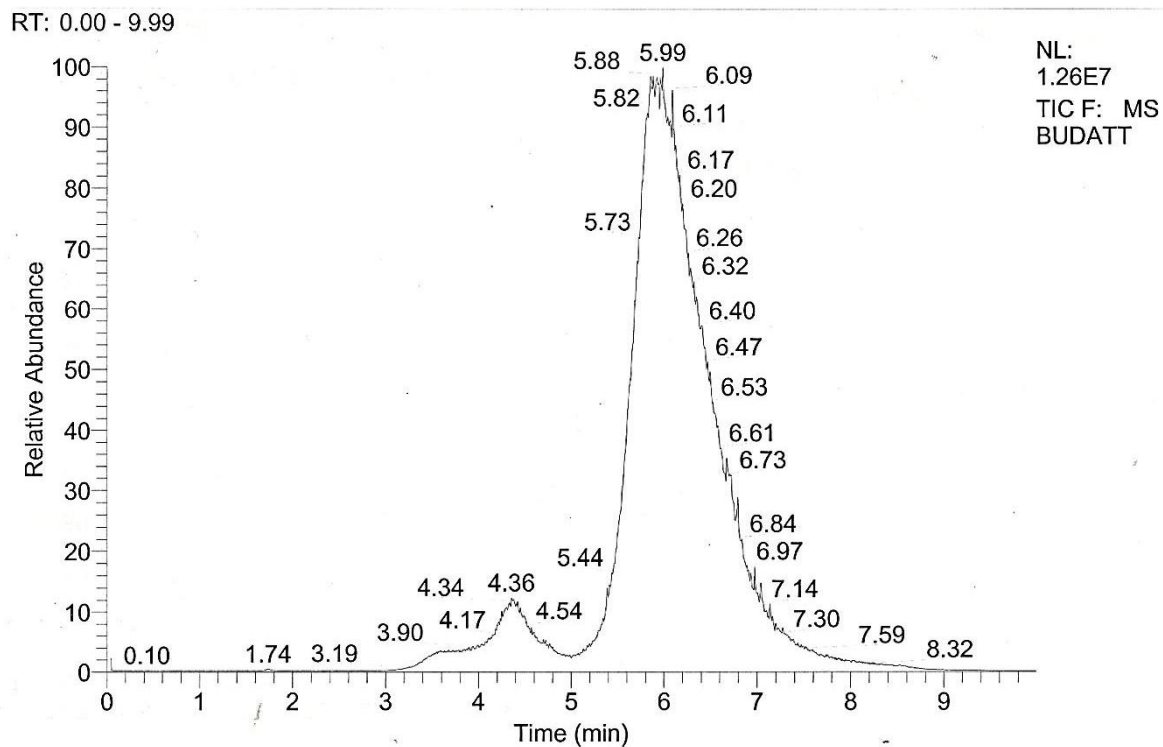
EtDaTT #200 RT: 1.76 AV: 1 NL: 7.28E4

I: + c Full ms [50.00-650.00]

