



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PROPIEDADES  
CATALITICAS DEL DI-CLORO TRI-BUTIL  
FOSFINA DE Pd II.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

SERGIO JAVIER CASTRO RUBIRA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS 1979.

NO. M. T. 67

FECHA

PROC.

19



SINOPSIS Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES  
CATIONICAS DEL ÓXIDO TRIGÉSIMO  
DE PLATA



T E S I S  
D E Q U Í M I C A  
SERGIO JAVIER CASTRO RUBIEN

Jurado Asignado originalmente según el tema.

PRESIDENTE: PROF. CARLOS ROMO MEDRANO.

VOCAL: PROF. LIBRADO ORTIZ ORTIZ.

SECRETARIO: PROF. ALBERTO ALARCON DIAZ.

1er. SUPLENTE: PROF. SARA OBREGON ROMO.

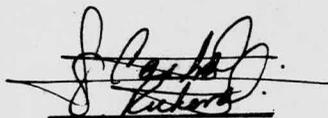
2o. SUPLENTE: PROF. YOLANDA SONIA PLIEGO BRAVO.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, UNAM.

SUSTENTANTE:

SERGIO JAVIER CASTRO RUBIRA.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Castro Rubira', is written over a horizontal line.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALBERTO ALARCON DIAZ.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Alarcon Diaz', is written over a horizontal line.

A MIS PADRES Y

A MIS ABUELOS,

con inmenso cariño y eterno agradecimiento.

A MIS FAMILIARES QUE ME ALENTARON

CON DESINTERESADO CARINO.

A MIS HERMANOS, COMPAÑEROS  
Y AMIGOS.

ESPECIAL AGRADECIMIENTO AL DR. LIBRADO  
ORTIZ ORTIZ Y AL DR. CARLOS ROMO MEDRANO  
POR SUS SABIOS CONSEJOS, APOYO Y ESTIMULO.

A LA MEMORIA DE MI QUERIDO AMIGO  
MARCO ANTONIO MORALES LOPEZ.

AGRADESCO DE UNA MANERA MUY ESPECIAL A LA  
Q. SELMA SONIA SOSA SEVILLA Y A LA Q. SARA  
OBREGON ROMO, SU VALIOSA AYUDA, INTERES Y  
AMISTAD QUE ME BRINDARON DURANTE LA REALI-  
ZACION DE ESTA TESIS.

AGRADESCO AL DR. ALBERTO ALARCON DIAZ  
LA DIRECCION DE ESTA TESIS Y AL DEPARTAMENTO  
DE QUIMICA INORGANICA DE LA DIVISION DE  
ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE  
QUIMICA, UNAM.

## I N D I C E .

- 1.- Introducción.
- 2.- Características Generales:
  - 2.1.- Fosfinas.
  - 2.2.- Complejos de Pd.
  - 2.3.- Catálisis.
- 3.- Parte Experimental:
  - 3.1.- Síntesis de Tri-Butil Fosfina.
  - 3.2.- Síntesis del Complejo (di-cloro tri-butyl fosfino de Pd II).
  - 3.3.- Síntesis de Ciclo Pentano Carboxo Aldehído.
  - 3.4.- Síntesis de Benzal Aceto Fenona.
  - 3.5.- Reacción Catalítica.
- 4.- Resultados.
- 5.- Conclusiones.
- 6.- Bibliografía.

## I N T R O D U C C I O N .

El objetivo principal del presente trabajo consiste en el estudio cinético de una reacción de condensación en la que se emplea como agente catalítico un complejo fosfínico de Pd II. Se han realizado varios trabajos en los que se reporta el empleo de algunos compuestos fosfínicos de metales de transición como catalizadores. Entre las diferentes reacciones catalizadas por complejos de estos elementos se encuentran las reacciones de carbonilación de compuestos alquil y arilo que en presencia de complejos de Pt, Pd y Rh producen derivados de tipo acil<sup>(1,2)</sup>.

Un ejemplo clásico de este tipo de reacciones lo constituye la reacción de butadieno con CO<sup>(3)</sup>, en la cual se obtiene 3-8 nonadienoato y 3 pentanoato; esta reacción puede ser catalizada por PdCl<sub>2</sub> obteniéndose una conversión mayor que en ausencia de este compuesto. Sin embargo, si se utiliza el complejo fosfínico de Pd se observa que tanto la velocidad como el rendimiento de la reacción aumentan en forma considerable.

En algunos casos se han efectuado estudios cinéticos de la inserción carbonílica a complejos de Pt<sup>(4)</sup>, los cuales se forman como compuestos intermedios en la activación del grupo carbonílico. También se ha reportado el estudio de una reacción catalizada por algunos complejos de Iridio, determinándose en estos casos una reacción de orden I<sup>(5)</sup>.

Con el fin de estudiar el comportamiento del complejo sintetizado en una reacción de condensación se efectuó primero, como etapa previa, el estudio de la reacción en ausencia del agente catalítico. Posteriormente, se determinó la influencia del complejo fosfínico en la velocidad de reacción, fijándose tanto el tiempo de conversión máxima como el estudio cinético, lo que nos permitió señalar el orden de reacción.

## CARACTERISTICAS GENERALES .

2.1.- Fosfinas.- Las fosfinas son sustancias muy reactivas y tóxicas que se caracterizan por poseer un olor desagradable; en particular los miembros inferiores producen reacciones tóxicas.

Las fosfinas<sup>(6)</sup>, se oxidan fácilmente, especialmente las fosfinas primarias y secundarias que contienen radicales alifáticos inferiores. Las fosfinas terciarias aromáticas son muy resistentes a la acción del oxígeno atmosférico sin embargo son atacadas por la acción de una amplia variedad de agentes oxidantes.

Los productos inferiores de oxidación que se han aislado de las fosfinas primarias son los ácidos fosfonosos  $\text{RPO}_2\text{H}_2$ ; y por medios más fuertes de oxidación se obtienen los ácidos fosfónicos más estables  $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Las fosfinas secundarias forman los ácidos fosfónicos secundarios correspondientes  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$  y las fosfinas terciarias forman los óxidos correspondientes.

Las fosfinas poseen propiedades básicas y el grado de basicidad depende de la naturaleza de los sustituyentes. La presencia del par de electrones no compartido del átomo de fósforo en la molécula es susceptible de ser donado a un orbital vacío del metal con la formación de un enlace  $\sigma$ ; además, dado que el fósforo posee orbitales vacíos, estos son capaces de aceptar cierta densidad electrónica de orbitales llenos del metal de simetría  $\pi$ . Este tipo de retrodonación  $\pi$  ha sido sujeto a grandes controversias; algunos autores desprecian la importancia de este tipo de interacciones y otro grupo opina que es significativa dentro del tipo de enlace que puede formar el átomo de fósforo.

