



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**PREDICCION DE ENERGIAS DE ADSORCION DEL DBT Y SUS
DERIVADOS ALQUILADOS EN POLIMEROS
MODIFICADOS CONTENIENDO GRUPOS
HIDROXILO Y AMINO**

TESIS presentada por:

PEDRO NAVARRO SANTOS

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

Morelia, Michoacán

Junio de 2007.

RESUMEN

PREDICCIÓN DE ENERGÍAS DE ADSORCIÓN DEL DBT Y SUS DERIVADOS ALQUILADOS EN POLÍMEROS MODIFICADOS CONTENIENDO GRUPOS HIDROXILO Y AMINO

Por

Pedro Navarro Santos

Junio 2007

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. José Luis Rivera Rojas

Una de las principales fuentes de azufre en el petróleo mexicano es el dibenzotiofeno y sus derivados. Para eliminar estos compuestos comúnmente se utilizan procesos de hidrodesulfuración (HDS) y dehidrodesulfuración (DDS) como hidrotratamientos catalíticos a altas presiones y temperaturas. Los derivados alquílicos de DBT son muy difíciles de eliminar mediante HDS y DDS. Por tanto se propone la adsorción de estos compuestos en materiales poliméricos que contengan grupos funcionales que retengan al dibenzotiofeno y sus derivados alquilados como un proceso alternativo o complementario a los procesos HDS y DDS. Se estudió la energía de adsorción de DBT y sus derivados alquílicos como el 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en monómeros de 2-metil-oxiranil ester 2,4-Diamino-6-hidroximetilpteridina (M) usando cálculos *ab initio* mediante los métodos *Hartree-Fock* (HF) y la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). M contiene un grupo hidroxilo y varios grupos amino, los cuales comúnmente forman puentes de hidrogeno con el azufre. Las estructuras de los complejos fueron optimizadas utilizando HF con un conjunto base 3-21G(d) mientras que la energía fue calculada usando TFD con un conjunto base 6-31G(d,p). Se estudiaron derivados de M que hacen más accesible la interacción del grupo hidroxilo con el átomo de azufre del DBT y sus derivados alquilados antes mencionados. Estos monómeros se construyeron sustituyendo el grupo hidroxilo de M por grupos alcohol del tipo metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol. Se encontró que mientras una molécula de DBT o su derivado alquilado es adsorbida en M mediante la interacción azufre-hidroxilo, algunos

derivados de M se adsorbieron mediante otro tipo de interacción. Algunas de estas interacciones fueron encontradas entre los grupos amino de los derivados de M y los hidrógenos de los compuestos organosulfurados. La energía de adsorción de DBT y sus derivados alquilados fue discutida en función de la longitud de la cadena del grupo alcohol sustituido en M y fue analizada en términos de la densidad electrónica de los complejos.

INDICE

Resumen	iii
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	vii
Agradecimientos	viii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. El problema del azufre en el petróleo	1
1.2. Procesos de adsorción selectiva	4
1.3. Objetivo	6
1.4. Bibliografía	7
Capítulo 2. Modelos Químicos y Modelamiento Molecular	9
2.1. Química computacional	9
2.2. Mecánica molecular	10
2.3. Métodos de cálculo de estructuras electrónicas	11
2.4. Bibliografía	20
Capítulo 3. Resultados	21
3.1. Estructura electrónica del DBT, 4-MDBT y 4, 6-DMDBT	22
3.2. Estructura electrónica del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF	28
3.3. Energía total, momento dipolar y distribución de cargas atómicas de DBT y sus derivados alquilados	35
3.4. Potencial electrostático molecular de moléculas organosulfuradas e hidrosulfuradas	45
3.5. Estructura electrónica del monómero	52
3.6. Energía de adsorción de DBT, 4-MDBT Y 4,6-DMDBT sobre M y sus derivados	55
3.7. Resultados de los complejos M_4 – compuestos desulfurado	67
3.8. Bibliografía	70
Capítulo 4 Conclusiones	72

LISTA DE TABLAS

Geometría optimizada del DBT	23
Geometría optimizada del 4-MDBT	24
Geometría optimizada del 4,6-DMDBT	25
Geometría optimizada del DF	29
Geometría optimizada del 4-MDF	30
Geometría optimizada del 4, 6-DMDF	32
Energía Total del DBT y sus derivados alquilados	35
Momento dipolar del DBT y sus derivados alquilados	36
Distribución de las cargas atómicas del DBT	38
Distribución de las cargas atómicas del 4-MDBT	39
Distribución de las cargas atómicas del 4,6-DMDBT	40
Energía Total y momento dipolar de DF, 4-MDF y 4, 6-DMDF	42
Energía de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sobre las estructuras monoméricas $M_0 - M_5$	58
Energías de adsorción de los compuestos desulfurados sobre M_4	65

LISTA DE FIGURAS

Esquema de cálculo para la solución de un sistema molecular	15
Estructura optimizada del DBT y sus derivados alquilados	21
Estructura optimizada de DF, 4-MDF y 4,6-DMDF	28
Potencial electrostático molecular del DBT	45
Potencial electrostático molecular del 4-MDBT	46
Potencial electrostático molecular del 4,6-DMDBT	47
Potencial electrostático molecular del DF y sus derivados alquilados	49
Potencial electrostático molecular de M	52
Estructuras de los complejos formados por: M – compuestos organosulfúrico	54
Estructura de las moléculas de los monómeros propuestos	57
Energías de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT con M₀ – M₅	59
Estructuras de los complejos M₂ – compuesto organosulfúrico	61
Estructuras de los complejos M₄ – compuesto organosulfúrico	63
Energía de adsorción de compuestos sulfurados e hidrosulfurados en M₄	66

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me dio la oportunidad de vivir y alcanzar los objetivos que he planeado hasta el día de hoy.

Mi agradecimiento a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
Institución que me brindo la oportunidad de realizar estudios de posgrado a través del apoyo económico recibido de CONACYT

Al Dr. José Luis Rivera Rojas

Director de mi trabajo de tesis, persona que me apoyo en todo lo necesario para la realización de éste proyecto de tesis, así como para mi desarrollo académico y personal.

Especialmente:

A mis padres, hermanos y Lileny, de los cuales recibí siempre su apoyo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el problema que estudiamos en este trabajo, éste problema se genera por los daños que causan los compuestos organosulfurados contenidos en combustibles como gasolina y diesel, tanto para el ser humano como para el ambiente. Debido a nuevas regulaciones ambientales, los límites permisibles de las emisiones de azufre se redujeron, por lo que se propone un proceso complementario-alternativo al HDS y DDS. Además en esta sección se plantean los objetivos de este trabajo.

1.1 El problema del azufre en el petróleo

El petróleo producido en el sureste de México tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados [1.1] e inclusive dentro de esta región, hay diferencias en la distribución de compuestos azufrados entre el petróleo obtenido en la parte noreste de la del sureste; en el noreste los compuestos sulfurados se presentan principalmente en la forma de alquilbenzotiofenos, mientras que en el sureste en la forma de alquildibenzotiofenos. Si los compuestos sulfurados no son extraídos de los productos refinados del petróleo como gasolina y diesel, ellos pueden dañar la salud de humanos y animales, los cultivos, los bosques y aún las construcciones a través del proceso de lluvia ácida [1.2]. Los compuestos organosulfurados empiezan a causar problemas durante la etapa de extracción en los pozos petroleros, donde estos compuestos junto con el sulfuro de hidrógeno y el agua se adhieren a la parte interna de los tubos que extraen el petróleo y eventualmente bloquean el flujo de petróleo a través del pozo, dejándolo inservible [1.3].

Los procesos de hidrodesulfurización son comúnmente empleados en refinerías para hidrogenar los compuestos organosulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno; tales procesos usan catalizadores bi- y tri-metálicos frecuentemente hechos de Ni, Co y Mo [1.4, 1.5] y condiciones de proceso entre 1.38 – 20.70 MPa y 560 – 700 K, dependiendo del

combustible procesado [1.6]. Los procesos de hidrodesulfurización son muy eficientes eliminando tioles, sulfuros y disulfuros, pero no son tan eficientes eliminando moléculas organosulfuradas conteniendo grupos aromáticos.

Las regulaciones actuales para Estados Unidos de América (fuente importante de abastecimiento de combustibles de México) para el contenido de azufre en combustibles son 350 ppm en gasolina [1.7], y 500, 5000 y 3000 ppm en peso (límite superior) en diesel para transporte, industrial y para aviones, respectivamente [1.8]. Para el año 2006 habrá reducciones en estos niveles y los nuevos límites serán 30 ppm en gasolina, y 15, 500 y 3000 ppm para los respectivos combustibles de diesel. Para que las empresas productoras de combustibles puedan cumplir con estas nuevas regulaciones, nuevos procesos o catalizadores tendrán que ser desarrollados [1.6].

La calidad del aire de las ciudades depende directamente de las emisiones de desechos gaseosos de vehículos automotores e industriales circunvecinas. Por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas suspendidas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3) que puede ser emitido.

Con unas pocas excepciones, todos los modos de transporte emiten contaminación al aire producto de la combustión de combustibles fósiles líquidos. Por lo tanto, actualmente la mayor parte de los transportes emiten contaminantes similares, si bien la abundancia relativa de éstos depende de la composición exacta del combustible y detalles de las condiciones de combustión. Las emisiones en masa más significativas del transporte a la atmósfera son de dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O) provenientes de la quema completa del combustible. Sin embargo, si la combustión es incompleta, también se formará monóxido de carbono (CO) y será emitido junto con hidrocarburos volátiles y partículas de carbón con

tamaños que van desde menos de 20 nm hasta 30 ó 100 nm con aproximadamente la misma masa en cada tamaño [1.2].

El azufre contenido en el combustible se oxida casi totalmente a dióxido de azufre (SO_2) y trióxido de azufre (SO_3) durante la combustión, con el primero de ellos representando entre el 95% - 98% del total y algunas veces a sulfato el cual puede ayudar en la formación de partículas en el escape de los automóviles. Muchas otras impurezas tales como el vanadio en el combustible no quemado contribuyen a la formación de partículas en la atmósfera [1.9]. A temperaturas altas de combustión el nitrógeno atmosférico (N_2) es oxidado a óxido nítrico y en pequeñas cantidades a dióxido de nitrógeno (NO_2). El óxido nitroso (N_2O) es emitido sólo en pequeñas cantidades en los procesos de combustión, pero es algo más abundante en los escapes de autos provistos de convertidores catalíticos [1.9].

Uno de los problemas más importantes causados por éstas emisiones al ambiente es la llamada “lluvia ácida”, la cuál se considera ácida si tiene un pH inferior a 5.5. Este fenómeno es provocado por el azufre contenido en los combustibles, que al ser quemados principalmente en termoeléctricas, autos, aviones y otras industrias se transforma en dióxido de azufre que en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de las altas capas de la atmósfera, a través de reacciones fotoquímicas, se convierte en ácido sulfúrico que se precipita con las lluvias siendo el principal causante (en más del 70 %) de la lluvia ácida [1.1]. Por un mecanismo similar también se produce ácido nítrico a partir del nitrógeno de la atmósfera durante la combustión, el cual desde luego también contribuye a la lluvia ácida.

El agua de estas lluvias es muy ácida, lo que provoca la destrucción de árboles y otras especies vegetales, la acidificación de los suelos y pérdida de nutrientes como magnesio y calcio. Adicionalmente, a la solubilidad en el suelo del aluminio, también causado por la lluvia ácida, éste último provoca dificultades en los árboles en la absorción de agua. Toda esta pérdida de nutrientes disminuye la resistencia de los bosques a infecciones e insectos y a las condiciones climáticas adversas.

También daña las especies animales, principalmente las acuáticas, al aumentar la acidez de los lagos y ríos, lo cual suele ser mortal para muchas especies de vida acuática como las truchas, ranas, salamandras, cangrejos de río, el salmón e incluso el fitoplancton. Al ser éste la base de la cadena alimenticia, su disminución afecta a los demás eslabones reduciendo la disponibilidad del alimento para las demás especies incluido el hombre. Todos estos problemas se agravan con las lluvias fuertes o el escurrimiento de nieve en zonas frías, a estos períodos cortos pero muy dañinos se les denomina acidificación episódica [1.10]. Además, la lluvia ácida causa la corrosión en la infraestructura de las ciudades incluyendo monumentos históricos y edificios de toda clase, viéndose reflejado principalmente en las grandes ciudades como México, París, Londres, Nueva York.

En los últimos años un número importante de trabajos experimentales han sido desarrollados para separar o eliminar los compuestos organosulfurados del petróleo o de los productos del mismo, entre los más destacados son la biodesulfurización [1.11, 1.12], oxidación catalítica combinada con tratamientos de sonificación y extracción con solventes [1.13], descomposición sono-química [1.14], adsorción selectiva con metales de transición en silica gel [1.15], con zeolitas conteniendo cationes metálicos [1.16, 1.17], con aerogeles [1.18], con hidrogeles [1.19], con carbones activados [1.20, 1.21] y algunos estudios han mostrado que los compuestos organosulfurados pueden ser extraídos selectivamente usando procesos de extracción supercrítica [1.22].

1.2 Procesos de Adsorción Selectiva

El objetivo de los procesos de adsorción selectiva es adsorber compuestos organosulfurados selectivamente, es decir sin llevar en la carga adsorbida otros compuestos orgánicos similares como bencenos y alquilbencenos [1.15, 1.17, 1.18 – 1.21, 1.23, 1.24]. Si estos procesos van a ser competitivos y no van solo a trasladar la contaminación, entonces el agente adsorbente deberá tener la capacidad de regenerarse, preferiblemente con un método sencillo como un tratamiento térmico. Para que la regeneración se pueda llevar a cabo solo con

calentamiento entonces el contaminante debe ser solo fisisorbido y no quimisorbido en el adsorbente. Se espera que dichos procesos sean eficientes a temperatura y presión ambiente, lo que los haría particularmente promisorios, debido a que a estas condiciones de proceso la demanda de energía del proceso sería baja.

Metales de transición soportados en silica gel han sido empleados por Ma y col., [1.24] para tratar mezclas modelo de diesel consiguiendo capacidades de adsorción de 1.1 mg de azufre por cada gr adsorbente para producir diesel con < 1 ppm en peso de azufre; el adsorbente fue regenerado por un simple tratamiento con solventes, sin probar la capacidad del adsorbente regenerado. Aerogeles han sido empleados por Hagi y Erkey a temperatura y presión ambiente [1.18], consiguiendo adsorber entre 11.2 y 15.1 mg de azufre por cada gr de aerogel sin que ninguna prueba se hiciera para tratar de regenerar el adsorbente.

Yang y col., [1.16, 1.17] emplearon adsorbentes formados de zeolitas conteniendo cationes de cobre y plata consiguiendo limpiar cargas de diesel comercial hasta una concentración de < 0.2 ppm en peso de azufre utilizando 1 gr de adsorbente por cada 18.9 mg de azufre, además el adsorbente se regeneró por un tratamiento térmico a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de auto-reducción con una pérdida de 5 % en su capacidad de adsorción.

Aburto y Le Borgne [1.19] han conseguido adsorber selectivamente productos de la oxidación de dibenzotiofeno (DBT), pero con una capacidad mucho menor que los estudios anteriores. Adsorbentes formados de carbones activados, modificados a través de un proceso de oxidación con persulfato de amonio, han sido empleados por Ania y Bandosz [1.21] consiguiendo las más altas capacidades de adsorción, el máximo valor reportado es de 82 mg de azufre por cada gr de carbón activado en mezclas modelo de petróleo; para concentraciones en equilibrio de 200 mg de azufre en la mezcla, las capacidades de adsorción varían entre 25 y 48 mg de azufre por gr de carbón activado, mientras que para soluciones muy diluidas, las capacidad de adsorción varia entre 5 y 10 mg de azufre por gr de adsorbente. Los carbones activados no pudieron ser regenerados usando simples métodos de calentamiento a altas temperaturas.