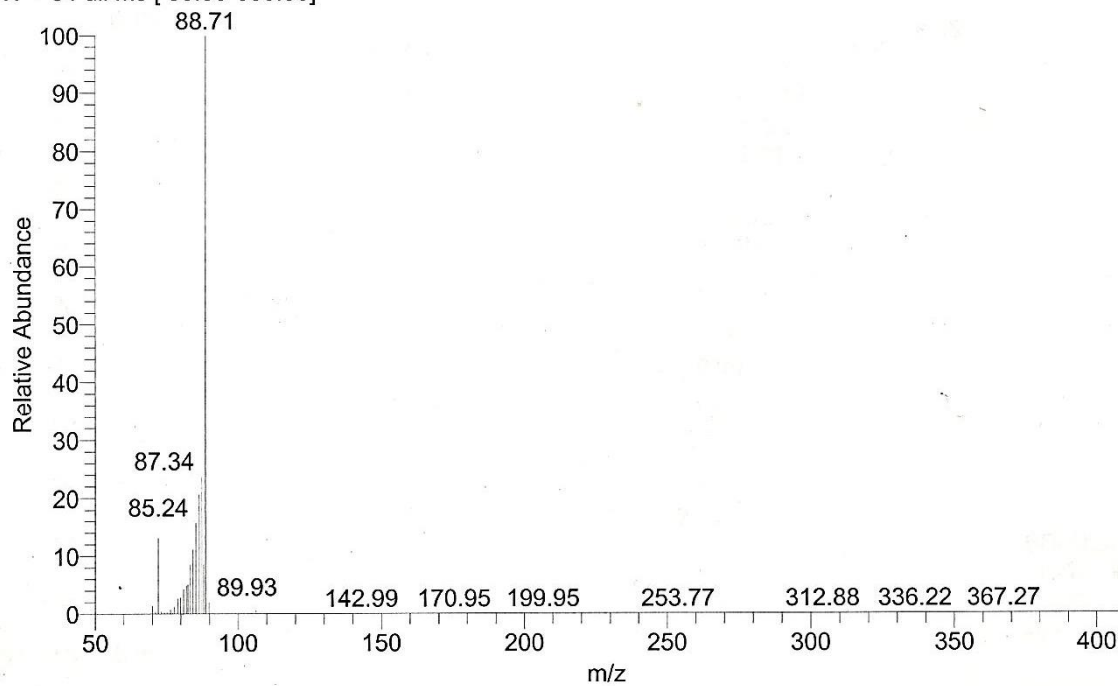


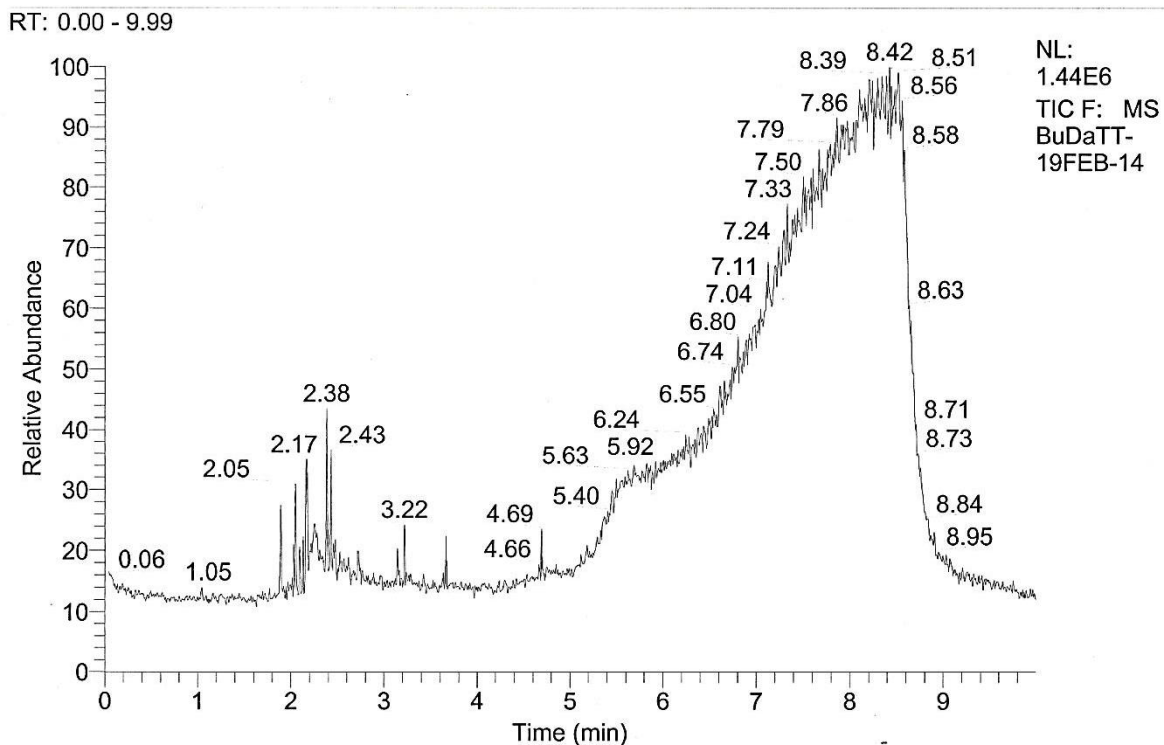
EtDaTT #858 RT: 7.97 AV: 1 NL: 1.22E5
T: + c Full ms [10.00-650.00]