Los metales con orbitales  $d$  llenos han sido clasificados dentro de una clase de carácter (b), en la cual se ha considerado la habilidad del metal para retrocoordinar la densidad electrónica de sus orbitales  $d$  prácticamente llenos. En principio se consideró esta retrodonación a un orbital definido ( un orbital  $3d$  del fósforo); recientemente, Jorgensen ha sugerido que puede realizarse arriba de la primera capa de energía de ionización el continuo ó llenado de orbitales que poseen mayor energía. Posteriormente se introdujo el término blando o fácilmente polarizable lo cual ocasionó que se hiciera a un lado el concepto de retrodonación  $\pi$ . Las interacciones blando-blando son esencialmente covalentes y son un resultado de los términos de entalpía favorables; mientras que las interacciones duro-duro son esencialmente iónicas y resultan de términos de entropía favorables. Con el objeto de caracterizar mejor el comportamiento de una base suave Pearson<sup>(7)</sup> la define como aquella cuyo átomo donador es de alta polarizabilidad, de una electronegatividad baja, fácilmente oxidable y asociado a orbitales vacíos de baja energía. Estos términos describen a una base en la cual los electrones -- que dona no están unidos firmemente, sino, más bien son fácilmente removibles.

Las fosfinas son bases débiles debido al gran tamaño del átomo de fósforo, lo cual les permite mantener la valencia del ángulo normal en las fosfinas terciarias; una de las propiedades que las caracterizan es la de estabilizar a los iones metálicos en un estado de oxidación bajo. La basicidad de las fosfinas ha sido determinada por resonancia, efectos estéricos y de hibridación.

2.2.- Compuestos de Pd (II).- Por lo general los complejos de Pd presentan una geometría cuadrado planar y sólo en algunos casos forman complejos penta o hexacoordinados. Es notable la tendencia de los iones  $d^8$  a formar complejos cuadrados, a pesar de que en un complejo octaédrico  $d^8$  no operan fuerzas de John-Teller; - así mismo, es mayor la tendencia a formar complejos cuadrados en el Pd II; además los complejos tetrahalogenados de Pd II son cuadrados <sup>(8)</sup>.

Para poder explicar porque un complejo con sólo 4 enlaces metal-ligando es más estable que el que posee 6, debemos examinar los factores que contribuyen a su estabilidad.

1.- La intensidad de la fuerza de unión  $\sigma$  es mayor en un complejo cuadrado; tanto en complejos octaédricos como en complejos cuadrados el orbital  $dx^2-dy^2$  o, con mayor exactitud el orbital molecular que posee la mayor cantidad de carácter  $dx^2-dy^2$ , resulta más antienlazante con respecto a los cuatro ligandos en el plano xy. En los complejos cuadrados éste orbital está vacío, lo cual determina el aumento de la intensidad de la unión  $\sigma$  que contribuye a la estabilidad del complejo tetracoordinado; además el orbital  $dz^2$  puede ser empleado para hibridarse con orbitales s y proporcionar una mayor contribución a los enlaces  $\sigma$  en el plano.

2.- Mediante la participación de los orbitales  $dxz$ ,  $dyz$  y  $Pz$  se producen interacciones con orbitales de los ligandos, formándose enlaces  $\pi$  metal-ligando fuera del plano; en el caso de los complejos cuadrados, se supone que este factor resulta importante para elementos de la 2a y 3a serie del bloque d, debido a la capacidad de sus orbitales a lograr una mayor superposición con or

bitales  $\pi$  de los grupos ligantes.

Se puede observar la importancia de los orbitales  $\sigma$  en los complejos de Pd II con respecto a  $R_3P$ , analizando los valores de acoplamiento de Pd-P, los cuales han sido determinados por resonancia nuclear del Pd ó P.

En los complejos fosfínicos de Pd se debe esperar que el enlace  $\sigma$  Pd-P sea más fuerte en el isómero cis que en el trans. En el isómero cis, uno de los átomos de fósforo tiene preferencia por uno de los orbitales  $d\pi$  que se encuentra fuera del plano de la molécula ( $dxz, dyz$ ) y comparte con el otro orbital  $d\sigma$  contenido en el plano. En cambio en los complejos trans, ambos átomos de fósforo comparten uno de los orbitales exteriores al plano de la molécula y el localizado en el plano.

Sin embargo, se tienen pruebas de que en muchos complejos existen perturbaciones axiales. En el complejo cristalino  $trans-PdI_2(PMe_2Ph)_2$  (fig 1), el átomo de hidrógeno alfa de cada grupo fenilo de las fosfinas ocupa posiciones axiales, mientras que el átomo de I ocupa la posición axial trans, perteneciente a una molécula adyacente. En este caso, el complejo de Pd II se considera formalmente heptacoordinado.

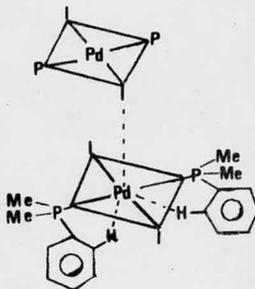


FIGURA I .

Otra evidencia en apoyo al enlace  $\pi$  es la teoría basada en ligandos trans, los cuales compiten con los orbitales d por el mismo metal; los enlaces  $\pi$  a un lado del metal, reducen su disponibilidad del lado opuesto, por lo que un buen ligando aceptor  $\pi$  presenta una fuerte influencia trans (fig 2), aclarando que si en un --

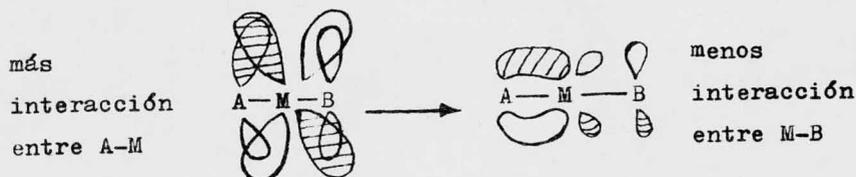


FIGURA 2.

complejo los ligandos fueran aceptores  $\pi$  se podría predecir su orientación cis con respecto a ellos mismos, teniendo cada uno orbitales d fuera del plano a ellos mismos.