1.3. Objetivo

El objetivo general de este trabajo es estudiar la energía de adsorción de compuestos organosulfurados en polímeros conteniendo grupos funcionales hidroxilo y grupos amino.

1.3.1 Objetivos específicos

- ✓ Estudiar la formación de complejos de derivados alquilados del DBT y monómeros conteniendo grupos hidroxilo y amino.
- ✓ Modificar el monómero estudiado haciendo más accesible los grupos funcionales del monómero al átomo de azufre.
- ✓ Seleccionar el monómero óptimo en términos de la mayor energía de adsorción y de la interacción azufre - hidrógeno.

CAPÍTULO 2. MODELOS QUÍMICOS Y MODELAMIENTO MOLECULAR

En este capítulo se describirán algunos métodos computacionales aplicados a cálculos de química teórica, algunos de estos métodos se utilizaron en este trabajo para llevar a cabo optimizaciones de geometrías moleculares, minimizaciones de energía total, cálculo de propiedades fisicoquímicas, entre otras. Estos resultados nos ayudarán para analizar y describir los sistemas estudiados en este trabajo.

2.1. Química computacional

El objetivo de la química computacional es producir y utilizar programas informáticos para el estudio de propiedades (como energía, momento dipolar, frecuencias de vibración, etc.) de moléculas y en menor medida, sólidos extendidos. Esta área de la química es utilizada para desarrollar algoritmos y teorías que permiten predicciones precisas de propiedades atómicas o moleculares, o mecanismos de reacción para las reacciones químicas. Se usan este tipo de programas y metodologías existentes para aplicarse a problemas químicos específicos.

Hay dos tipos de aproximaciones dentro del estudio de la química computacional:

- Estudios computacionales para encontrar un punto de partida para la síntesis en laboratorio.
- Estudios computacionales para explorar mecanismos de reacción y explicar observaciones en reacciones ya vistas en el laboratorio.

Existen dos áreas de estudio dentro de la química computacional dedicadas a la estructura molecular y a su reactividad: mecánica molecular y la teoría de la estructura electrónica, ambas realizan los siguientes tipos de cálculos:

- Calculan la energía de una estructura molecular particular (arreglo espacial de átomos o núcleos y electrones). Así como relacionan las propiedades calculadas con la energía predicha.

- Realizan la optimización de geometrías a partir de una configuración molecular inicial dada, buscando el mínimo cercano a esta configuración inicial.
- Calculan las frecuencias vibracionales de las moléculas, resultado del movimiento interatómico. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la estructura atómica, y así, los cálculos de las frecuencias pueden predecir propiedades que sean función de ésta.

2.2. Mecánica molecular

La mecánica molecular utiliza las leyes de la física clásica para predecir estructuras y propiedades moleculares. Cada método de mecánica molecular está caracterizado por:

- Un campo de fuerza particular, compuesto por un conjunto de ecuaciones que define cómo varía el potencial con la posición de los átomos en la molécula.
- Una serie de átomos tipo que definen las características de un elemento en un contexto químico específico. Por ejemplo, el átomo de carbono en un carbonilo es tratado de diferente forma al átomo de carbono enlazado a tres hidrógenos. Por tanto, el tipo de átomo depende de su hibridación, carga y tipo de átomos a los que se encuentra enlazado.
- Uno o más conjuntos de parámetros que ajustan las ecuaciones y tipos de átomos a los datos experimentales. Estos parámetros están definidos como *constantes de fuerza*, las cuales dan los valores utilizados en las ecuaciones que relacionan las características atómicas con las componentes de energía y los datos estructurales como longitudes y ángulos de enlace.

Los cálculos realizados mediante mecánica molecular no tratan los electrones de un sistema molecular explícitamente, pero están optimizados en el cálculo basado en la interacción electrón - núcleo. Los efectos electrónicos se encuentran implícitos en los campos de fuerza. Esto hace que mecánica molecular sea muy eficiente computacionalmente respecto a otro tipo de

técnica, y pueda ser utilizado para hacer cálculos en moléculas muy grandes (del orden de miles de átomos), pero está limitado en la clase de sistema molecular, no todos los campos de fuerza pueden ser usados para los sistemas de interés; y por otro lado, los efectos electrónicos no son los predominantes, por lo que no se pueden hacer estudios sobre procesos que involucren formación o rompimiento de enlaces; y las propiedades moleculares que dependan del ambiente electrónico no son reproducibles mediante mecánica molecular.

2.3. Métodos de cálculos de estructuras electrónicas

El objetivo de los cálculos de estructuras electrónicas es obtener las propiedades de sistemas conociendo solamente su constitución atómica. Algunas propiedades de interés como la geometría y estructura de las moléculas se obtienen considerando el cambio de energía de una molécula respecto a la posición inicial de los átomos.

Los métodos de cálculos de estructuras electrónicas están basados principalmente en las leyes de la mecánica cuántica, más que en mecánica clásica. Los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger. Pero sólo para muy pocos sistemas ésta ecuación puede ser resuelta exactamente debido a la complejidad de su cálculo.

2.3.1. Hamiltoniano Molecular

Es bien sabido que las partículas principales que conforman una molécula son los núcleos y los electrones, ya que son las especies subatómicas que contribuyen para que los elementos químicos tengan propiedades diferentes entre ellos. Los núcleos están definidos por su número atómico Z , mientras que los electrones se caracterizan por su carga elemental negativa q^- .

Es llamado Hamiltoniano Molecular \hat{H} al Hamiltoniano que representa la energía de los electrones y de los núcleos de una molécula. Este operador incluye la suma de la contribución de dos términos: la energía cinética \hat{T} de las partículas cargadas que conforman los átomos y las interacciones de origen electrostático que son llamadas interacciones coulombianas \hat{U} entre los dos tipos de partículas. El Hamiltoniano Molecular se puede escribir en su forma más sencilla de la siguiente manera:

$$H = T + U \quad (2.1)$$

Por otra parte la contribución cinética de una partícula según la física clásica puede ser representada como:

$$T = \frac{mv^2}{2} \quad (2.2)$$

De manera análoga para cualquier particular en un sistema de 3 dimensiones la ecuación 2.2 se puede escribir como:

$$T = \frac{m}{2} \left(\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)^2 \right) \quad \text{ó}$$

$$T = \frac{m}{2} \nabla^2 \quad (2.3)$$

Entonces, para un sistema de n partículas las contribuciones debido a la energía cinética de los neutrones \hat{T}_n y de los electrones \hat{T}_e serian expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$\hat{T}_n = -\sum_i \frac{h^2}{2M_i} \nabla^2_{\mathbf{R}_i} \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{h^2}{2m_i} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} \quad (2.5)$$

Siendo la ecuación (2.4) el operador que representa la energía cinética de cada núcleo en un sistema y la ecuación (2.5) es el operador que representa la energía cinética de cada electrón en un sistema.

De igual manera, la ecuación que describe la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo para un sistema de n partículas se puede escribir como:

$$\hat{U}_{en} = -\sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

La energía potencial generada por las repulsiones electrón-electrón se pueden representar mediante la ecuación:

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

Finalmente, la ecuación que representa la energía potencial debido a las repulsiones núcleo-núcleo se puede escribir como:

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \sum_i \sum_{j > i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.8)$$

Donde \mathbf{R}_i y \mathbf{r}_i representan las coordenadas nucleares y coordenadas electrónicas respectivamente y Z_i es el número atómico.

El acoplamiento de las ecuaciones (2.5) – (2.8) describe la energía de los electrones del campo electrostático nuclear \hat{H}_{el} , por lo que el Hamiltoniano electrónico sería:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} \quad (2.9)$$

La ecuación (2.9) no incluye la contribución debido al movimiento de los núcleos, ya que de acuerdo a la aproximación Born - Oppenheimer [2.1], al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es correspondientemente pequeña. El movimiento de los núcleos es mucho más lento que el movimiento de los electrones, así como es supuesto que los núcleos no son acelerados por fuerzas externas como lo haría un electrón. Por tal motivo, la energía cinética que contribuirían los núcleos al sistema sería prácticamente nula respecto a la contribución electrónica.

El método de solución de la ecuación de Schrödinger implica el modelo de interacciones entre dos cuerpos, por lo que los resultados son 2 a 2. Lo anterior representa que en el Hamiltoniano se determinan interacciones por pares núcleo - electrón y electrón - electrón.

De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. Por tanto, los electrones se adaptan 'instantáneamente' a cualquier posición de los núcleos.

El Hamiltoniano se aplica sobre la expresión matemática o función que describa a una o más partículas, dicha función se le conoce como función de onda. Una función de onda Ψ describe o explica el movimiento y características de una o más partículas. Se postula que la función de onda de un sistema contiene toda la información que puede describir las propiedades de dicho sistema [2.2]. Para poder calcular la función de un sistema, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger, la cual en su más simple expresión se puede escribir de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{el} \Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

Donde E representa la energía total del sistema.

La solución exacta de dicha ecuación se restringe a sistemas muy simples como el átomo de hidrógeno donde solo se considera un núcleo y un electrón, de manera que dependiendo del estado energético del átomo de hidrógeno se han obtenido funciones de onda, las cuales se conocen como orbitales hidrogenoides [2.2]. Por tal motivo para resolver la ecuación 2.10 para un sistema molecular, se recurre a aproximar la función de onda molecular (Ψ_{mol}) mediante orbitales hidrogenoides los cuales dependen únicamente de las posiciones espaciales de las partículas y de su spin, ya que el electrón presenta dualidad onda-partícula [2.3].

A pesar que generalmente es aceptada la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [2.2] asociada al Hamiltoniano de Coulomb de una molécula, esta ecuación predecirá la mayor parte de las propiedades de dicha molécula, incluyendo su estructura

tridimensional. Los cálculos basados en el Hamiltoniano de Coulomb generan resultados aproximados, sin embargo la actual implementación de códigos para Química Computacional no supera el 5% de error en índices energéticos, de topologías electrónicas o estructurales respecto a determinaciones experimentales.

El esquema de cálculo para un sistema molecular es mostrado en la figura 2.1, el cual se repite de manera iterativa hasta la tolerancia fijada en el programa de solución. El cual como salida obtenemos la energía del sistema así como la función de onda mediante la cual podemos calcular las propiedades fisicoquímicas de interés de un sistema en particular.

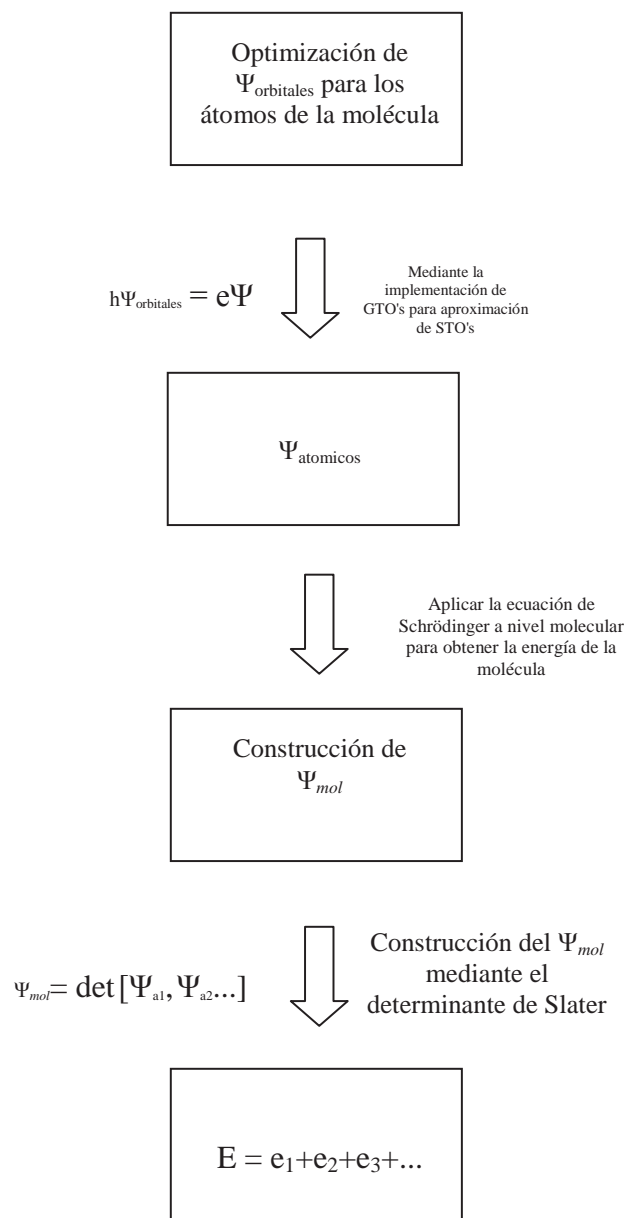


Figura 2.1. El esquema de cálculo para la solución de un sistema molecular.

Los orbitales hidrogenoides que constituyen la función de onda, tiene una forma matemática computacionalmente costosa la cual se le conoce como orbitales tipo Slater (STO) [2.2]. Para hacer computacionalmente viable la construcción de la función de onda del sistema a estudiar, los STO's se recurre a combinaciones lineales de funciones matemáticas más simples que generalmente son del tipo gaussiano (GTO) [2.2].

El conjunto de GTO's usado en la aproximación de STO's, se le conoce como funciones de base, las cuales son en las que se aplica el Hamiltoniano Coulombico. La precisión de la función de onda a obtener depende de la combinación de GTO's seleccionada durante el proceso de cálculo.

Los métodos de cálculo de estructura electrónica se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación 2.10, así como por las diferentes consideraciones para construir la función de onda Ψ_{mol} . Estos métodos pueden ser semi empíricos y métodos *ab initio*.

Los métodos semi empíricos son versiones simplificadas de la Teoría de Hartree-Fock [2.4, 2.5], estos métodos utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional. Estos métodos resuelven en forma aproximada la ecuación de Schrödinger que depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico bajo estudio. Los métodos semi empíricos tienen un bajo costo computacional, y proveen una descripción cualitativa razonable, pero la exactitud en la predicción cuantitativa de la energía y las estructuras moleculares depende de que tan buenos sean los conjuntos de parámetros utilizados, el tamaño del sistema y tipo de átomos que lo conformen.

Los métodos *ab initio* (primeros principios), a diferencia de la mecánica molecular y los métodos semi empíricos, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales como:

1. La velocidad de la luz.
2. Las masas y cargas de electrones y núcleos.
3. La constante de Plank.

Los métodos *ab initio*, a diferencia de los semi empíricos, predicen las propiedades de los sistemas con mayor exactitud desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo. Las clases más populares de métodos *ab initio* son: *Hartree- Fock*, teoría de las perturbaciones de *Moller-Plesset*, interacción de configuraciones, *coupled cluster*, matrices de densidad reducida, y teoría del funcional de la densidad; que algunos difieren en considerar esta teoría dentro de los métodos *ab initio*. Cada clase contiene diversos métodos que usan diferentes variantes de la teoría, típicamente orientados a una propiedad molecular concreta, o a un conjunto especial de moléculas. La abundancia de estos métodos es una prueba de que no hay un método único que sea adecuado para todos los propósitos. En principio, sería imposible usar un método "exacto" y aplicarlo a todas las moléculas.