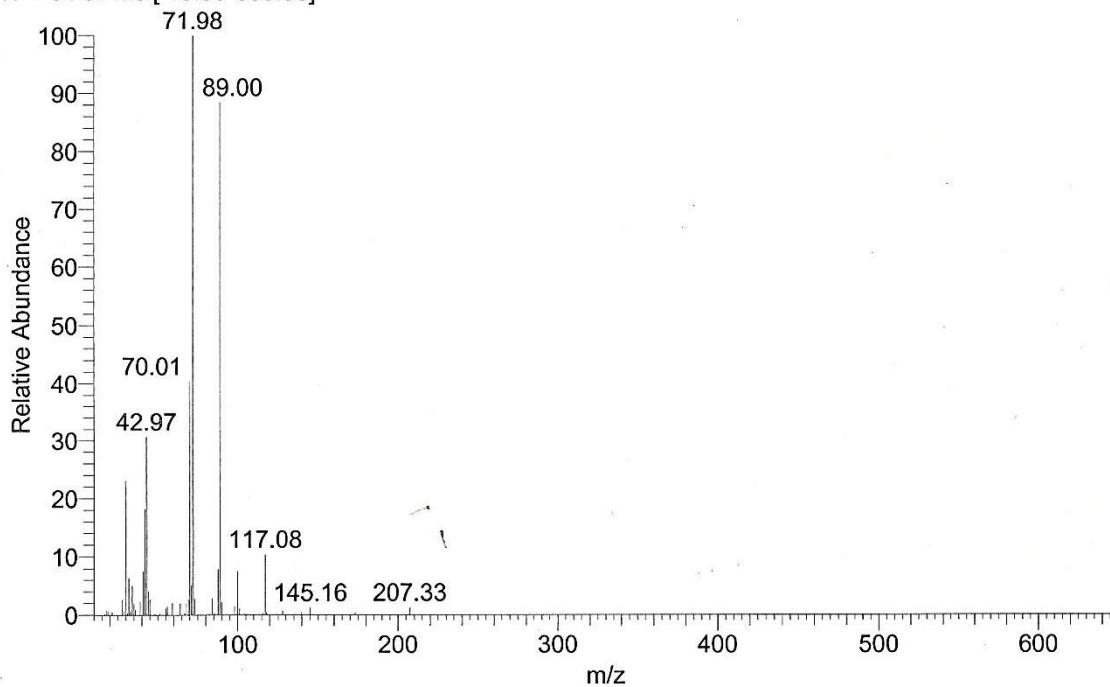


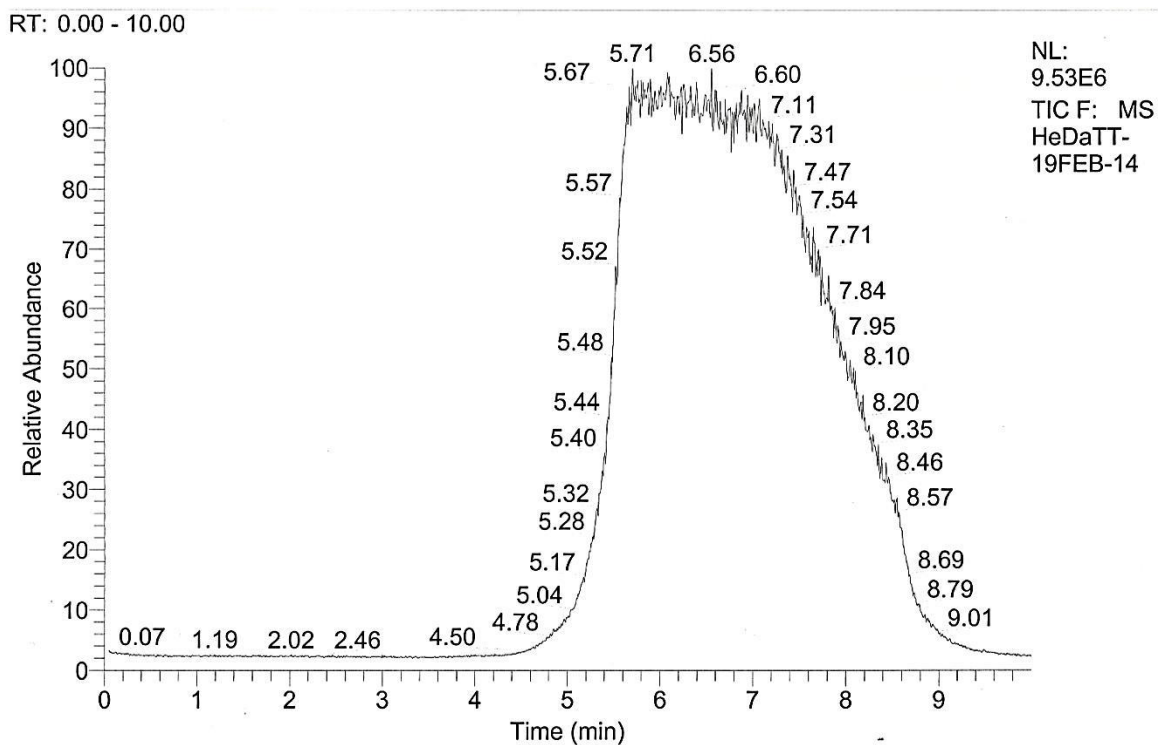
BUDATT #646-701 RT: 5.76-6.24 AV: 56 NL: 4.92E6