Si en un complejo cuadrado un ligando presenta una gran tendencia a aceptar electrones que inicialmente ocupaban un orbital  $d_{xy}$  ó  $d_{yz}$  del átomo metálico, estos van a ocupar un orbital  $\pi$  del ligando. En este caso la densidad electrónica disminuye por encima y por debajo de la unión que presenta el ligando y el metal, el cual se encuentra en posición trans con respecto al ligando en particular. Por lo tanto esta región resulta más favorable para el ataque de un ligando nucleofílico (fig 3).

En realidad el complejo activado pentacoordinado se estabiliza por el hecho de que el ligando L toma una densidad electrónica de un orbital d. Los lóbulos del orbital d se encuentran dirigidos, uno hacia el ligando Y entrante y el otro al ligando X saliente.

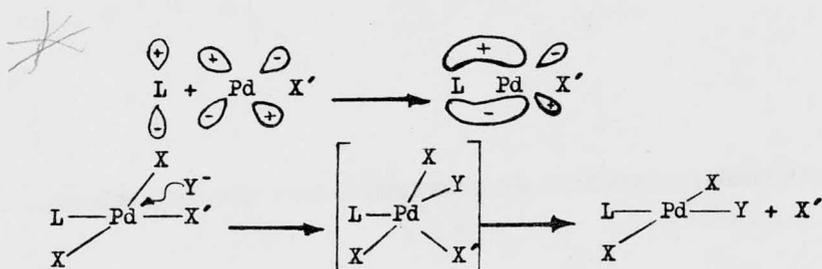
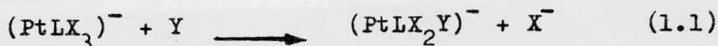


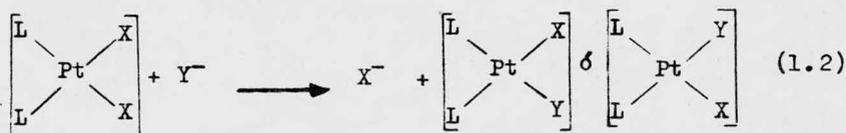
FIGURA 3.

Importancia del efecto trans.- Se han preparado diferentes tipos de complejos mononucleares tales como:  $(ML_4)^{2+}$ ,  $(ML_3X)^+$ , cis y trans- $(ML_2X_2)$ ,  $(MLX_3)^-$  y  $(MX_4)^{2-}$  donde M representa a Pd II ó Pt II L a un ligando neutro y X a un grupo ácido, siendo esta una característica particular de las reacciones de sustitución de ligandos en complejos cuadrados planares.

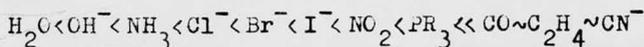
La mayor parte de los trabajos se han realizado con complejos de Pt II considerando la reacción general (1.1) donde existen dos po-



sibles productos de reacción con orientación cis y trans de Y con respecto a L, considerando además que las reacciones del tipo (1.2) pueden producir cada uno de los productos o ambos, por lo que en estas reacciones y en otras se ha encontrado un buen número de ligandos que de acuerdo a su capacidad facilitan la sustitución en posición trans con respecto a ellos mismos, conociéndose -



este fenómeno como EFECTO TRANS donde el orden de los ligandos es como sigue:



Durante muchos años se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar una teoría del efecto trans, la dificultad ha sido la falta de información sobre el mecanismo de las reacciones de sustitución. Actualmente se ha establecido que el paso Sn2 determina la velocidad de una reacción, estudios más recientes han demostrado que la capacidad de un ligando para aceptar electrones d del metal aumentaría la tendencia de un nucleófilo entrante a aproximarse a la posición trans y también estabilizaría al complejo penta coordinado. En el extremo débil de la serie correspondiente al efecto trans, los ligandos se encuentran muy aproximadamente en el mismo orden que en la serie de la fuerza nucleofílica de ligandos atacantes, teniendo en cuenta que en ambos casos la polarizabilidad es un factor importante. Es difícil describir como el efecto de polarizabilidad se traduce en un efecto de debilitamiento frente a un ligando trans. Para expresarlo en términos más sencillos consideremos que tenemos un complejo MX<sub>3</sub>Y donde Y posee una polarizabilidad mayor que X. La distribución de las cargas inducidas sera como lo muestra la (fig 4) teniendo como consecuencia que X se encuentra en posición trans con respecto a Y, experimentando una repulsión que debilita el enlace.

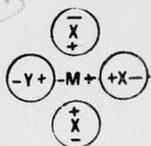
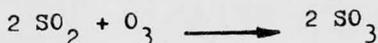


FIGURA 4 .

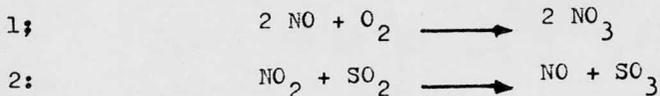
2.3.- Catálisis.- A medida que la información cinética empezó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de reacciones estaban influenciadas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía sin cambiar durante el proceso<sup>(9)</sup>. En 1836 Berzelius propuso -- que en estas reacciones intervenía una fuerza a la que denominó catalítica, y aun cuando el concepto fué descartado, se ha retenido el término de catálisis.

Conviene distinguir claramente los fenómenos de catálisis homogénea y los de catálisis heterogénea. En el primer caso el catalizador está disuelto en la fase reaccionante, mientras que en el segundo, el catalizador forma una fase diferente, generalmente sólida, y la reacción se efectúa en la superficie de contacto. Es relativamente más fácil analizar los productos intermediarios en los mecanismos homogéneos, que los complejos superficiales -- que intervienen en la catálisis heterogénea.

Uno de los ejemplos más comunes e importantes de la catálisis homogénea lo encontramos en la manufactura industrial del ácido sulfúrico por el procedimiento de las cámaras de plomo con la oxidación del bióxido de azufre en fase gaseosa. La combinación directa del bióxido de azufre y el oxígeno, en un proceso muy lento forma:



Sin embargo, las reacciones trimoleculares (combinación de 3 moléculas de reaccionantes) que involucran al óxido nítrico son bien conocidas y tienen lugar a velocidades razonables. Las reacciones son las siguientes:



en ellas la mezcla de  $\text{NO}_2 + \text{NO}$  actúa de una manera cíclica como catalizador. El mecanismo real se desconoce, sin embargo el señalado probablemente tiene lugar e indica como la presencia de un catalizador puede dar como resultado dos reacciones bastante rápidas, que remplazan a las no catalíticas de baja velocidad. La característica común en cualquier caso es que, el catalizador y uno o más de los reaccionantes forman un complejo intermedio, un compuesto de unión débil que es inestable. Este complejo toma -- parte luego en reacciones subsecuentes, dando como resultado los productos finales y la regeneración del catalizador.