Los métodos de cálculo Hartree-Fock (HF) también llamados de *campo autoconsistente*, son procedimientos iterativos para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estado excitados. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos. De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica. Con estos tipos de métodos es posible obtener buenos resultados para la optimización de geometrías moleculares, más no buenas

aproximaciones en cálculos de energías, por lo que se recurrirá a un método basado en la Teoría del Funcional de la Densidad para el cálculo de energías moleculares en nuestros sistemas.

Un funcional es una función cuyo argumento que recibe es otra función. La teoría del Funcional de la Densidad (TFD) es una formulación alternativa de la mecánica cuántica en la que la cantidad central es la densidad electrónica del sistema y no la función de onda de muchos cuerpos. La ventaja es que la densidad es un objeto mucho más simple que dicha función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular, estos métodos a diferencia de los Hartree Fock si llevan a cabo cálculos de correlación electrónica. La desventaja es que no conocemos de manera exacta las ecuaciones de la teoría del funcional de la densidad y debemos aproximarlas.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Para identificar las perspectivas de los materiales adsorbentes para separar compuestos organosulfurados, es necesario conocer información molecular acerca de los compuestos organosulfurados que se pretenden eliminar de las corrientes de combustibles. Esta información se puede obtener a través de un estudio de la estructura electrónica de los compuestos, la cual nos permite obtener propiedades moleculares tales como geometría molecular, densidad electrónica, potencial electrostático, momento dipolar, etc.

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en este trabajo, se comienza reportando los resultados para el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados así como los resultados del difenilo y sus derivados alquil sustituidos, para estos compuestos se presenta la geometría molecular optimizada, energía total, momento dipolar, cargas atómicas y potencial electrostático molecular.

Se propone una estructura monomérica la cual contiene varios grupos funcionales amino y un grupo funcional hidroxilo que pueden interaccionar con el átomo de azufre de los compuestos organosulfurados. Además se construyeron nuevas estructuras monoméricas que hacen más accesible la interacción del átomo de azufre de los compuestos organosulfurados con el grupo hidroxilo de los monómeros.

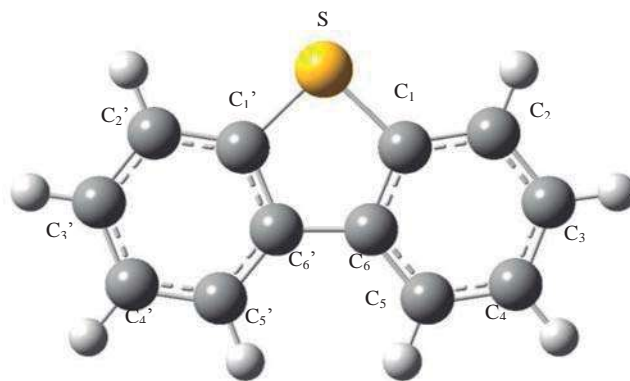
Se presentan las estructuras obtenidas de los monómeros estudiados, así como los resultados de los complejos formados por el DBT y sus derivados alquilados con los monómeros estudiados. Además se realizaron análisis de las energías de adsorción de los complejos, se seleccionó el monómero que presentó la formación de complejos apropiados con los compuestos organosulfurados y se comparó la energía de adsorción con los complejos hidrodesulfurados.

3.1. Estructura electrónica del dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno 4,6-dimetil dibenzotiofeno

El DBT es un hidrocarburo aromático azufrado plano que está conformado por 2 anillos aromáticos unidos entre si mediante un átomo de azufre y un enlace carbono-carbono. Una representación gráfica de la conformación de este compuesto se muestra en la figura 3.1.a. El 4-MDBT es un derivado alquilado que se obtiene al sustituir el átomo de hidrógeno de alguno de los carbonos C_2 en el DBT por un grupo metilo, mientras que el 4,6-DMDBT se obtiene sustituyendo los hidrógenos de los dos átomos de carbono C_2 por grupos metilo. En las figuras 3.1.b y 3.1.c se representa gráficamente la estructura del 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Dos de los hidrógenos de los grupos metilo sustituidos son los únicos átomos que están fuera del plano de estas últimas dos moléculas.

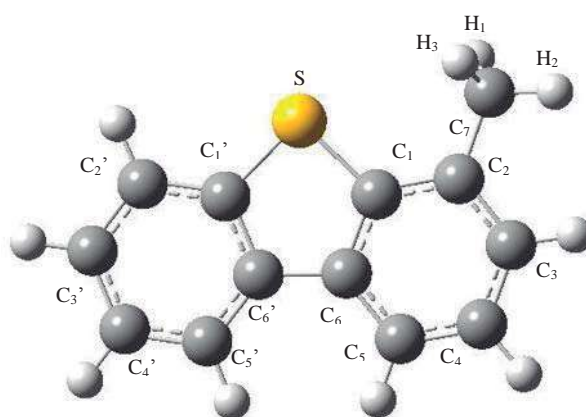
La geometría de los compuestos antes mencionados fue optimizada con el método Hartree-Fock utilizando el conjunto base 3-21G(d) haciendo uso del software *Gamess* [3.1]. Las distancias de enlace y los ángulos de valencia del DBT de su geometría optimizada son reportados en la Tabla 3.1. Los ángulos diedros no son reportados porque el DBT al ser una molécula totalmente plana, todos los ángulos diedros valen 0 o 180° . La estructura experimental del DBT ha sido determinada experimentalmente mediante cristalografía de rayos X [3.2] y también se reporta en la Tabla 3.1 para comparación. El error porcentual absoluto que presentan los cálculos realizados respecto a los valores experimentales también se reporta en la Tabla 3.1, y de estos resultados encontramos que el error máximo para la distancia de enlace se presentó en la distancia C_6-C_6' la cual fue de 1.39 %, mientras que para el ángulo de valencia el error máximo absoluto encontrado fue 0.85% para el ángulo $C_1-C_2-C_3$. Estos errores tan bajos en la geometría nos dan confianza en el método y conjunto base empleados en los cálculos de la optimización de las geometrías de los compuestos organosulfurados y sus posteriores complejos con monómeros.

a)



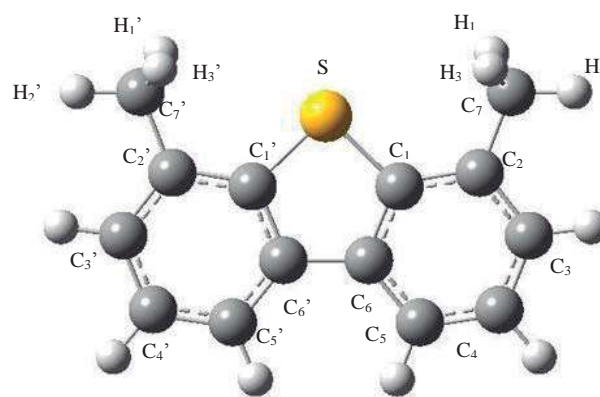
Dibenzotiofeno

b)



4-metil dibenzotiofeno

c)



4, 6-dimetil dibenzotiofeno

Figura 3.1. Estructura optimizada de las moléculas: a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT. El azufre es representado por la esfera de mayor tamaño en las 3 estructuras.

Las distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros optimizados de las moléculas del 4-MDBT y 4,6 DMDBT son reportados en la Tabla 3.2 y 3.3, respectivamente. No se encontraron resultados experimentales ni teóricos reportados en la literatura para las geometrías de estos compuestos. También se reportan en las Tablas 3.2 y 3.3 las diferencias de las distancias de enlace y ángulos de valencia del 4-MDBT y 4,6-DMDBT con respecto a los valores calculados del DBT para efecto de comparación. La sustitución de los hidrógenos de los carbonos C₂ del DBT por grupos metilo no altera significativamente su estructura base. Se producen distorsiones máximas en la estructura base de 0.006 Å en distancias de enlace y 1.383° en ángulos de valencia.

Dos de los hidrógenos unidos a cada uno de los grupos metilo de las moléculas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT se encuentran orientados fuera del plano principal de la molécula, aproximadamente ±60° respecto al plano principal, mientras que el tercero se encuentra en el plano de la molécula y alejado del átomo de azufre. La distancia S-H con los hidrógenos más cercanos es de 3.106 Å. Esta orientación de los átomos de hidrógeno es el resultado de la interacción fuerte que tienen los hidrógenos que se encuentran fuera del plano principal con el átomo de azufre. Esta interacción provoca que el ángulo formado por el azufre y los carbonos adyacentes C₂ y C₁ vaya disminuyendo en dirección al átomo de carbono del grupo metilo sustituido.

Tabla 3.1 Geometría optimizada del DBT.

DBT			
	HF/3-21G(d)	Experimental ^[3.1]	Error porcentual absoluto
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	(Å)	
S-C ₁	1.755	1.740	0.86
C ₁ -C ₆	1.395	1.409	0.99
C ₁ -C ₂	1.385	1.386	0.07
C ₂ -C ₃	1.379	1.384	0.36
C ₃ -C ₄	1.392	1.385	0.51
C ₄ -C ₅	1.378	1.370	0.59
C ₅ -C ₆	1.390	1.392	0.14
C ₆ '-C ₆	1.461	1.441	1.39
<i>Ángulo de valencia</i>	(°)	(°)	
S-C ₁ -C ₆	112.6	112.3	0.27
C ₁ -S-C ₁ '	91.0	91.5	0.55
S-C ₁ -C ₂	126.3	126.2	0.08
C ₁ -C ₂ -C ₃	118.8	117.8	0.85
C ₁ -C ₆ -C ₆ '	111.9	111.9	0.00
C ₂ -C ₃ -C ₄	120.6	121.6	0.82
C ₃ -C ₄ -C ₅	120.5	120.5	0.00
C ₄ -C ₅ -C ₆	119.6	120.0	0.33
C ₅ -C ₆ -C ₁	119.4	118.7	0.59
C ₆ -C ₁ -C ₂	121.1	121.6	0.41
C ₅ -C ₆ -C ₆ '	128.7	129.4	0.54
H-C ₂ -C ₁	120.6		

Tabla 3.2 Geometría optimizada del 4-MDBT.

4-MDBT					
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	Diferencia con DBT (Å)	<i>Ángulo de valencia</i>	(°)	Diferencia con DBT (°)
S-C ₁	1.757	0.002	S-C ₁ -C ₆	112.478	0.122
C ₁ -C ₆	1.394	0.001	C ₁ -S-C ₁ '	91.004	0.004
C ₁ -C ₂	1.390	0.005	S-C ₁ -C ₂	125.639	0.661
C ₂ -C ₃	1.382	0.003	C ₁ -C ₂ -C ₃	117.420	1.380
C ₃ -C ₄	1.392	0.000	C ₁ -C ₆ -C ₆ '	111.993	0.093
C ₄ -C ₅	1.377	0.001	C ₂ -C ₃ -C ₄	121.396	0.796
C ₅ -C ₆	1.390	0.000	C ₃ -C ₄ -C ₅	120.622	0.122
C ₆ '-C ₆	1.461	0.000	C ₄ -C ₅ -C ₆	119.183	0.417
C ₂ -C ₇	1.514		C ₅ -C ₆ -C ₁	119.496	0.096
S-C ₁ '	1.754		C ₆ -C ₁ -C ₂	121.883	0.783
C ₁ '-C ₆ '	1.395		C ₅ -C ₆ -C ₆ '	128.511	0.189
			H-C ₂ '-C ₁ '	120.642	0.001
C ₁ '-C ₂ '	1.385		C ₁ -C ₂ -C ₇	120.660	
C ₂ '-C ₃ '	1.379		C ₇ -C ₂ -C ₃	121.920	
C ₃ '-C ₄ '	1.392		S-C ₁ '-C ₂ '	126.313	
C ₄ '-C ₅ '	1.378		S-C ₁ '-C ₆ '	112.579	
C ₅ '-C ₆ '	1.390		C ₆ -C ₆ '-C ₁ '	111.945	
			C ₆ -C ₆ '-C ₅ '	128.680	
			C ₁ '-C ₂ '-C ₃ '	118.831	
<i>Ángulo diedro</i>	(°)		C ₂ '-C ₃ '-C ₄ '	120.592	
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₁	-59.895		C ₃ '-C ₄ '-C ₅ '	120.461	
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₂	180.000		C ₄ '-C ₅ '-C ₆ '	119.633	
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₃	59.901		C ₅ '-C ₆ '-C ₁ '	119.374	
			C ₆ '-C ₁ '-C ₂ '	121.108	

Tabla 3.3 Geometría optimizada del 4,6-DMDBT.

4,6-DMDBT					
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	Diferencia con DBT (Å)	<i>Ángulo de valencia</i>	(°)	Diferencia con DBT (°)
S-C ₁	1.757	0.002	S-C ₁ -C ₆	112.469	0.131
C ₁ -C ₆	1.394	0.001	C ₁ -S-C ₁ '	91.024	0.024
C ₁ -C ₂	1.391	0.006	S-C ₁ -C ₂	125.642	0.658
C ₂ -C ₃	1.382	0.003	C ₁ -C ₂ -C ₃	117.417	1.383
C ₃ -C ₄	1.392	0.000	C ₁ -C ₆ -C ₆ '	112.019	0.119
C ₄ -C ₅	1.376	0.002	C ₂ -C ₃ -C ₄	121.392	0.792
C ₅ -C ₆	1.390	0.000	C ₃ -C ₄ -C ₅	120.625	0.125
C ₆ '-C ₆	1.461	0.000	C ₄ -C ₅ -C ₆	119.178	0.422
C ₂ -C ₇	1.514		C ₅ -C ₆ -C ₁	119.500	0.100
<i>Ángulo diedro</i>	(°)		C ₆ -C ₁ -C ₂	121.889	0.789
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₁	-59.897		C ₅ -C ₆ -C ₆ '	128.481	0.219
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₂	180.000		C ₁ -C ₂ -C ₇	120.675	
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₃	59.890		C ₇ -C ₂ -C ₃	121.909	

3.2 Estructura electrónica del difenilo, 4 – metil difenilo y 4, 6-Dimetil difenilo

La estructura electrónica de los compuestos hidrodesulfurados de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT fueron también estudiados. Estos compuestos reciben el nombre de difenilos.

El difenilo (DF) es un compuesto que está formado por dos anillos aromáticos los cuales se encuentran unidos entre si por un enlace simple carbono-carbono. Una representación gráfica de la conformación del DF se muestra en la figura 3.2.a. El 4-metil difenilo (4-MDF) es un derivado alquilado del DF que se obtiene al sustituir el hidrógeno unido a alguno de los carbonos C₂ del DF por un grupo metilo, mientras que el 4,6-dimetil difenilo 4,6-DMDF se obtiene al sustituir ambos hidrógenos de los carbonos C₂ del DF por grupos metilo correspondientes. Representaciones gráficas del 4-MDF y 4,6-DMDF se muestran respectivamente en la figura 3.2.b y 3.2.c.

Al comparar cada una de estas conformaciones con sus análogos compuestos azufrados DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se observa que el DBT y sus derivados alquilados son estructuras completamente planas, mientras que para las conformaciones del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF, cada uno de los anillos aromáticos se encuentra sobre planos diferentes formando un ángulo de $51 \pm 0.12^\circ$, teniendo como eje de rotación el enlace carbono-carbono que une los anillos aromáticos.