T: + c Full ms [50.00-650.00]



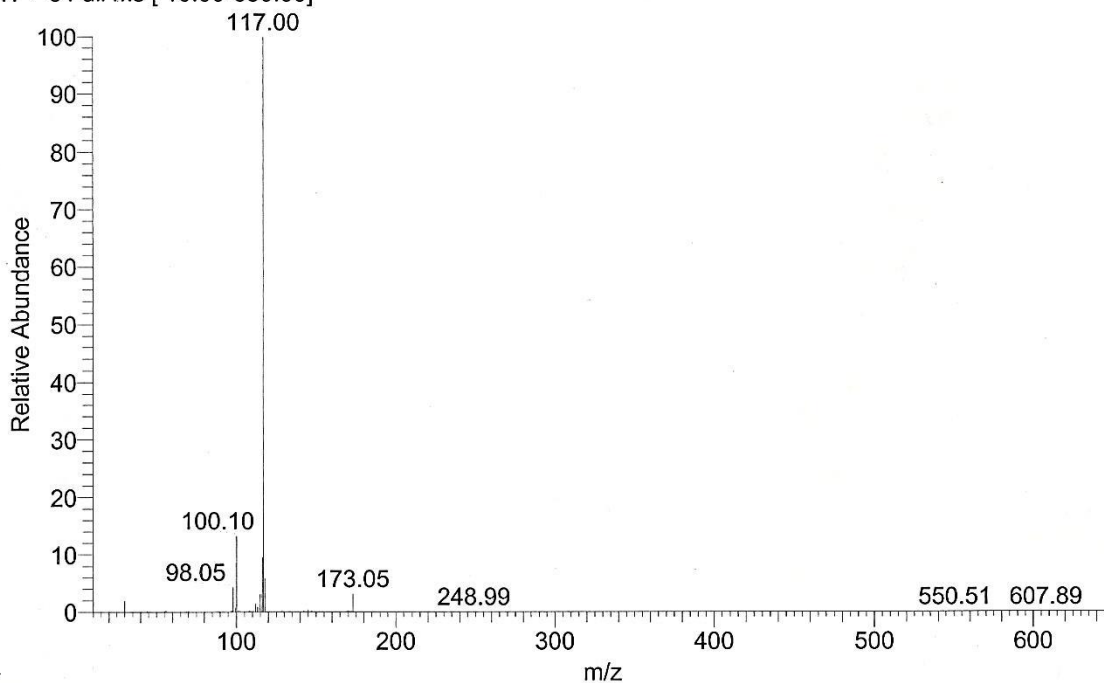


BuDaTT-19FEB-14 #861 RT: 8.00 AV: 1 NL: 3.18E5
T: + c Full ms [10.00-650.00]