Durante la catálisis, el catalizador permanece sin cambiar durante el proceso, sin que esto signifique que no participe en la -- reacción. De hecho, las teorías actuales postulan que el catalizador participa activamente en la reacción.

Existen otras características importantes en las reacciones catalíticas. Una de ellas es la cantidad relativamente pequeña de catalizador que origina una conversión de grandes cantidades de -- substancias. Sin embargo, la idea de que pequeñas cantidades de catalizador pueden originar grandes reacciones no significa que la concentración del catalizador sea poco importante. Cuando la reacción involucra un mecanismo en cadena, generalmente se acepta que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del catalizador. Otra característica de la reacción catalítica es que en una reacción reversible la posición de equilibrio no se altera por la presencia del catalizador.

## P A R T E E X P E R I M E T A L .

3.1.- Síntesis de Tri-Butil Fosfina: Se preparó de la siguiente manera.

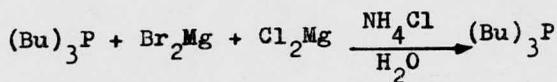
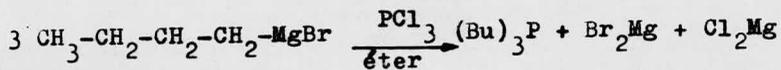
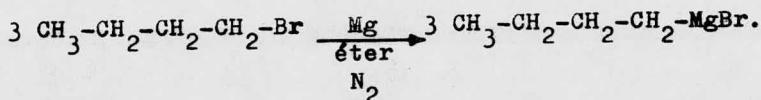
En un matraz <sup>(10)</sup>de bola de 3 bocas de 500 ml se colocan 10 gr - de limaduras de magnesio, contenidas en 150 ml de éter seco, -- adicionándole 42 ml de bromuro de n-butilo disueltos en 100 ml de éter seco, en un período de 3 hr observando una efervescen-- cia de las limaduras de magnesio durante el transcurso de la -- reacción. Se mantiene una corriente de nitrógeno y agitación.

Cuando se ha obtenido el Reactivo de Grignard la solución se en fría a 0°C y se adiciona gota a gota 9 ml de tri cloruro de fósforo contenidos en 50 ml de éter seco. Se observa la formación de color en la solución, amarillo intenso, la reacción es exo-- térmica.

La mezcla de reacción se calienta por 30 min en baño maría, se deja enfriar y se adicionan 50 gr de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  disueltos en 250 ml de agua.

La fase éterea se seca con sulfato de sodio anhidro, se destila el éter en atmósfera de dióxido de carbono. El residuo se desti la fraccionadamente a presión reducida obteniéndose la fosfina.

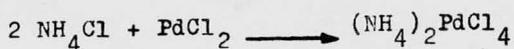
Reacciones:



3.2.- Síntesis del Complejo (di-cloro tri-butyl fosfino de Pd II).

Síntesis del Cloropaladato de Amonio.- En un matraz de bola de 50 ml se colocan 0.214 gr de cloruro de amonio y 0.177 gr de cloruro de paladio disolviéndose en 25 ml de agua, se deja por espacio de 16 hr con agitación obteniéndose unos cristales de color café obscuro.

Reacción:

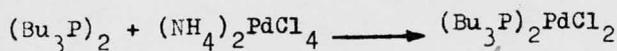


Síntesis del Complejo (11).- En un matraz de bola de 25 ml se colocan 0.349 gr de tri-butyl fosfina y el cloropaladato de amonio obtenido previamente dejándose reaccionar durante 24 hr con agitación.

Se evapora no a sequedad y se enfría a 0°C observando que se forman cristales de color amarillo obscuro, los cuales son finalmente recristalizados en metanol.

El p.f del complejo fué de 163-165 °C

Reacción:



*Catalizado*

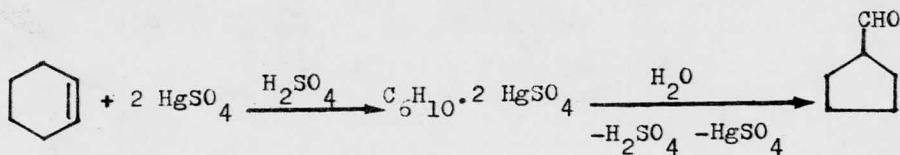
3.3.- Síntesis del Ciclo Pentano Carboxo Aldehído<sup>(12)</sup>.- Se preparó de la siguiente manera.

En un matraz de 3 bocas adaptado con un condensador de reflujo un termómetro y entrada de gas nitrógeno se colocan 7.4 gr de sulfato mercuríco y 4.35 ml de  $H_2SO_4$  los cuales han sido disueltos previamente en 300 ml de agua. La solución presenta una coloración amarilla debida a la formación de sulfato mercuríco básico. La mezcla se agita y se calienta a  $55^\circ C$  bajo nitrógeno y se adicionan 10.1 ml de ciclo hexeno.

Manteniendo la temperatura entre  $55-65^\circ C$  durante 2 hr, durante este período la solución cambia de un color amarillo a crema -- debido a la formación de un complejo ciclo hexeno sulfato mercuríco. El condensador se adapta para destilación se eleva la temperatura de la mezcla de reacción y se continúa el paso de corriente de nitrógeno destilándose 300 ml de la mezcla del Ciclo Pentano Carboxo Aldehído crudo y agua en un tiempo de 4 hr. El producto crudo es separado por varias extracciones con éter de 10 ml cada una y se adicionan 10 gr de sulfato de sodio anhidro a la solución éterea para secarla.

El éter se detila obteniéndose finalmente el aldehído.

Reacciones:



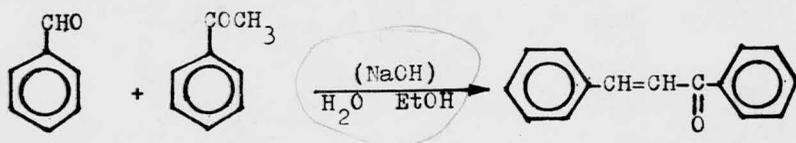
3.4.- Síntesis de Benzal Aceto Fenona<sup>(13)</sup>.- En un matraz de 100 ml se colocan 2.18 gr de hidróxido de sodio disueltos en 20 ml de agua, 12.25 ml de alcohol al 95% la mezcla se enfría a 15°C procurando mantener una agitación efectiva.