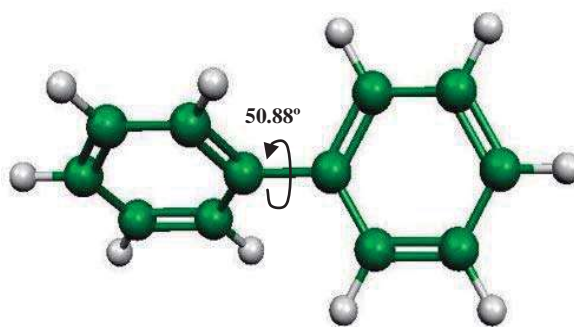
Las geometrías del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF fueron optimizadas mediante el método HF con el conjunto base 3-21G(d). En la Tabla 3.4 se reportan los valores optimizados de las distancias de enlace, los ángulos de valencia y los ángulos diedros del DF. También se muestra en la Tabla 3.4 la conformación del DF reportada previamente utilizando el método TFD y el conjunto base B3LYP/6-31G(d,p) para efectos de comparación [3.3]. Se encontró que la diferencia máxima entre los valores reportados y los valores calculados para distancias de enlace fue de 0.02 Å, además se encontró una diferencia en el ángulo de torsión entre los anillos aromáticos de 12.48°. Por otro lado, Imamura y col. [3.4] reportaron también el valor del ángulo de torsión entre los anillos aromáticos del DF utilizando el método HF/3-21G(d), pero no reportaron valores del resto de la geometría del DF, del valor reportado encontramos una

diferencia de 0.12° con respecto al valor calculado en este trabajo. La diferencia del valor del ángulo diedro reportado usando el conjunto base B3LYP/6-31G(d,p) [3.3] respecto al valor calculado en este trabajo fue debido a que estos autores optimizaron la geometría del DF mediante TFD y además utilizaron un conjunto base diferente. No se encontraron valores experimentales para dilucidar qué conjunto base produce mejores resultados.

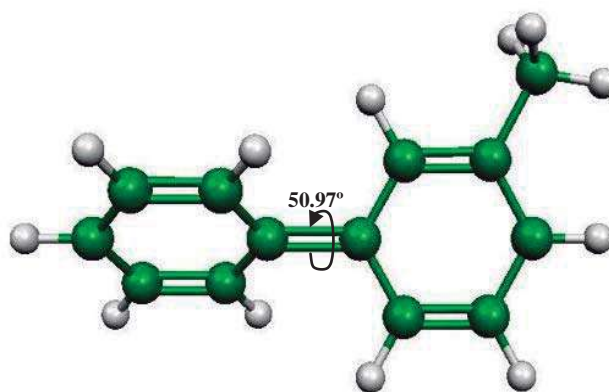
Las distancias de enlace, los ángulos de valencia y los ángulos diedros de la geometría optimizada del 4-MDF se reportan en la Tabla 3.5. Además se muestran los valores reportados en la literatura de la geometría del 4-MDF [3.5] usando TFD con el método B3LYP/6-31G(d) para efectos de comparación. La diferencia máxima que se encontró en los valores calculados y los reportados para las distancias de enlace del 4-MDF fue de 0.02 \AA del enlace $C_6'-C_1'$, $C_3'-C_4'$ y $C_4'-C_5'$. La diferencia máxima encontrada para el ángulo de valencia fue de 0.8° para el ángulo $C_5'-C_6'-C_1'$, además en el cálculo del ángulo diedro $C_1-C_6-C_6'-C_1'$ se encontró una diferencia de 12.27° entre el valor calculado en este trabajo y el valor reportado. La diferencias encontradas en la optimizaron la estructura del 4-MDF se debe a que se usaron un método y un conjunto base diferente.

La geometría del 4-MDF no cambió significativamente respecto a la geometría base del DF ya que la diferencia máxima de la distancia de enlace fue de 0.006 \AA encontrada en el enlace C_1-C_2 , la diferencia máxima del ángulo de valencia fue de 1.412° presentada en el ángulo $C_1-C_2-C_3$ y la diferencia encontrada en el ángulo de torsión de los planos de los anillos aromáticos del 4-MDF respecto al DF fue de 0.092° .

a)



b)



c)

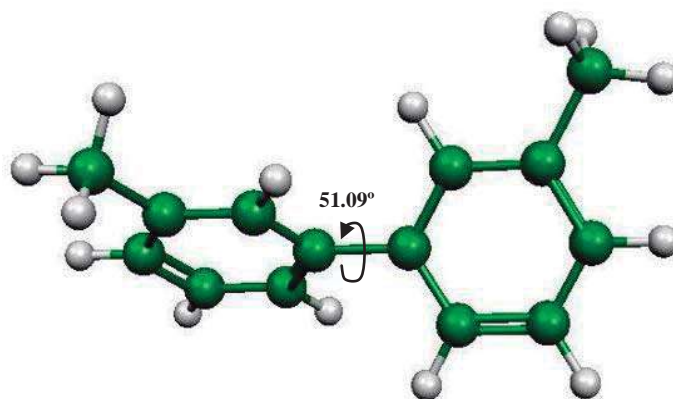


Figura 3.2. Estructura optimizada de las moléculas y ángulos diedros formados por los planos principales de los anillos aromáticos: a) DF, b) 4-MDF y c) 4,6-DMDF.

Tabla 3.4 Geometría optimizada del DF obtenida usando el método HF/ 3-21G(d).

DF				
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	Valor reportado ^[3,4]	<i>Ángulo de valencia</i>	(°)
C ₆ -C ₁	1.390	1.41	C ₆ -C ₁ -C ₂	120.546
C ₁ -C ₂	1.383	1.39	C ₁ -C ₂ -C ₃	120.206
C ₂ -C ₃	1.384	1.40	C ₂ -C ₃ -C ₄	119.629
C ₃ -C ₄	1.384		C ₃ -C ₄ -C ₅	120.205
C ₄ -C ₅	1.383		C ₄ -C ₅ -C ₆	120.546
C ₅ -C ₆	1.390		C ₅ -C ₆ -C ₁	118.869
C ₆ -C ₆ '	1.490	1.49	C ₅ -C ₆ -C ₆ '	120.562
			C ₁ -C ₆ -C ₆ '	120.570
<i>Ángulo diedro</i>	(°)			
C ₁ -C ₆ -C ₆ '-C ₁ '	50.881	38.40		

Tabla 3.5 Geometría optimizada del 4-MDF obtenida usando el método HF/3-21G(d).

4-MDF					
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	Valores reportados ^[3,7]	<i>Ángulo de valencia</i>	(°)	Valores reportados ^[3,7]
C ₆ -C ₁	1.387	1.40	C ₆ -C ₁ -C ₂	121.350	
C ₁ -C ₂	1.389		C ₁ -C ₂ -C ₃	118.794	
C ₂ -C ₃	1.385	1.40	C ₂ -C ₃ -C ₄	120.401	
C ₃ -C ₄	1.385	1.40	C ₃ -C ₄ -C ₅	120.396	120.4
C ₄ -C ₅	1.381	1.39	C ₄ -C ₅ -C ₆	120.033	
C ₅ -C ₆	1.391		C ₅ -C ₆ -C ₁	119.026	118.3
C ₆ -C ₆ '	1.490	1.49	C ₅ -C ₆ -C ₆ '	120.502	
C ₆ '-C ₁ '	1.390	1.41	C ₁ -C ₆ -C ₆ '	120.472	
C ₁ '-C ₂ '	1.383		C ₁ -C ₂ -C ₇	119.967	
C ₂ '-C ₃ '	1.384		C ₇ -C ₂ -C ₃	121.237	120.8
C ₃ '-C ₄ '	1.384	1.40	C ₆ -C ₆ '-C ₁ '	120.595	
C ₄ '-C ₅ '	1.383	1.40	C ₆ -C ₆ '-C ₅ '	120.541	
C ₅ '-C ₆ '	1.390		C ₆ '-C ₁ '-C ₂ '	120.551	121.0
C ₂ -C ₇	1.518	1.51	C ₁ '-C ₂ '-C ₃ '	120.204	
			C ₂ '-C ₃ '-C ₄ '	119.625	
<i>Ángulo diedro</i>	(°)		C ₃ '-C ₄ '-C ₅ '	120.208	
C ₁ -C ₆ -C ₆ '-C ₁ '	50.973	38.70	C ₄ '-C ₅ '-C ₆ '	120.547	
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₁	-59.822		C ₅ '-C ₆ '-C ₁ '	118.864	118.1
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₂	179.914				
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₃	59.972				

En la Tabla 3.6 se reporta la conformación optimizada del 4,6-DMDF, se presentan las distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros. Para el 4,6-DMDF no se encontraron reportados datos experimentales de la geometría. La geometría del 4,6-DMDF tampoco cambió significativamente con respecto a la geometría base del DF. La diferencia máxima en distancia de enlace es de 0.005 Å (C_1-C_2), en ángulos de valencia es de 1.047° ($C_1-C_2-C_3$) y 0.210° en ángulos diedros ($C_1-C_6-C_6'-C_1'$).

Al comparar los hidrógenos unidos al carbono C_7 del 4-MDF y del 4,6-DMDF, se encontró que dos de los hidrógenos del 4-MDF se encuentran fuera del plano principal del anillo aromático sustituido aproximadamente a $\pm 60^\circ$ y el tercero aproximadamente sobre el plano principal de la molécula, mientras que los tres hidrógenos unidos al carbono C_7 del 4,6-DMDF se encuentran fuera del plano del anillo aromático, se encuentran rotados $10 \pm 0.391^\circ$ respecto a los hidrógenos del grupo metilo sustituido del 4-MDF.

La conformación del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF al ser comparada con sus análogos compuestos equivalentes DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT encontramos que la distancia de enlace C_6-C_6' que une los anillos aromáticos del DF es 0.029 Å más largo respecto a la distancia C_6-C_6' calculado para el DBT. La distancia C_2-C_7 del 4-MDF y 4,6-DMDF fue 0.06 Å más larga respecto a la distancia equivalente de los derivados alquilados del DBT.

La conformación de los hidrógenos de los grupos metilo del 4,6-DMDF comparada respecto a la estructura reportada en este trabajo para el 4,6-DMDBT se observó que la rotación fuera del plano que presentan estos átomos se deben probablemente a que el 4,6-DMDF no tiene cerca de los grupos metilo sustituidos algún átomo con alta densidad electrónica que evite la libre rotación de los hidrógenos de los grupos metilos sustituidos.

Tabla 3.6 Geometría optimizada del 4, 6-DMDF obtenida usando el método HF/3-21G(d).

4,6-DMDF			
<i>Distancia de enlace</i>	(Å)	<i>Ángulo de valencia</i>	(°)
C ₆ -C ₁	1.387	C ₆ -C ₁ -C ₂	121.349
C ₁ -C ₂	1.388	C ₁ -C ₂ -C ₃	118.799
C ₂ -C ₃	1.385	C ₂ -C ₃ -C ₄	120.397
C ₃ -C ₄	1.385	C ₃ -C ₄ -C ₅	120.395
C ₄ -C ₅	1.381	C ₄ -C ₅ -C ₆	120.036
C ₅ -C ₆	1.391	C ₅ -C ₆ -C ₁	119.025
C ₆ -C ₆ '	1.490	C ₅ -C ₆ -C ₆ '	120.467
		C ₁ -C ₆ -C ₆ '	120.470
<i>Ángulo diedro</i>	(°)	C ₁ -C ₂ -C ₇	120.036
C ₁ -C ₆ -C ₆ '-C ₁ '	51.091	C ₇ -C ₂ -C ₃	121.158
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₁	-69.044		
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₂	171.014		
C ₁ -C ₂ -C ₇ -H ₃	50.741		

3.3. Energía total, momento dipolar y distribución de cargas atómicas de DBT y sus derivados alquilados.

Se calculó la energía total del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT mediante TFD. Este cálculo se llevó a cabo con el paquete *Gamess* [3.1], usando el método B3LYP con el conjunto base 6-31+G(d,p) y con el conjunto base 6-311+G(2d,p) para efectos de comparación.

La Tabla 3.7 reporta los valores calculados de energía total del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT usando los conjuntos base 6-31+G(d,p) y 6-311+G(2d,p) así como la diferencia calculada debido al empleo de diferentes conjuntos base. La diferencia máxima encontrada debido a la utilización de los dos diferentes tipos de conjuntos base fue de 0.142881 u. a. presentada en el cálculo de la energía del 4,6-DMDBT. Además comparando el valor reportado de energía del DBT por Soscún y col. [3.6], calculado mediante BLYP/6-31G(d,p) respecto a los valores calculados en este trabajo, se encontró una diferencia de 0.216439 u. a. de acuerdo al cálculo realizado con el método B3LYP/6-31+G(d,p) y una diferencia de 0.343665 u. a. respecto al cálculo realizado con el método B3LYP/6-311+G(2d,p). No se encontraron valores de energía total reportados en la literatura para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

En la Tabla 3.8 reportamos el momento dipolar del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT utilizando los métodos B3LYP/6-31+G(d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p). Al comparar los resultados de estos 2 diferentes conjuntos base, se encontró que la diferencia máxima fue de 0.06 D para el cálculo del momento dipolar del DBT. Además para efectos de comparación se presenta en la Tabla 3.8 el valor del momento dipolar del DBT reportado experimentalmente por Nagai y col. [3.7], obtenido mediante mediciones dieléctricas. Se encontró un error porcentual absoluto de 6.02% en el cálculo utilizando el método B3LYP/6-31+G(d,p) y el valor experimental, mientras que en el cálculo con el método B3LYP/6-311+G(2d,p) se encontró un error porcentual absoluto de 1.30%. La diferencia en el momento dipolar del valor experimental con los valores calculados se debe al tipo de conjunto base utilizado. No se encontraron valores experimentales ni teóricos reportados de momento dipolar del 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Al estudiar los derivados alquilados del DBT se observó que el momento dipolar va disminuyendo significativamente conforme se va sustituyendo los hidrógenos de los carbonos C_2 por grupos metilo. Este efecto se debe probablemente a que el átomo de azufre del DBT no tiene cerca algún átomo con deficiencia electrónica significativa. Este hecho explica que el DBT tiene el mayor momento dipolar con respecto a sus derivados alquilados, por consiguiente el 4-MDBT que es una molécula no simétrica respecto a su conformación, tiene una distribución de cargas positivas alrededor del azufre mayor que el DBT, lo cual concuerda con el momento dipolar 0.33 D menor que el DBT. Además, el efecto de la sustitución de los grupos metilo en ambos lados del DBT para formar el 4,6-DMDBT provoca una distribución de cargas positivas homogéneas alrededor del azufre lo que se refleja en un momento dipolar aproximado a cero.

Tabla 3.7 Energía Total (u. a.) de: DBT, 4-MDBT y 4, 6-DMDBT.

Compuesto	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,p)	Diferencia
DBT	-860.332377	-860.459603	0.127226
4-MDBT	-899.654182	-899.789265	0.135083
4,6-DMDBT	-938.975929	-939.118810	0.142881

Tabla 3.8 Momento dipolar (D) de: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Compuesto	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,p)	Experimental
DBT	0.83	0.77	(0.78) ^[3.3]
4-MDBT	0.50	0.46	
4,6-DMDBT	0.07	0.04	

Una de las propiedades de un compuesto a nivel de sus átomos constituyentes es su carga atómica, aunque no haya una definición única de cómo los electrones son relacionados a los átomos de las moléculas, sin embargo se pueden hacer convenciones y calcular la distribución de carga mediante un análisis de población electrónica.

Se realizó un análisis de población electrónica de Mulliken para encontrar la distribución de cargas atómicas del DBT y sus derivados alquilados. La Tabla 3.9 muestra la distribución de carga de los átomos del DBT, mientras que en la Tabla 3.10 se reporta los valores calculados de las cargas atómicas de la molécula de 4-MDBT, y en la Tabla 3.11 se reporta la distribución de cargas atómicas del 4,6-DMDBT.

Al comparar los valores calculados de las cargas de los átomos mediante las diferentes técnicas así como con los niveles de teoría B3LYP/6-31(d) y B3LYP/6-311(2d,p) se encontró que las cargas de los átomos son altamente sensibles al conjunto base empleado.