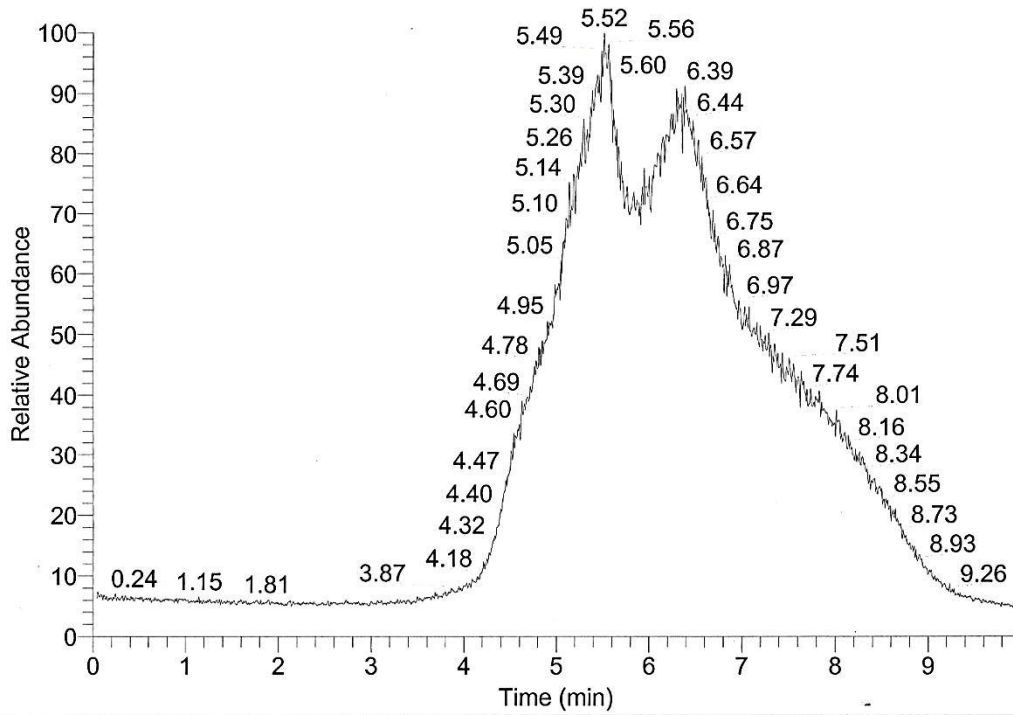




HeDaTT-19FEB-14 #829 RT: 7.69 AV: 1 NL: 4.20E6
T: + c Full ms [10.00-650.00]