A la solución alcalina se adicionan 3.4 ml de acetofenona y 3 ml de benzaldehído dejándose reaccionar durante 3 hr a una temperatura de 15-25°C.

La mezcla de reacción se enfría observándose la formación de -- cristales de color amarillo, se filtra en un bñchner y se lavan con agua hasta un pH neutro de la solución y posteriormente con alcohol al 95% enfriado a 0°C.

Los cristales se recristalizan en etanol obteniéndose unos cristales de p.f de 53-55°C.

Reacciones:



3.5.- Reacción Catalítica.- Se efectuó el estudio cinético de la reacción de condensación aldólica usando el di-cloro tri-butil fosfino de Pd II como agente catalítico. Efectuándose varias pruebas manteniendo constantes las cantidades estequiométricas de los reactivos, teniendo como única variante el tiempo de reacción como se muestra en la siguiente tabla.

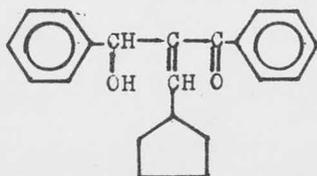
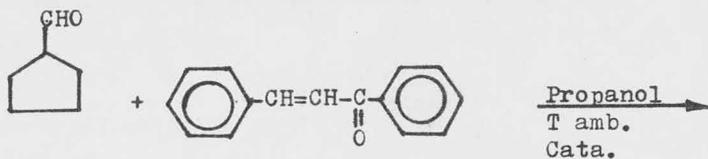
Reacción	Tiempo (min).
1	1
2	3
3	5
4	15
5	30
6	60
7	1440

En un matraz de bola de 25 ml se colocan 1 ml de Ciclo Pentano Carboxo Aldehído y 0.208 gr de Benzal Aceto Fenona<sup>(14)</sup> agregándose 0.09 gr del complejo el cual se disuelve previamente en 10 ml de propanol. Manteniéndose con agitación durante el transcurso de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se evapora el propanol obteniéndose pequeños cristales de color amarillo obscuro.

La separación de los productos se controla por cromatografía en placa fina empleándose cromatoplacas de gel de sílice Merck F<sub>254</sub> y como revelador luz U.V.

El p.f observado fué de 48°C y se determinaron rendimientos, de los productos así como sus espectros de I.R.

Reacciones:



## R E S U L T A D O S .

En el presente trabajo se preparó un complejo de Pd el cual se utilizó como agente catalítico en una reacción de condensación. De datos experimentales sabemos que en presencia del agente catalítico la velocidad de reacción y rendimiento de producto formado son óptimos. En ausencia del catalizador sintetizado los valores obtenidos son mínimos.

En la gráfica 1 se muestran los resultados obtenidos representados en función de rendimiento de producto transformado contra diferentes tiempos de reacción, estas interacciones se efectuaron en presencia del catalizador.

En ausencia del agente catalítico el rendimiento de producto transformado es mínimo como se muestra en la tabla II.

## DETERMINACION DE ORDEN DE REACCION .

4.1.- Uno de los principales objetivos en el estudio cinético es la determinación de la velocidad de reacción, experimentalmente la velocidad de una reacción química es una función de la temperatura, presión y concentración de los reactivos implicados.

De una manera general <sup>(15)</sup> podemos expresar la velocidad de una reacción química por medio de la siguiente ecuación.

1:

$$-dc/dt = Kc^n$$

*ecuación de velocidad de reacción química*

En donde la velocidad de reacción se expresa como el decremento de concentración de uno de los reactivos en función del tiempo, K es la constante de velocidad y n es el orden de la reacción con respecto al reactivo considerado. El orden de la reacción determina la forma matemática de la expresión de velocidad y -- por lo tanto la variación de la concentración de las especies participantes con el tiempo. Es por dicha razón que la determinación del orden de reacción con respecto a las diferentes sustancias que intervienen en la reacción constituye uno de los -- principales objetivos en una investigación cinética.

Tomando de la ecuación 1 log a ambos lados obtenemos la siguiente ecuación:

$$2: \quad \log_{10}(dc/dt) = \log_{10} K + n \log_{10} C .$$

La ecuación 2 puede ser resuelta para encontrar el valor de la constante de velocidad de reacción y la concentración de los reactivos implicados. De acuerdo con los valores obtenidos se representa una gráfica en función de concentración de producto formado contra diferentes tiempos de reacción los cuales se -- muestran en la siguiente tabla.

Tiempo de Reacción (min)	$\log_{10} C.$
1	-3.17
3	-3.20
5	-3.23
15	-3.28
30	-3.35
60	-3.37

Donde la pendiente de la recta  $-dc/dt$  se determina para diferentes tiempos de reacción, por lo tanto:

$$m = 66.6$$

Y el valor obtenido de la pendiente es igual al valor de la --- constante de velocidad de reacción K ya que en cualquier punto de la recta tendremos que:

$$K = -dc/dt$$

*Debiendo*  
 Debiendo observarse que las unidades de la constante específica de velocidad de reacción varía de acuerdo con el orden de reacción donde el valor de la constante en esta reacción son simplemente  $\text{seg}^{-1}$ .

El valor correspondiente de C se lee directamente en la gráfica II donde el tiempo de reacción es cero entonces:

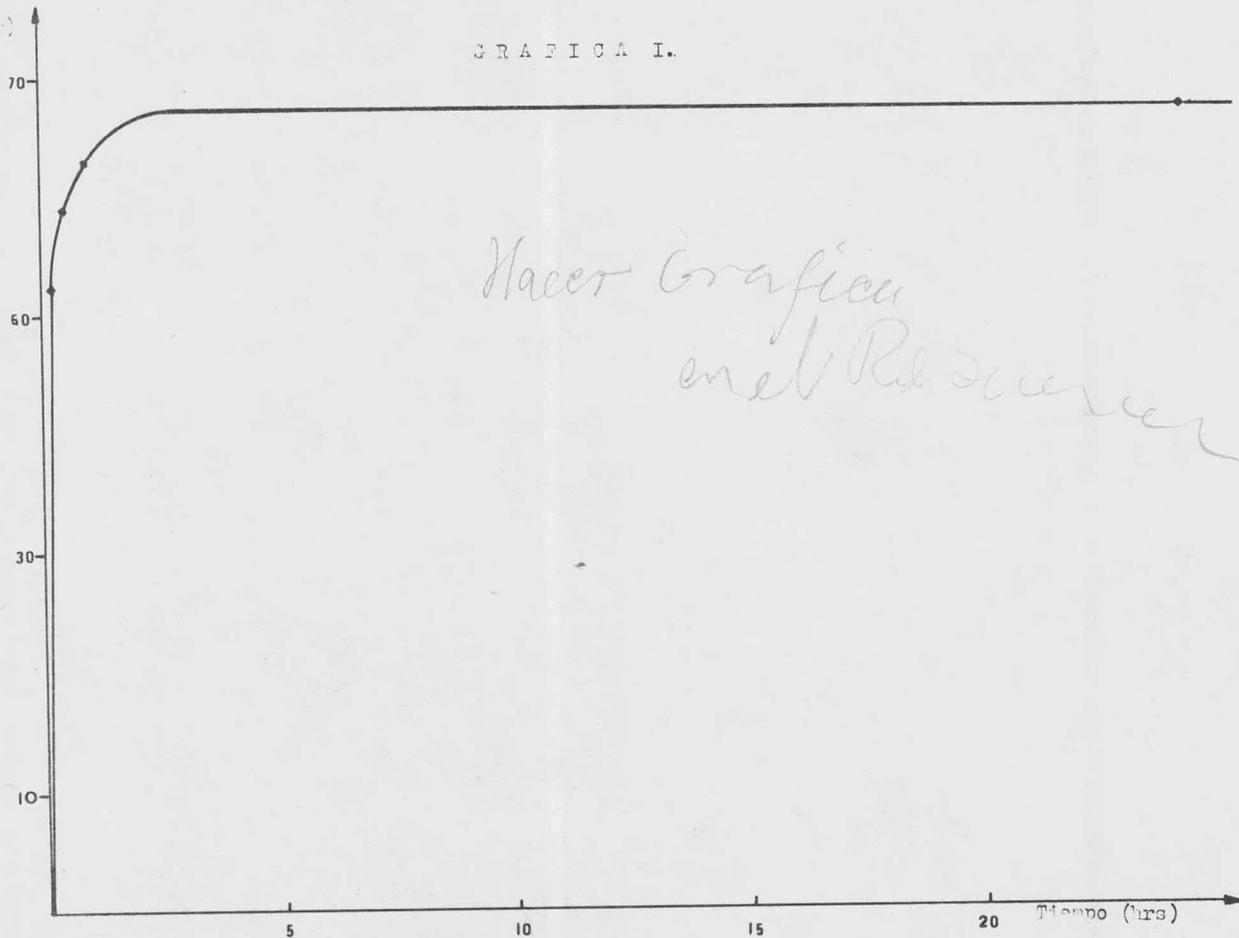
$$-dc/dt = -3.15$$

Ahora bien sabemos que  $C_0$  es el número de moles iniciales de uno de los reactivos implicados del cual se tienen 0.208 gr y que el peso molecular del compuesto obtenido es de 316. De acuerdo con los valores obtenidos tenemos que:

$$\begin{array}{l} \text{por lo tanto} \\ \text{finalmente} \end{array} \quad \begin{array}{l} b = n \log C_0 \\ n = b/\log C_0 \\ n = -3.15/-3 \\ = 1.05 \end{array}$$

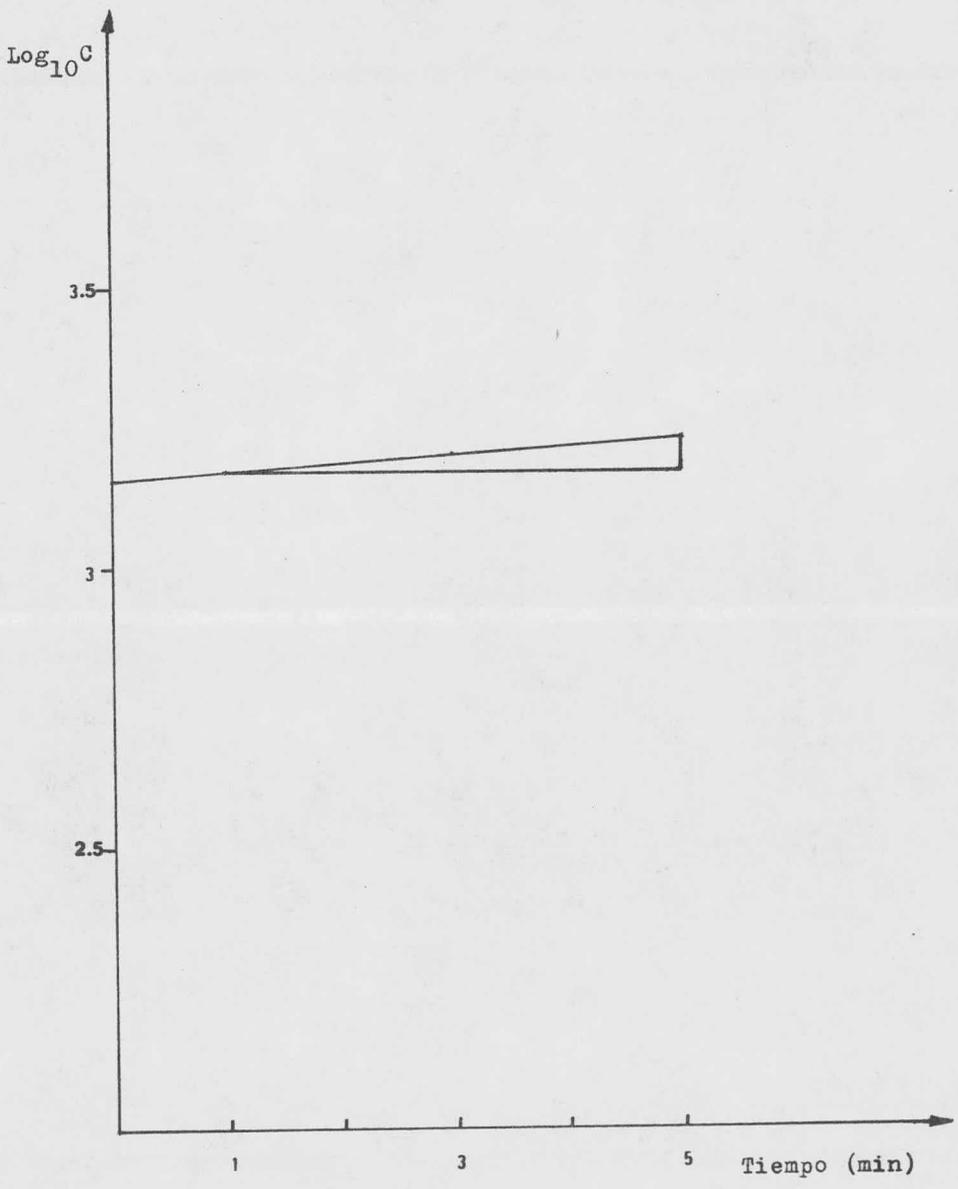
□□□

GRAFICA I.