Como se observa en la Tabla 3.8, la desviación menor del momento dipolar del DBT respecto al valor experimental fue encontrado utilizando el conjunto base 6-311+G(2d,p), por tal motivo es probable que la distribución de cargas del DBT y sus derivados alquilados calculada con este método reproduzca las propiedades electrostáticas de estas moléculas.

Comparando la carga atómica del azufre mediante el análisis de Mulliken empleando el conjunto base 6-311+G(2d,p), se observa que la carga aumenta de $-0.6089 e^-$ en el DBT a $-0.6765 e^-$ y $-0.7871 e^-$ para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. El incremento en la carga atómica de los átomos de azufre en los derivados alquilados del DBT, probablemente se debe al mayor número de sitios con deficiencia de carga alrededor del átomo de azufre.

Tabla 3.9 Distribución de cargas atómicas (u. a.) del DBT.

ATOMO	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	MULLIKEN	
S	-0.1198	-0.6089
C ₁	-0.8606	0.2676
C ₂	-0.2576	-0.4822
C ₃	-0.05518	-0.1499
C ₄	-0.2517	-0.2393
C ₅	-0.0855	-0.2720
C ₆	1.0771	0.8337
C ₁ '	-0.8607	0.2675
C ₂ '	-0.2576	-0.4822
C ₃ '	-0.0552	-0.1499
C ₄ '	-0.2517	-0.2393
C ₅ '	-0.0855	-0.2720
C ₆ '	1.0771	0.8337

Tabla 3.10 Distribución de cargas atómicas (u. a.) del 4-MDBT.

ATOMO	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	MULLIKEN	
S	-0.1454	-0.6765
C ₁	-0.8326	0.0678
C ₂	0.4763	0.3496
C ₃	-0.6536	-0.4014
C ₄	-0.1748	-0.3420
C ₅	-0.1253	-0.2747
C ₆	0.9762	0.7932
C ₁ '	-1.0038	0.1113
C ₂ '	-0.1588	-0.4722
C ₃ '	-0.0515	-0.1362
C ₄ '	-0.3329	-0.1980
C ₅ '	0.1046	-0.2674
C ₆ '	1.2218	1.0055
C ₇	-0.6408	-0.5559
H ₁	0.1716	0.1470
H ₂	0.1498	0.1167
H ₃	0.1716	0.1470

Tabla 3.11 Distribución de cargas atómicas (u. a.) del 4,6-DMDBT.

ATOMO	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	MULLIKEN	
S	-0.1595	-0.7871
C ₁	-1.3537	0.3030
C ₂	0.4781	0.3111
C ₃	-0.6875	-0.4577
C ₄	-0.3756	-0.2811
C ₅	0.3058	-0.5357
C ₆	1.4480	0.9640
C ₁ '	-1.3537	0.3030
C ₂ '	0.4781	0.3111
C ₃ '	-0.6875	-0.4577
C ₄ '	-0.3756	-0.2811
C ₅ '	0.3058	-0.5357
C ₆ '	1.4480	0.9640
C ₇	-0.5818	-0.5596
H ₁	0.1707	-0.5596
H ₂	0.1494	0.1463
H ₃	0.1707	0.1165
C ₇ '	-0.5818	0.1463
H ₁ '	0.1707	0.1463
H ₂ '	0.1494	0.1165
H ₃ '	0.1707	0.1463

Se llevó a cabo el cálculo de energía total y momento dipolar del DF, 4-MDF Y 4,6-DMDF con cálculos de TFD mediante el método B3LYP/6-31+G(d,p) en el software *Gamess* [3.1]. La Tabla 3.12 reporta el cálculo de la energía total y momento dipolar de las moléculas del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF.

Se encontró que la energía total de estos compuestos va aumentando conforme se van sustituyendo los hidrógenos de los átomos de carbono C₂ por un grupo metilo. No se encontraron valores reportados en la literatura de ninguno de estos compuestos para efectos de comparación.

Por otra parte, el momento dipolar del DF aumenta conforme se van sustituyendo los hidrógenos de los carbonos C₂ por grupos metilo. Al comparar el momento dipolar del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF con sus análogos compuestos sulfurados, se encontró que el momento dipolar más alto se presentó en la molécula más sustituida 4,6-DMDF, mientras que para los compuestos organosulfurados el momento dipolar más alto se encontró en la molécula menos sustituida DBT.

El hecho que el momento dipolar del DF sea muy cercano a cero se puede explicar debido a su conformación, la cual consta de dos anillos de benceno unidos entre sí. Por lo tanto el momento dipolar del DF debe ser muy similar al del benceno, el cual ha sido reportado experimentalmente por Lien y Kumler [3.8] el cual es prácticamente cero. Por otra parte cuando se sustituyen los hidrógenos de los carbonos C₂ del DF por grupos metilo, aumenta el momento dipolar. Esta sustitución es equivalente a sustituir un anillo de benceno por una molécula de tolueno, cuyo momento dipolar experimental es 0.34 D [3.9]. Este aumento es similar a los incrementos que se observan sustituyendo cada anillo de benceno por un anillo de tolueno en el 4-MDF y el 4,6-DMDF.

Tabla 3.12 Energía Total y momento dipolar de: DF, 4-MDF y 4, 6-DMDF.

B3LYP/6-31+G(d,p)		
Compuesto	Energía Total (u.a)	Momento Dipolar(D)
DF	-463.3350	0.0001
4-MDF	-502.6556	0.4087
4,6-DMDF	-541.9761	0.5996

3.4. Potencial electrostático molecular de moléculas organosulfuradas e hidrosulfuradas

El potencial electrostático molecular (PEM) se correlaciona con el momento dipolar, electronegatividad y carga parcial. Esta propiedad provee un método visual para entender la polaridad relativa de una molécula.

Linus Pauling fue el primero que definió la electronegatividad como “la fuerza de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia ese átomo”. Entre mayor sea la diferencia de electronegatividades de los átomos que forman un enlace de una molécula más polar será el tipo de enlace.

Por otra parte, la electronegatividad de los átomos en las moléculas indica donde es más probable encontrar alguna carga parcial negativa, los átomos más electronegativos tienen mayor carga parcial, los menos electronegativos son átomos más positivos. Mediante métodos basados en química cuántica es posible obtener valores de cargas parciales de los átomos de las moléculas. Estos cálculos están relacionados con la densidad electrónica, siendo resultado de los enlaces formados y los pares libres de electrones de los átomos.

EL PEM se podría explicar como la energía potencial que tendría un protón en una zona específica cerca de una molécula, además muestra cómo una molécula podría interactuar cuando se aproximan protones o átomos con cargas positivas.

Cuando se habla de potencial electrostático negativo corresponde a una región molecular la cual tiene cierta atracción hacia un protón, debido a una densidad electrónica concentrada en ese sitio, tal como pares libres de electrones, enlaces pi, etc.

El potencial electrostático positivo corresponde a regiones moleculares las cuales repelen protones, son zonas donde existe baja densidad electrónica por lo tanto cuando una carga positiva (o protón) se aproxima a una región positiva de una molécula, la interacción resultante es repulsiva.

Una isosuperficie es una superficie sobre la cual la densidad electrónica presenta un valor constante (isovalor). Las representaciones del PEM de todas las moléculas estudiadas en este trabajo son presentadas con el isovalor de $0.02 e^-$. En las imágenes del PEM mostradas en este trabajo se representa el potencial electrostático negativo de color rojo y de color azul se representa el potencial electrostático positivo. Las regiones de color verde-amarillo representan regiones donde un protón sentirá poca atracción o repulsión.

Se obtuvo el PEM calculando la densidad electrónica de las moléculas DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente con el paquete *Gaussian 03* [3.10]. En la figura 3.3 se presenta el PEM del DBT. Debido a la simetría de la molécula del DBT, se observa en ambos anillos aromáticos la misma distribución electrónica, así como el mayor PEM concentrada en el átomo de azufre principalmente y en los átomos de carbono C_3 , C_3' , C_4 , C_4' , C_5 y C_5' de los anillos aromáticos debido a los 3 pares de electrones conjugados y a su posición dentro de la molécula, la cual está opuesta al átomo de azufre. En la figura 3.4 y figura 3.5 se muestran el PEM del 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente, en las cuales se puede observar que las regiones cercanas al átomo de azufre no cambiaron significativamente respecto al PEM del DBT. Lo cual indica que la poca capacidad de adsorción de los derivados alquilados del DBT no se debe a la poca capacidad electrostática del sitio formado por el átomo de azufre sino a los efectos estéricos de los metilos que bloquean el acceso al átomo de azufre.

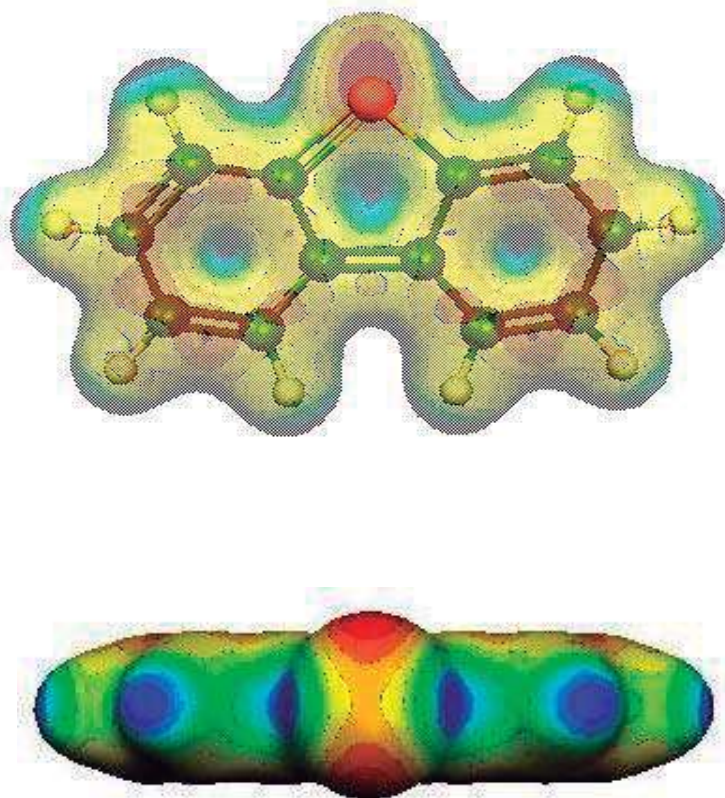


Figura 3.3. Potencial electrostático molecular del DBT, iso = 0.02.

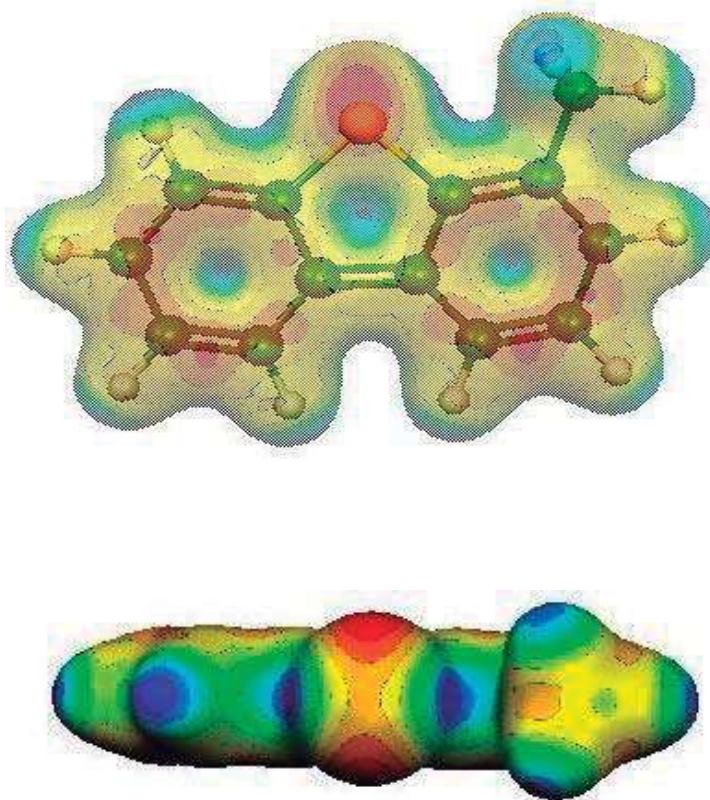


Figura 3.4. Potencial electrostático molecular del 4-MDBT, iso = 0.02.

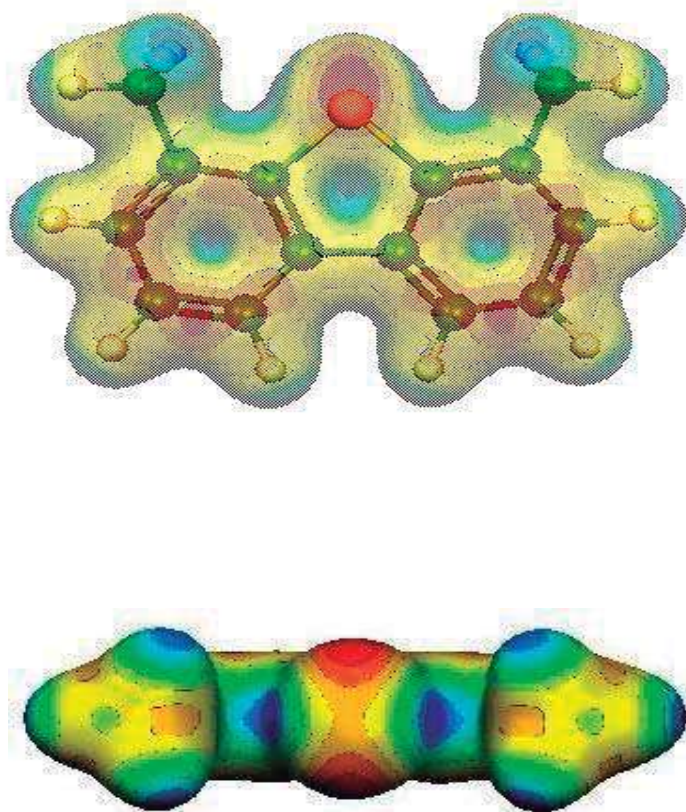
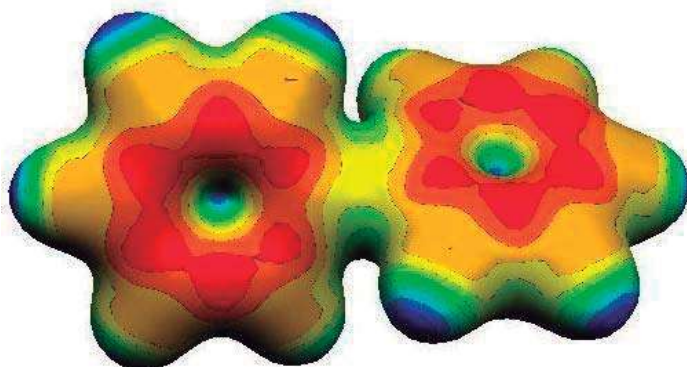


Figura 3.5. Potencial electrostático molecular del 4,6-DMDBT, iso =0.02.