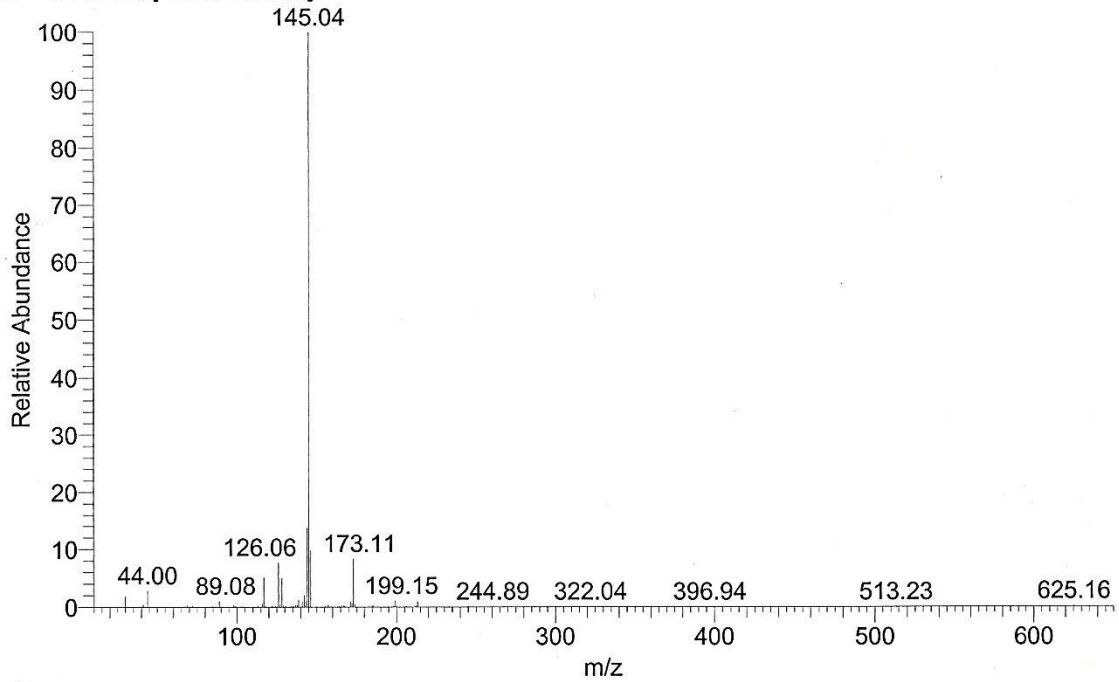


RT: 0.00 - 9.99

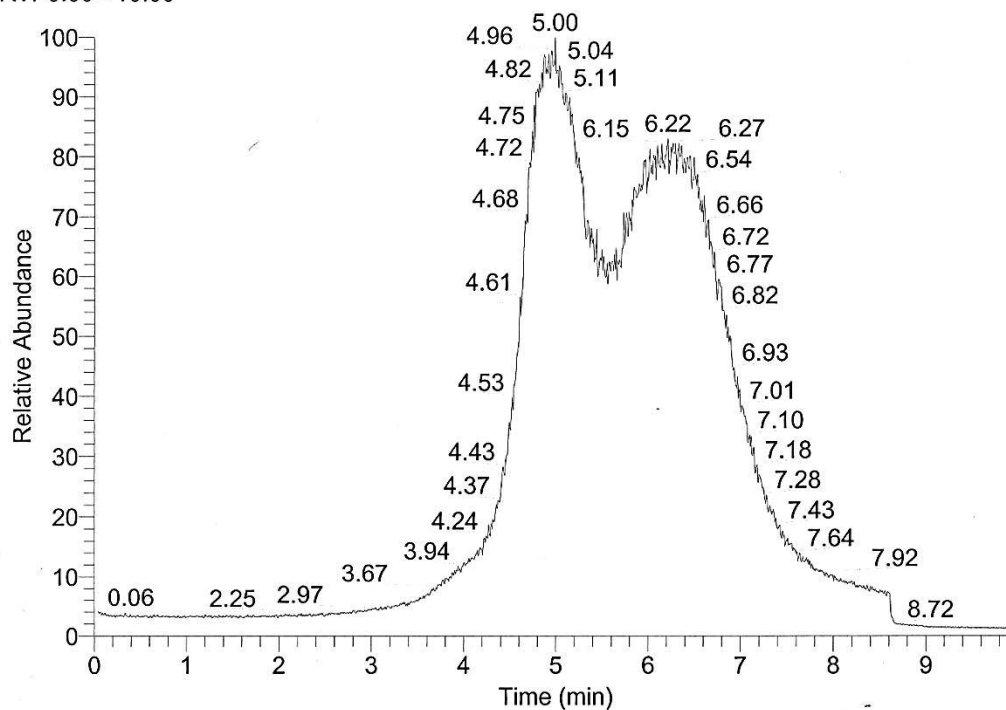


NL:
7.43E6
TIC F: MS
OcDaTT-
19-FEB-14

OcDaTT-19-FEB-14 #684 RT: 6.33 AV: 1 NL: 3.70E6
T: + c Full ms [10.00-650.00]



RT: 0.00 - 10.00



NL:
1.08E7
TIC F: MS
DeDaTT-
19FEB-14

DeDaTT-19FEB-14 #676 RT: 6.25 AV: 1 NL: 5.66E6
T: + c Full ms [10.00-650.00]