*Hacer Grafica  
en el Resistor*

GRAFICA II. *Ausencia de Catalizador*



De acuerdo a los resultados obtenidos entre la interacción de Benzal Aceto Fenona y Ciclo Pentano Carboxo Aldehído catalizados con la presencia de un agente catalítico (di-cloro tri-Butil fosfino de Pd II) son excelentes y se muestran en la tabla I.

T A B L A I .

Tiempo de Reacción	% de Producto Formado (mg)
1 min	36.04
3 min	41.43
5 min	44.88
15 min	52.14
30 min	58.72
60 min	63.02
24 hr	66.04

La reacción de condensación se efectuó en ausencia de di-cloro tri-butil fosfino de Pd II observando que la cantidad de producto formado es baja. En la tabla II se observa el resultado.

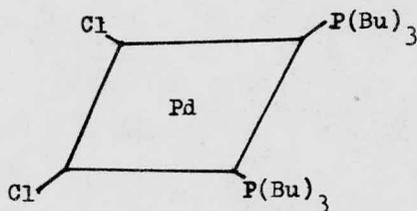
T A B L A II .

Tiempo de Reacción	% de Producto Formado (mg)
32 hr	33.06

#### 4.2.- Análisis por Espectroscopía de I.R para el espectro No 1.

El espectro I.R muestra 3 bandas a 2950, 2930 y 2860  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones de 2950 y 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las interacciones del grupo metilo, este grupo presenta dos vibraciones longitudinales, la vibración de 2950  $\text{cm}^{-1}$  es asimétrica y la de 2860  $\text{cm}^{-1}$  es simétrica. La vibración de 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración longitudinal asimétrica del grupo metileno. A 1400  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda intensa y fina que corresponde a la vibración -P-C-. Otra banda a 500  $\text{cm}^{-1}$  la cual es característica del enlace Pd-P-. Por último a 320  $\text{cm}^{-1}$  aparece otra banda intensa y fina que corresponde a la interacción -Pd-Cl<sup>(16)</sup>.

De acuerdo con las bandas obtenidas en el espectro I.R se propone la siguiente estructura:



Se confirmó también el p.f.

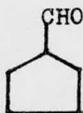
Reportado 164°C.

Observado 163-165°C.

4.3.- Análisis por Espectroscopia de I.R para el espectro No 2.

En el espectro<sup>(17)</sup> I.R se presentan 3 bandas a 2950, 2920 y 2860  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a la interacción de grupos metilénicos. Además 2 bandas a 2850 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la vibración -C-H las cuales son características de un grupo aldehído. A 1715  $\text{cm}^{-1}$  una banda fina e intensa que se asigna al enlace -C=O presentándose a una mayor longitud de onda que el -C=O de las cetonas.

De acuerdo con las bandas obtenidas en el espectro I.R se propone la siguiente estructura:

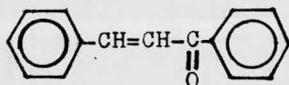


El espectro de esta molécula no se encontró reportado en la literatura.

4.4.- Análisis por Espectroscopía de I.R para el espectro No 3.

El espectro I.R muestra de 3000-3050  $\text{cm}^{-1}$  una banda que corresponde a la vibración de tensión C-H del anillo aromático. A --- 1680  $\text{cm}^{-1}$  una banda intensa y fina que corresponde a la tensión del enlace -C=O encontrándose doblemente conjugada. Además presenta 3 bandas a 1610, 1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a ligaduras -C=C- la banda más intensa o sea la de 1610  $\text{cm}^{-1}$  se debe al doble enlace -C=C- del grupo alifático y las otras 2 de 1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  son vibraciones de alargamiento -C=C- del grupo aromático.

De acuerdo con las bandas obtenidas en el espectro de I.R se -- propone la siguiente estructura.



Se confirmó con el p.f.

Reportado 55-57°C.

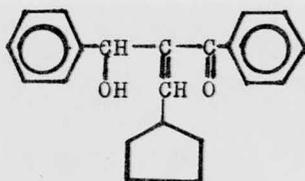
Observado 56°C.

4.5.- Análisis por Espectroscopía de I.R para el espectro No 4.

En el espectro I.R se observa una banda centrada en  $3350\text{ cm}^{-1}$  - que corresponde al grupo OH. En  $3000-3050\text{ cm}^{-1}$  muestra dos bandas que corresponden a la vibración -C-H de grupos aromáticos. Además tres bandas a  $2950$ ,  $2920$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$  debidas a bandas de combinación de metilenos de un grupo acíclico.

Una banda a  $1680\text{ cm}^{-1}$  fina e intensa correspondiente al enlace -C=O- característico de una cetona. En  $1610$ ,  $1580$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  - se observan tres bandas correspondientes a vibraciones -C=C- -- aclarando que la que aparece a mayor longitud de onda corresponde al grupo alifático, las otras dos corresponden a los grupos aromáticos.

De acuerdo a las bandas obtenidas en el espectro de I.R se propone la siguiente estructura.



Esta estructura corresponde a:

1-ciclopentil-2-benzoil-3-fenil-3-hidroxi-propeno.

Por orden alfabético.