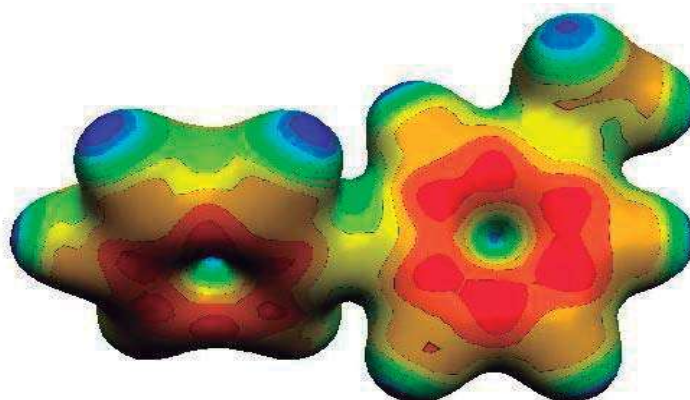
Se calculó la densidad electrónica del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF respectivamente en el paquete *Gaussian 03* [3.10] a isovalor de $0.02 e^-$, además se construyó el PEM de cada molécula en el programa *Molekel*. La representación gráfica del PEM del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF se reportan en la figura 3.6.

La superficie molecular más electronegativa del DF, 4-MDF y 4,6-DMDF se encuentra dentro de los anillos aromáticos. En la figura 3.6.a. se reporta el PEM del DF y se observa que la parte interna de los anillos aromáticos es una zona continua color rojo, lo cual es debido a los pares de electrones conjugados de los anillos aromáticos. Por otro lado, no se observan diferencias significantes del PEM del 4-MDF y del 4,6-DMDF presentadas en la figura 3.6.b y 3.6.c con respecto al PEM del DF.

a)



b)



c)

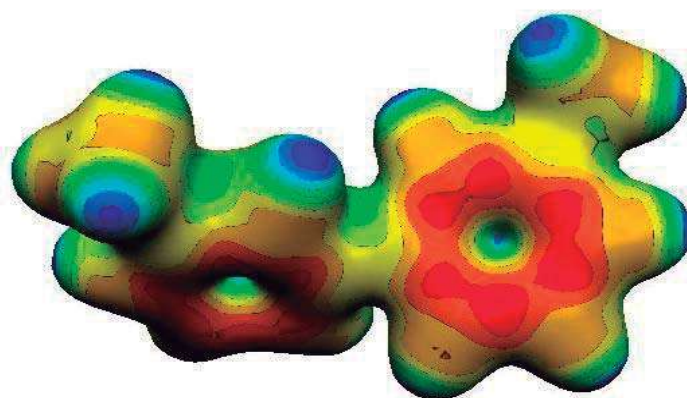


Figura 3.6. Potencial electrostático molecular (isovalor = $0.02 e^-$) del a) DF, b) 4-MDF y c) 4,6-DMDF.

3.5. Estructura electrónica del monómero adsorbente

Para adsorber compuestos organosulfurados, es sabido que los materiales adsorbentes deben contener grupos funcionales apropiados, los cuales atraigan y formen enlaces físicos con el átomo de azufre.

En un estudio previo Castro y col. [3.11], propusieron una estructura monomérica la cual contenía grupos funcionales amino secundarios, los cuales se probaron para adsorber un producto oxidado del DBT. Ellos encontraron que los oxígenos de la sulfona de DBT interactuaba con los hidrógenos de la amina secundaria del monómero a través de enlaces tipo puente de hidrógeno.

En este trabajo proponemos una estructura monomérica la cual contiene algunos grupos funcionales amino primarios y un grupo funcional hidroxilo [3.12]. Se espera que estos grupos funcionales del monómero formen enlaces tipo puente de hidrógeno con el átomo de azufre de las moléculas problemáticas organosulfuradas. La estructura monomérica propuesta es 2-metil-,oxiranil ester 2,4-Diamino-6-hidroximetilpteridina (M). M puede ser sintetizado a través de la reacción de apertura de anillo del epóxido (2-metil-,oxiranil ester) con una pteridina conteniendo un grupo hidroxilo (2,4-diamino-6-hydroximetilpteridina) y triflato de aluminio como catalizador [3.13].

Calculamos la geometría óptima y se minimizó la energía de M al mismo nivel de teoría que los compuestos organosulfurados. La estructura del monómero M y el potencial electrostático molecular construido sobre la densidad electrónica a isovalor de $0.02 e^-$ es mostrado en la figura 3.7.

Los sitios activos del monómero son claramente revelados en el PEM del monómero. Las zonas azules mostradas en la figura 3.7 podrían atraer sitios cargados negativamente del compuesto organosulfurado. De estas zonas azules, en primer término está el hidrógeno del grupo hidroxilo y en segundo termino las zonas que contienen los hidrógenos de los grupos amino, así como la región central del doble anillo aromático. Las regiones cargadas positivamente en los

compuestos organosulfurados serian atraídas por las zonas color rojo del monómero, por ejemplo, la zona alrededor del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y las regiones cercanas a los átomos de nitrógeno que forman el doble anillo aromático.

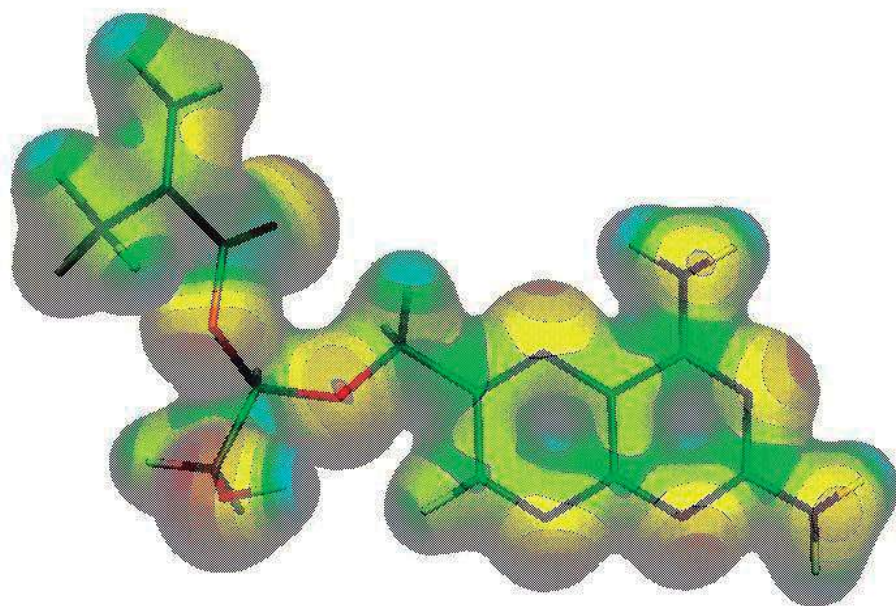


Figura 3.7. Potencial electrostático molecular construido sobre la densidad electrónica (isovalor = $0.02 e^-$) del monómero M.

3.6. Energía de adsorción de DBT, 4-MDBT Y 4,6-DMDBT sobre M y sus derivados

La estabilidad de los complejos entre DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT y el monómero M nos da una tendencia de que tan efectivo es este monómero para adsorber estas moléculas problemáticas. La geometría de los complejos fue optimizada al nivel de teoría HF/3-21G(d). Para los complejos con DBT, inicialmente la molécula organosulfurada fue colocada con el átomo de azufre cerca a los grupos funcionales amino de M, pero la configuración optimizada resultó en un complejo con el átomo de azufre orientado hacia el hidrógeno del grupo hidroxilo y el hidrógeno sustituido del doble anillo aromático de M (Figura 3.8.a).

La molécula órgano sulfúrica también interactúa con M a través de enlaces tipo puente de hidrógeno entre los hidrógenos de DBT y un átomo de nitrógeno del doble anillo aromático y el oxígeno del grupo hidroxilo como se muestra en la figura 3.8.a.

Para los complejos con 4-MDBT y 4,6-DMDBT la separación entre el átomo de azufre y los hidrógenos de M aumenta, probablemente debido al hecho que el oxígeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno del doble anillo aromático ahora forman enlaces tipo puente de hidrógeno con los hidrógenos de los grupos metilo sustituidos sobre 4-MDBT y 4,6-DMDBT, en vez de formar puentes de hidrógeno con los hidrógenos originales del DBT. Los puentes de hidrógeno formados con los grupos metilo de los compuestos organosulfurados empujan el átomo de azufre hacia afuera de la estructura monomérica, como se muestra en la figura 3.8, donde se muestran imágenes de las estructuras optimizadas de los complejos. Se observa también que mientras que las distancias azufre – hidrógenos aumenta, por otra parte las distancias entre los sitios del monómero que interactúan con los hidrógenos de los compuestos organosulfurados disminuyen.

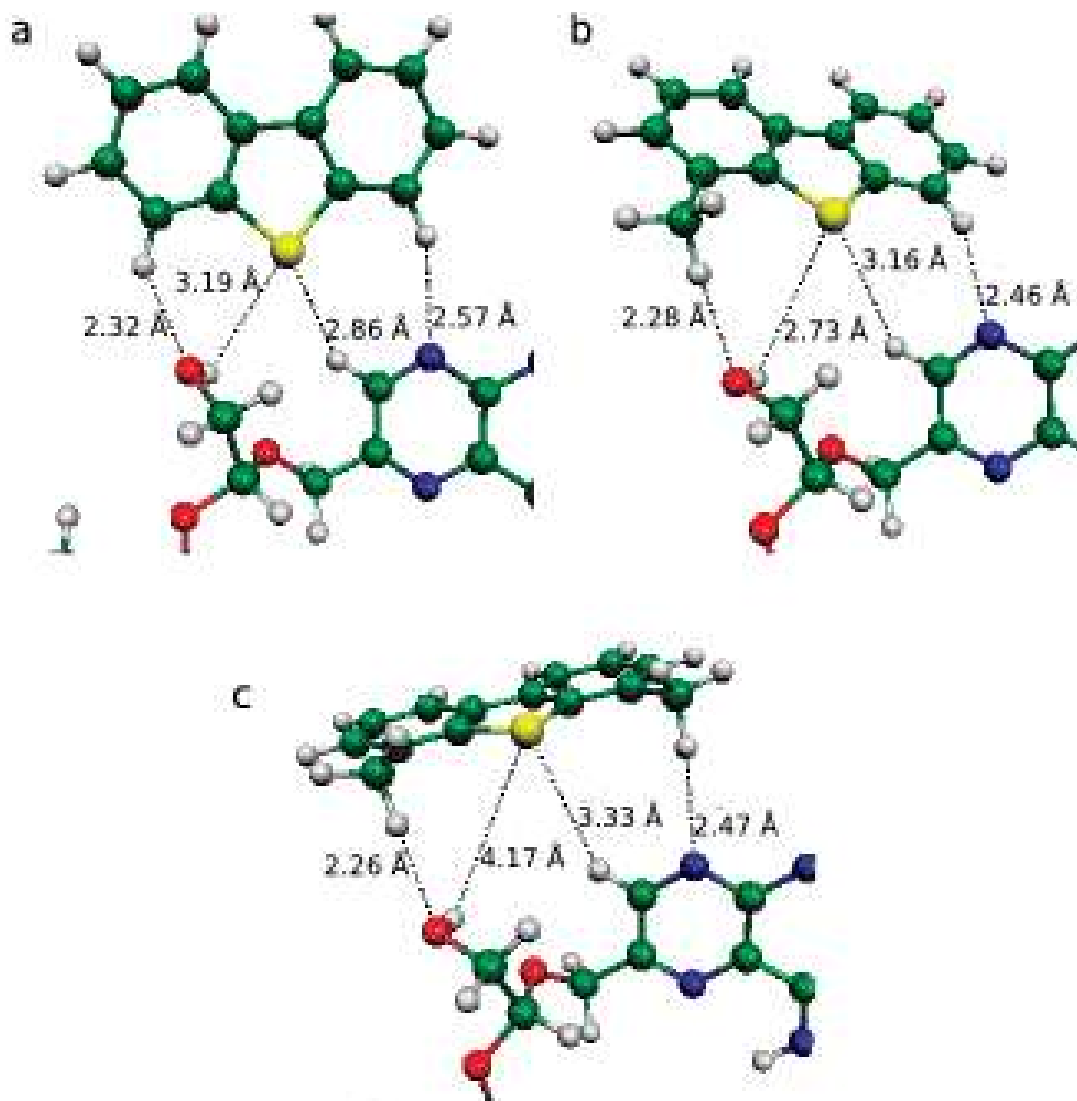


Figura 3.8. Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M (M_1).

La energía de adsorción fue calculada con la siguiente expresión:

$$E_a = E_M + E_S - E_{\text{complejo}} \quad (3.1)$$

Donde, E_M es la energía del monómero en estado basal, E_S es la energía del compuesto organosulfurado en estado basal y E_{complejo} es la energía del complejo. Las energías de los complejos y de las moléculas en estado basal fue calculada con TFD sobre las estructuras previamente optimizadas, al nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d,p).

La energía de adsorción más alta corresponde al complejo formado con DBT (9.92 kJ mol⁻¹), mientras los complejos formados con 4-MDBT (9.82 kJ mol⁻¹) y 4,6-DMDBT (7.93 kJ mol⁻¹) presentaron valores más bajos. El comportamiento de la energía de adsorción se debe probablemente a la tendencia que presentó la separación entre el átomo de azufre y el hidrógeno del grupo hidroxilo de M, donde dicha distancia se incrementa con el número de grupos metilo sustituidos sobre el compuesto organosulfurado.

Las energías de adsorción de DBT y 4,6-DMDBT han sido reportadas previamente sobre pequeños clusters de zeolitas con cationes de Cu⁺ y Ag⁺ usando metodologías de TFD [3.14]. Los autores encontraron que el 4,6-DMDBT forma el complejo más estable con pequeños clusters de zeolitas y cationes de Ag⁺, pero la energía de adsorción del 4,6-DMDBT (54.4 kJ mol⁻¹) es 0.89 veces la energía de adsorción del DBT (60.9 kJ mol⁻¹). Los resultados son altamente dependientes del tamaño del cluster estudiado. Los resultados de este trabajo muestran que la relación de energías de adsorción de 4,6-DMDBT sobre M es 0.80 veces la energía de adsorción de DBT sobre M.

Con el fin de incrementar la energía de adsorción de los compuestos organosulfurados problema (4-MDBT y 4,6-DMDBT) y obtener una mejor relación con respecto a la energía de adsorción de DBT, nosotros modificamos la estructura de M.

Es bien sabido que el átomo de azufre forma enlaces tipo puente de hidrógeno con grupos funcionales hidroxilo y amino, así como con hidrógenos unidos a anillos aromáticos [3.15], por tanto hicimos que el átomo de hidrógeno fuera más y menos accesible al átomo de azufre para estudiar la dependencia de la energía de adsorción con la accesibilidad de la molécula organosulfurada al grupo hidroxilo del monómero. Para tal efecto construimos 5 nuevas estructuras. Construimos las nuevas estructuras reemplazando el grupo metileno y el grupo hidroxilo de M por cadenas derivadas de alcoholes lineales comenzando sin ningún grupo metileno (M_0) hasta la estructura que tiene 5 grupos metilenos sustituidos ($M_2 - M_5$) como se muestra en la figura 3.9.

Optimizamos la geometría molecular y minimizamos la energía total de las estructuras de los complejos formados por DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT con los cinco monómeros derivados de M (M_0, M_2-M_5) al mismo nivel de teoría que los complejos estudiados con M. Calculamos la energía de adsorción para todos los complejos con la ecuación 3.1, los valores son reportados en la Tabla 3.13 y en la figura 3.10.

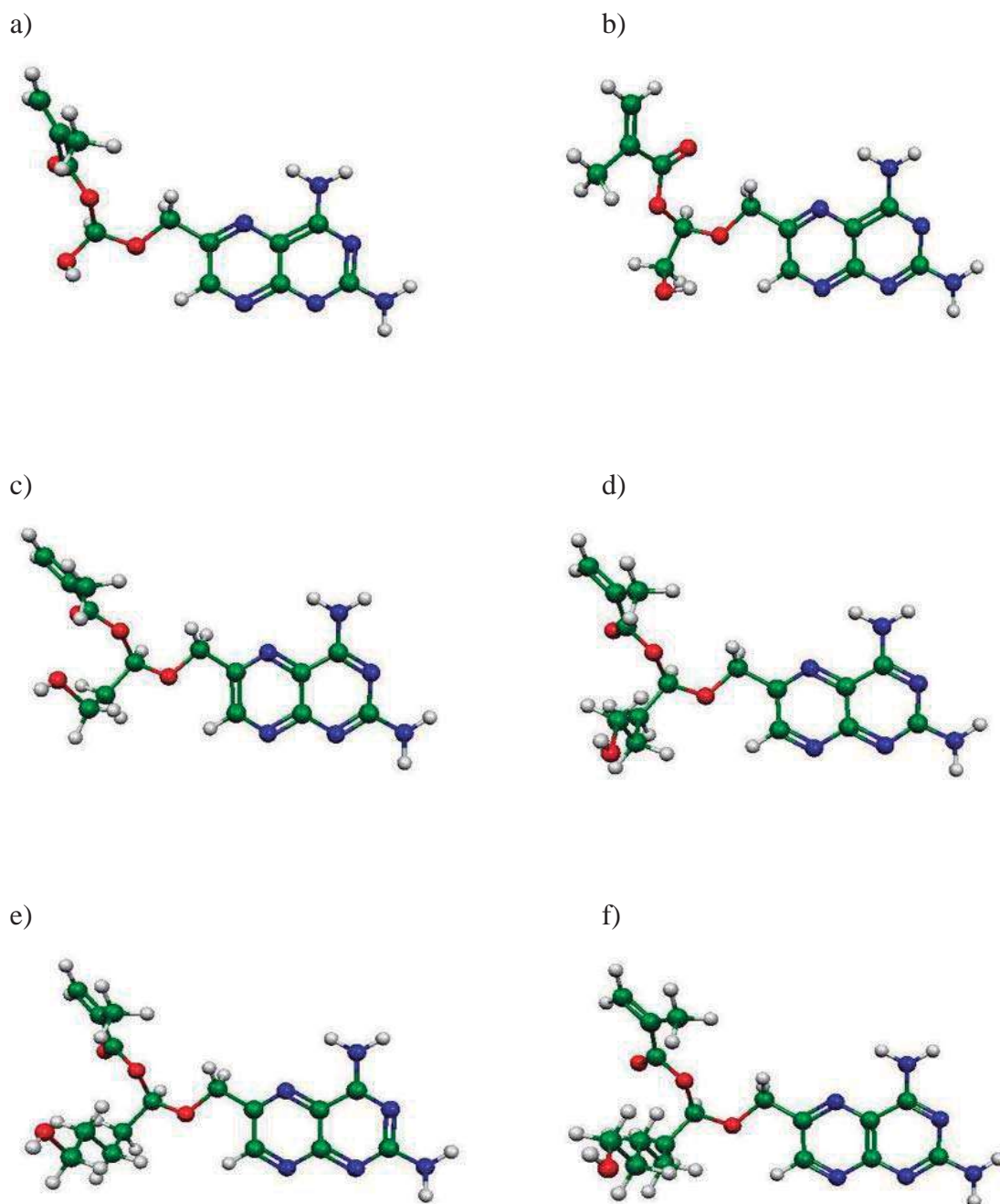


Figura 3.9. Estructura de las moléculas de los monómeros funcionalizados: a) M_0 , b) M_1 (M), c) M_2 , d) M_3 , e) M_4 y f) M_5 .

Tabla 3.13. Energía de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sobre las estructuras monoméricas M₀ - M₅.

	$E_{a,DBT}$ (kJ/mol)	$E_{a,4-MDBT}$ (kJ/mol)	$E_{a,4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)
M ₀	11.9676	9.2412	6.5558
M	9.9247	9.8235	7.9289
M ₂	15.8756	15.7674	14.9188
M ₃	3.4013	2.2492	1.2409
M ₄	11.6107	11.0278	10.6817
M ₅	6.6571	8.2315	6.1208

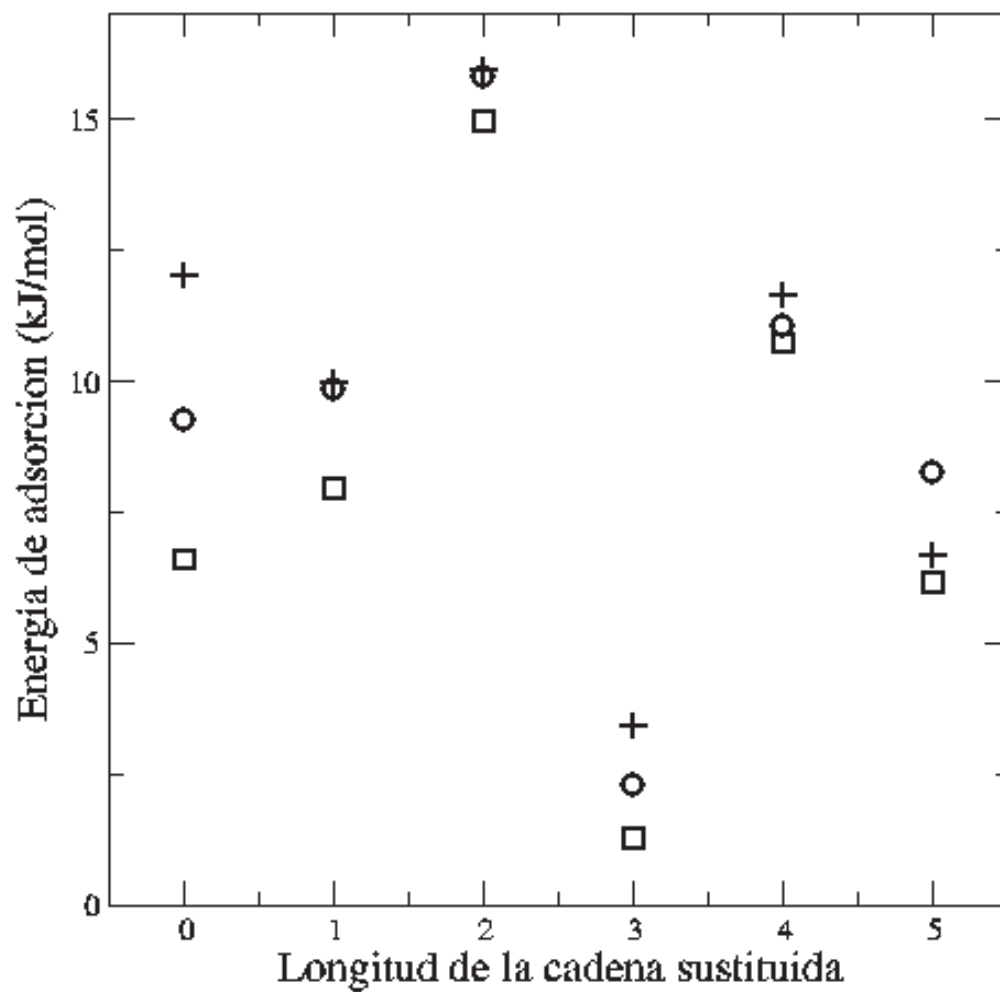


Figura 3.10. Energías de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT con $M_0 - M_5$ como función de la longitud de la cadena alcohólica sustituida. Simbología, cruz representa los complejos con DBT, círculos representa los complejos con 4-MDBT y cuadros representa los complejos con 4,6-DMDBT.

La más alta energía de adsorción calculada corresponde a los complejos formados entre DBT, 4-DMDBT y 4,6-DMDBT con M_2 . Desafortunadamente la molécula organosulfurada se adsorbe sobre M_2 a través de hidrógenos unidos a los anillos aromáticos. Por otro lado no se forman enlaces tipo puente de hidrógeno entre el átomo de azufre y el hidrógeno del grupo hidroxilo como se muestra en la figura 3.11.

La relación de energía de adsorción de 4,6-DMDBT a DBT en M es de 0.94. Por otra parte, la energía de adsorción de los tres compuestos organosulfurados sobre M_2 mantuvo valores similares, lo cual es debido probablemente a la orientación similar por la cual todos los compuestos organosulfurados son adsorbidos sobre M_2 .

En el caso de las moléculas organosulfuradas con grupo metilos sustituidos, los complejos formados con M_2 tienen la característica de que las moléculas organosulfuradas están orientadas con el átomo de azufre alejada del monómero M_2 , por lo que los grupo metilo sustituidos no provocan que el átomo de azufre se desplace hacia afuera de la estructura monomérica (Figura 3.8) como fue en el caso de los complejos formados con M. En una corriente real de combustible a tratar, muchos compuestos orgánicos aromáticos similares a los estudiados en este trabajo, no contienen átomos de azufre, dichos compuestos podrían formar complejos estables y presentar las mismas conformaciones y energías de adsorción como los que se observó entre el DBT y sus derivados alquilados en M_2 . Al tener las mismas energías de adsorción que los compuestos organosulfurados, estos complejos tendrían similares contribuciones entálpicas a la energía libre de Gibbs y por tanto, la selectividad hacia los compuestos organosulfurados sería baja si no se toma en cuenta la contribución entrópica, la cual es principalmente debida a efectos del solvente o en este caso la corriente de combustible [3.16].

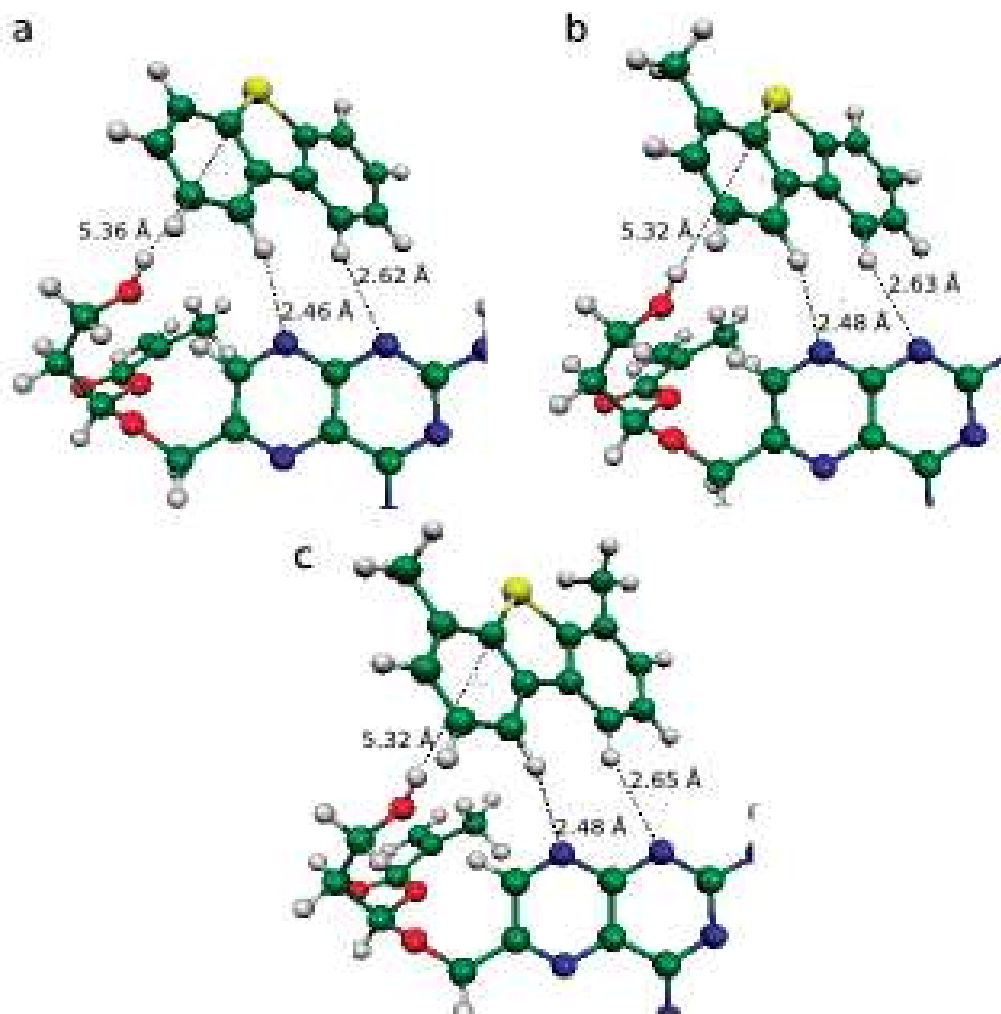


Figura 3.11. Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M_2 .

Los complejos formados por los compuestos organosulfurados y la estructura monomérica M_4 mostraron distancias de enlaces entre los hidrógenos de los anillos aromáticos de las moléculas organosulfuradas y los nitrógenos de los anillos que forman el monómero, similares a los complejos con M_2 . Además se formaron enlaces tipo puente de hidrógeno entre el átomo de azufre y el hidrógeno del grupo hidroxilo como se muestra en la figura 3.10.

La energía de adsorción de estos complejos es mayor que la energía de adsorción de los complejos con M , mientras que la relación de la energía de adsorción de 4,6-DMDBT respecto a la energía de adsorción de DBT es 0.92. La distancia azufre - hidrógeno del enlace tipo puente de hidrógeno formado para estos complejos se reduce de 3.018 Å en DBT a 2.996 Å en 4-MDBT y 2.958 Å en 4,6-DMDBT, lo cual se puede explicar en términos de la accesibilidad del átomo de azufre hacia el grupo hidroxilo y el comportamiento de la carga atómica del átomo de azufre, la cual muestra el valor más alto para 4,6-DMDBT y el más bajo valor para DBT.

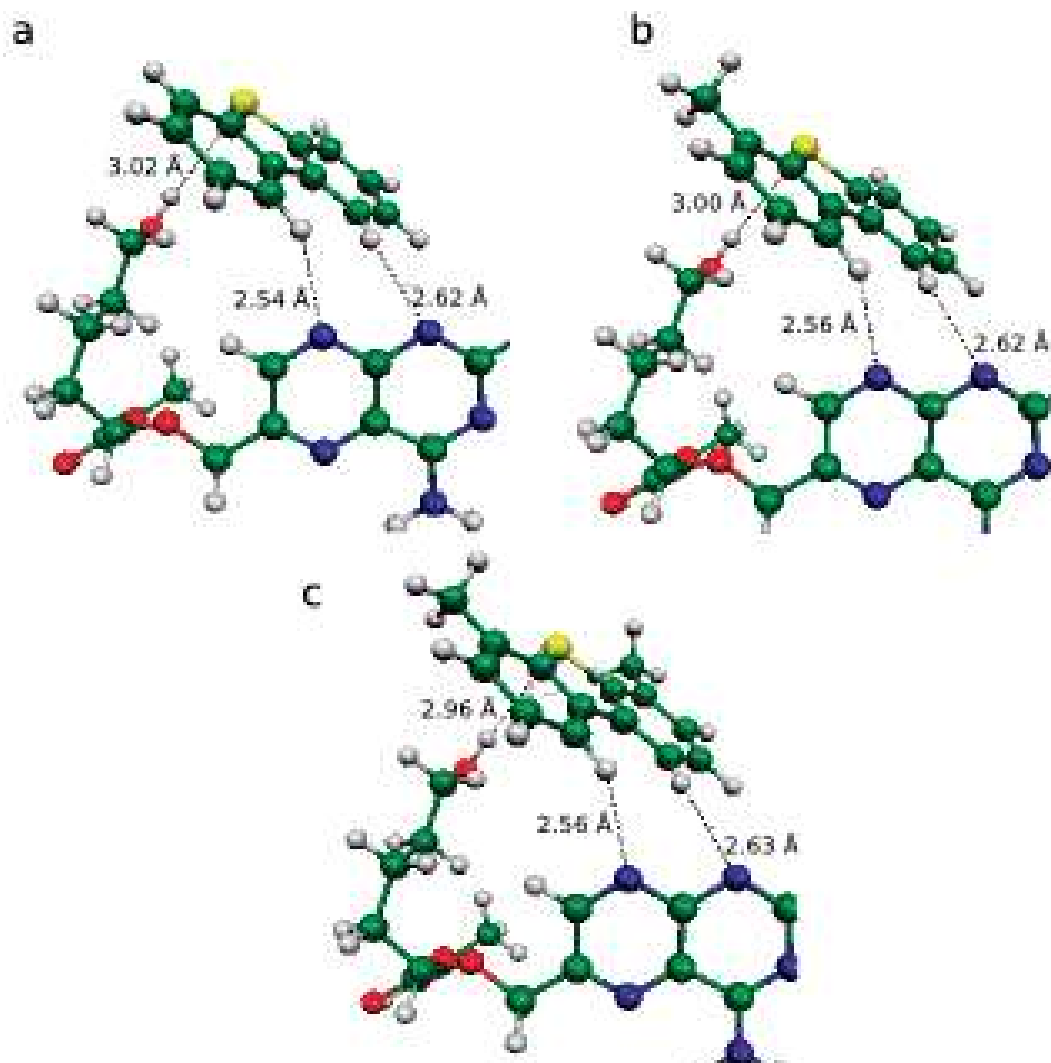


Figura 3.12. Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M₄.

3.7. Resultados de los complejos de los compuestos hidrodesulfurado en M₄.

Los complejos entre el DF, 4-MDF y 4,6-DMDF y el monómero M₄ fueron estudiados y se calculó la energía de adsorción. Las geometrías de los complejos se optimizaron utilizando el método HF/3-21G(d) mientras que la energía fue calculada al nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d,p). Se encontró para estos complejos que la energía de adsorción de las moléculas hidrodesulfuradas fue menor respecto a la energía de adsorción de la molécula sulfurada correspondiente. En la tabla 3.14 se reportan los valores de energías de adsorción de las moléculas hidrodesulfuradas.

Por otro lado se observa en la figura 3.13 la energía de adsorción de los compuestos sulfurados respecto a los compuestos desulfurados fue mayor en todos los casos, lo que puede ser explicado debido a las interacciones del átomo de azufre con el grupo hidroxilo de M₄ ya que estas interacciones son más fuertes que las interacciones debidas únicamente a los anillos aromáticos de los compuestos desulfurados con M₄.

Comparando la relación que existe entre la energía de adsorción de las moléculas desulfuradas respecto a la energía de adsorción de sus moléculas correspondientes organosulfuradas, encontramos que el valor más alto fue de 0.22 para los sistemas 4-DF respecto al 4-MDBT en M₄, lo cual muestra que la adsorción de las moléculas organosulfuradas en M₄ es energéticamente más favorable que adsorción de las moléculas correspondientes desulfuradas. La selectividad hacia las moléculas organosulfuradas dependerá del solvente en el que se encuentren los complejos.

Tabla 3.14 Energías de adsorción de los complejos de DF, 4-MDF y 4,6-DMDF en M₄.

Compuesto	Energía (kJ/mol)
DF	2.4482
4-MDF	2.3939
4,6-DMDF	-5.5602

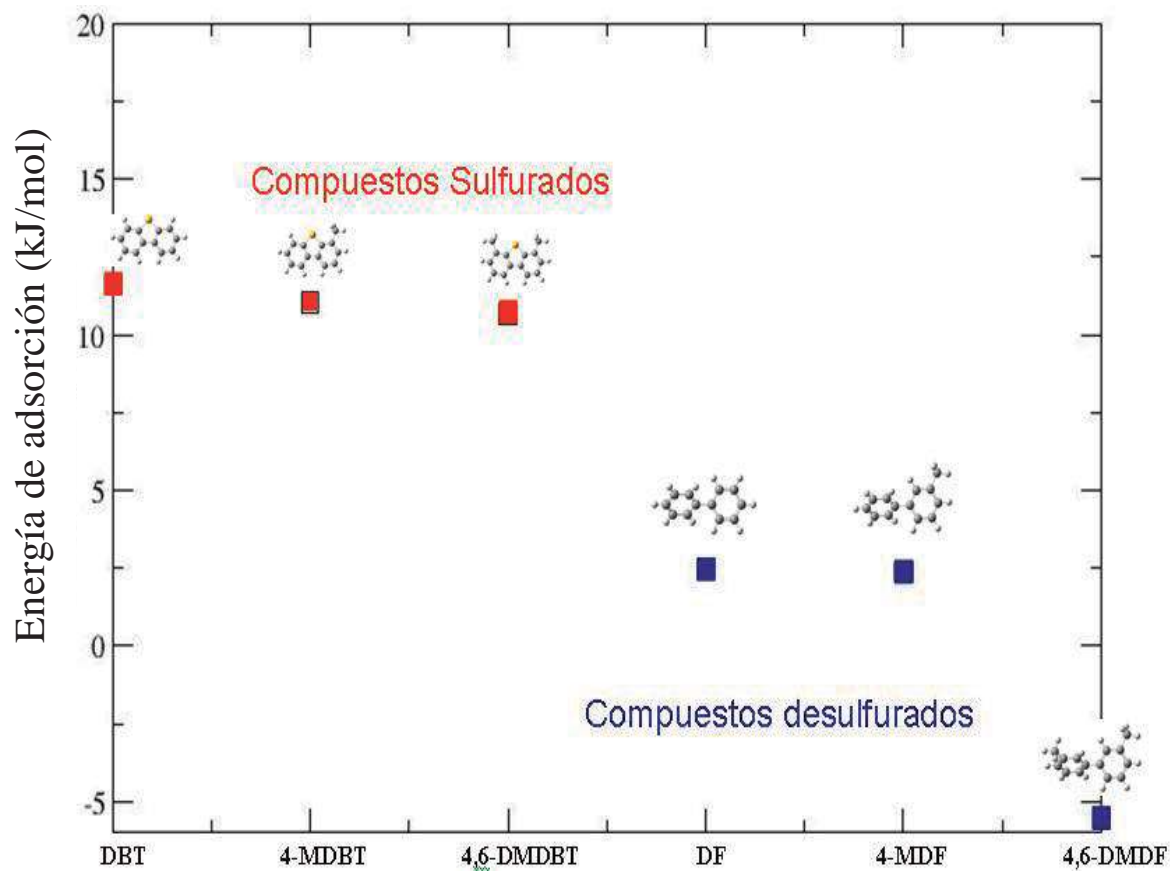


Figura 3.13. Energía de adsorción de compuestos sulfurados e hidrodesulfurados en M_4 .

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Fue mostrado mediante cálculos *ab initio* que materiales polimerizables que contienen en su estructura grupos funcionales amino e hidroxilo forman complejos estables con el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados.

Los derivados alquilados del dibenzotiofeno muestran poca accesibilidad al átomo de azufre, mientras que el momento dipolar disminuye en los compuestos alquilados, lo que representa un doble impedimento para atraer y adsorber las moléculas problemáticas derivadas del dibenzotiofeno.

La energía de adsorción en la formación de complejos entre moléculas organosulfuradas y estructuras monoméricas polimerizables es energéticamente favorable, pero más baja que la energía de adsorción reportada para los complejos formados sobre zeolitas con cationes de plata.

La tendencia en la energía de adsorción para los complejos estudiados es $E_{a,DBT} > E_{a,4-MDBT} > E_{a,4,6-DMDBT}$, excepto para los complejos formados con M_5 .

La mejor estructura monomérica encontrada en este trabajo tiene un grupo hidroxilo unido a una cadena lineal lo suficientemente larga para producir un enlace tipo puente de hidrógeno entre el átomo de azufre de la molécula organosulfurada y el hidrógeno del grupo hidroxilo. Además, la cadena lineal tiene la longitud apropiada para permitir otro tipo de enlaces de

adsorción entre los hidrógenos de la molécula organosulfurada y los nitrógenos de la estructura monomérica.

Comparando la energía de adsorción de los compuestos organosulfurados calculada en este trabajo con la energía de adsorción calculada utilizando zeolitas con cationes, la contribución entálpica para la selectividad en estas estructuras monoméricas tiene una mejor relación para la energía de adsorción de los compuestos problemáticos (4,6-DMDBT) con respecto a la molécula estándar, DBT. Aunque es necesario conocer la contribución entrópica para predecir la selectividad real de estas moléculas organosulfuradas problema. Dicha contribución dependerá del solvente o corriente que rodea a los complejos formados.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos ayudan a entender las propiedades fisicoquímicas y los fenómenos que ocurren en la adsorción de compuestos organosulfurados en moléculas polimerizables conteniendo grupos hidroxilo y amino. Este trabajo nos proporciona una tendencia acerca de que grupos funcionales son importantes para la adsorción de las moléculas organosulfuradas.

Partiendo de este trabajo, varios estudios adicionales nos ayudaran a entender mejor las interacciones de moléculas organosulfuradas con moléculas polimerizables en fenómenos de adsorción. El siguiente paso en este trabajo debe contemplar el estudio de polímeros de las moléculas propuestas en este trabajo en solventes modelo que represente al petróleo, la gasolina y el diesel. Este estudio involucrará el uso de metodologías como dinámica molecular y Monte Carlo para estudiar polímeros con cientos de monómeros en mezclas con miles de moléculas de

solvente y compuestos organosulfurados. Este trabajo ayudará a parametrizar los potenciales de interacción que ocuparán los métodos de dinámica molecular y Monte Carlo. Estos estudios permitirán obtener la selectividad de la adsorción de los compuestos organosulfurados con respecto a los demás componentes del petróleo, gasolina y diesel. Recientes estudios han propuesto la isomerización de las moléculas problema debido a que los isómeros son fácilmente desulfurados por los métodos tradicionales, por lo que estos isómeros también se deben contemplar en el trabajo futuro.

BIBLIOGRAFIA

- [1.1] Santamaria-Orozco D., Horsfield B., Di Primio R., Welte D.H. *Org. Geochem.* **1998**, 28, 423.
- [1.2] Colvile R.N., Hutchinson E.J., Mindell J.S., Warren R.F. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 1537.
- [1.3] Cosultchi A., Garciafigueroa E., Garcia-Borquez A., Reguera E., Yee-Madeira H., Lara V. H., Bosch P. *Fuel* **2001**, 80, 1963.
- [1.4] Alvarez L., Espino J., Ornelas C., Rico J.L., Cortez M.T., Berhault G., Alonso G. J. *Molec. Catal. A* **2004**, 210, 105.
- [1.5] Espino J., Alvarez L., Ornelas C., Rico J.L., Fuentes S., Berhault G., Alonso G. *Catal. Lett.* **2003**, 90, 71.
- [1.6] Song C. *Catal. Today* **2003**, 86, 211.
- [1.7] EPA, Control of air pollution from new motor vehicles amendment for the tier-2/gasoline sulfur regulations, US Environmental Protection Agency, April 13, 2001, <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2001/Apil/Day-13/a8927.htm>
- [1.8] EPA, Reducing air pollution from nonroad engines, US Environmental Protection Agency, April 2003, <http://www.epa.gov/otaq/cleaner-nonroad/f03011.pdf>
- [1.9] http://www.epa.gov/acidrain/site_students_spanish/acid_anim.html
- [1.10] Susana Chow Pangtay *Petroquímica y Sociedad* Colección la ciencia para todos 39, México (1989).
- [1.11] Castorena G., Suarez C., Valdez I., Amador G., Fernandez L., Le Borgne S. *FEMS Microbiol. Lett.* **2002**, 215, 157.
- [1.12] Oda S., Ohta H. *J. Biosci. Bioeng.* **2002**, 94, 474.
- [1.13] Mei H., Mei B. W., Yen T.F. *Fuel* **2003**, 82, 405.

- [1.14] Kim I.K., Huang C.P., Chiu P.C. *Wat. Res.* **2001**, 35, 4370.
- [1.15] Song C., Ma X. *Appl. Catal. B* **2003**, 41, 207.
- [1.16] Velu S., Ma X., Song C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 5293.
- [1.17] Yang R.T., Hernandez-Maldonado A.J., Yang F.H. *Science* **2003**, 301, 79.
- [1.18] Haji, S., Erkey C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6933.
- [1.19] Aburto J., Le Borgne S. *Macromolecules* **2004**, 37, 2938.
- [1.20] Lee S.H.D., Kumar R., Krumpelt M. *Sep. Purificat. Technol.* **2002**, 26, 247.
- [1.21] Ania C. P., Bandosz, T. J. *Langmuir* **2005**, 21, 7752.
- [1.22] Simandi B., Sass-Kiss A., Czukor B., Deak A., Prechl A., Csordas A., Sawinsky J. *J. Food Eng.* **2000**, 46, 183.
- [1.23] Kobayashi M., Shirai H., Nunokawa M. *Energy Fuels* **2002**, 16, 1378.
- [1.24] Ma X., Sun L., Song C. *Catal. Today* **2002**, 77, 107.
- [2.1] Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Springer-Verlag, New York, NY (2002).
- [2.2] C. J. Cramer *Essential of Computational Chemistry* Wiley, England (2003).
- [2.3] L. de Broglie, *PhD thesis, reprinted in Ann. Found. Louis de Broglie* **17** (1992) p. 22.
- [2.4] A. Szabo and N. S. Ostlund *Modern Quantum chemistry* MacMillian, New York (1982) 23.
- [2.5] F. J. Jensen *Introduction to Computational Chemistry* Wiley, Chichester (1999).
- [3.1] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.

- [3.2] Schaffrin RM, Trotter J. *J Chem Soc A* **1970**, 9, 1561.
- [3.3] Malagoli M, Bredas J. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13.
- [3.4] Imamura A, Orimoto Y, Aoki Y. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 102 180.
- [3.5] Berlin Y, Hutchison G, Rempala P, Ratner M, Michl. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3970.
- [3.6] Soscún H, Alvarado Y, Hernández J, Hernández P, Hinchliffe A. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 709.
- [3.7] Nagai T, Koga Y, Takahashi H, Higasi K. *Bull. Chem. Soc. J.* **1974**, 47, 1022.
- [3.8] Lien EJ y Kumler WD Dipole moment and structure of thiophene derivatives and benzene analogs. *J Pharm Sci.* **1970**, 59, 1685.
- [3.9] Hising-Hua Huang Dipole moment evidence for hyperconjugation in tetrafluoro- and pentafluoro-toluenes *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 723 - 724.
- [3.10] Gaussian 03, Revisión B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [3.11] Castro, B., Whitcombe, J. Michael., *Analytica Chimica Acta* **2001**, 435, 83.
- [3.12] Torres García, F., *Adsorción de compuestos azufrados mediante una membrana híbrida: SiO₂-Copolímeros*, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México (2006).
- [3.13] Bradley, D.; Williams G.; Lawton M. *Org. Biomol Chem.*, 2005, 3 3269.
- [3.14] Dan-Hong, Z.; Yu-Qing, W.; Ning, H.; Gang, Y. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2006**, 22, 542.

- [3.15] Allen, F. H.; Bird, C. M.; Rowland, R. S.; Raithby, P. R. *Acta Cryst. B* **1997**, 53, 696.
- [3.16] Ruben, A. J.; Kiso, Y.; Freire, E. *Chem. Biol. Drug Des.* **2006**, 67, 2.