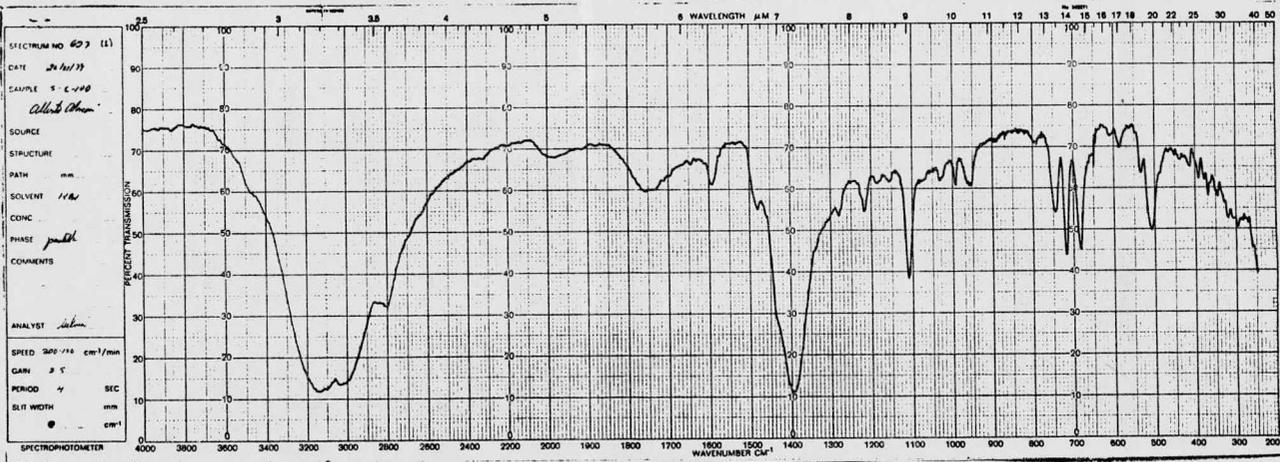
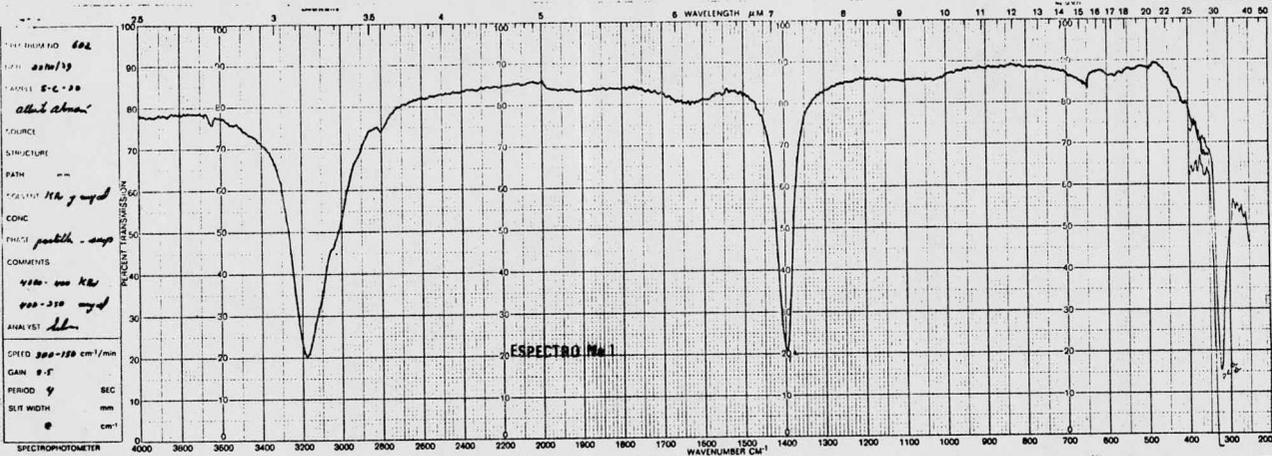
2-benzoil-1-ciclopentil-3-fenil-3-hidroxi-propeno.

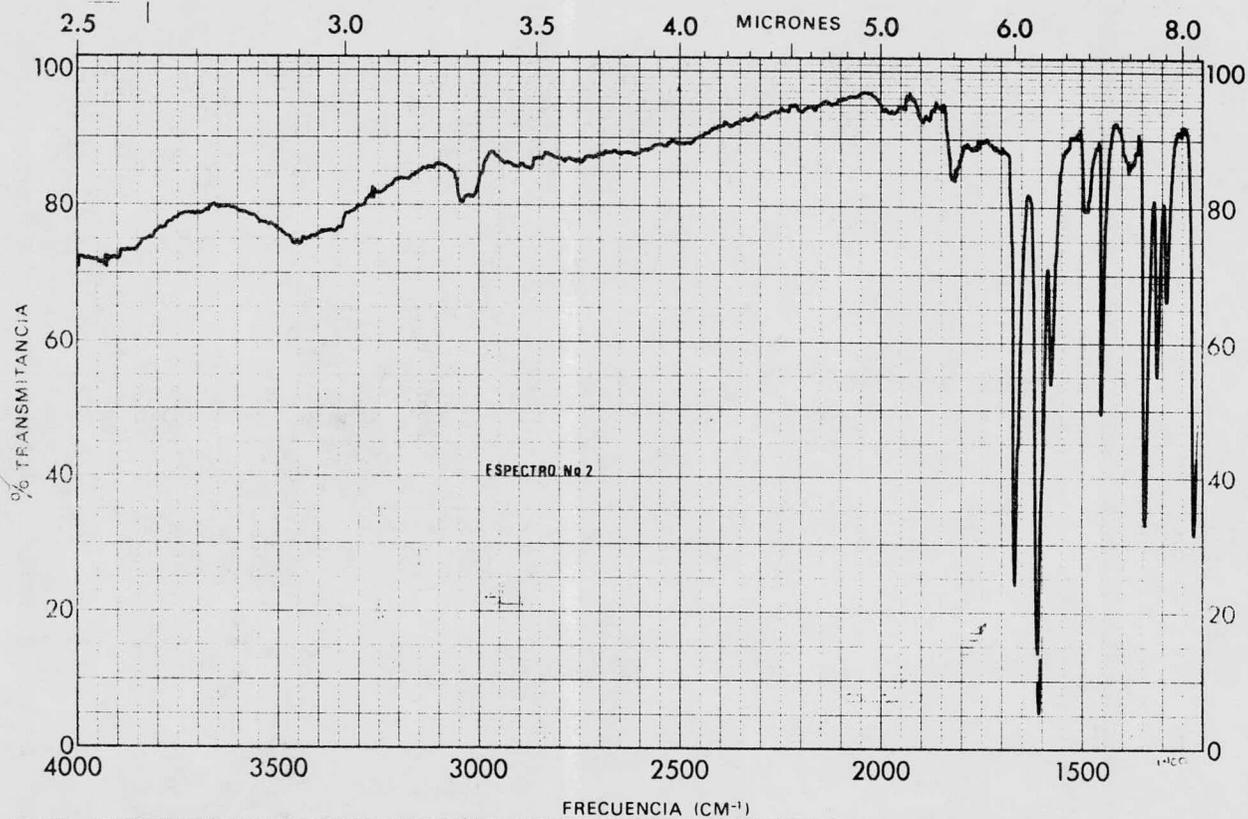
## C O N C L U S I O N E S .

Durante el presente trabajo se realizó la cinética de reacción entre Benzal Aceto Fenona y Ciclo Pentano Carboxo Aldehído.

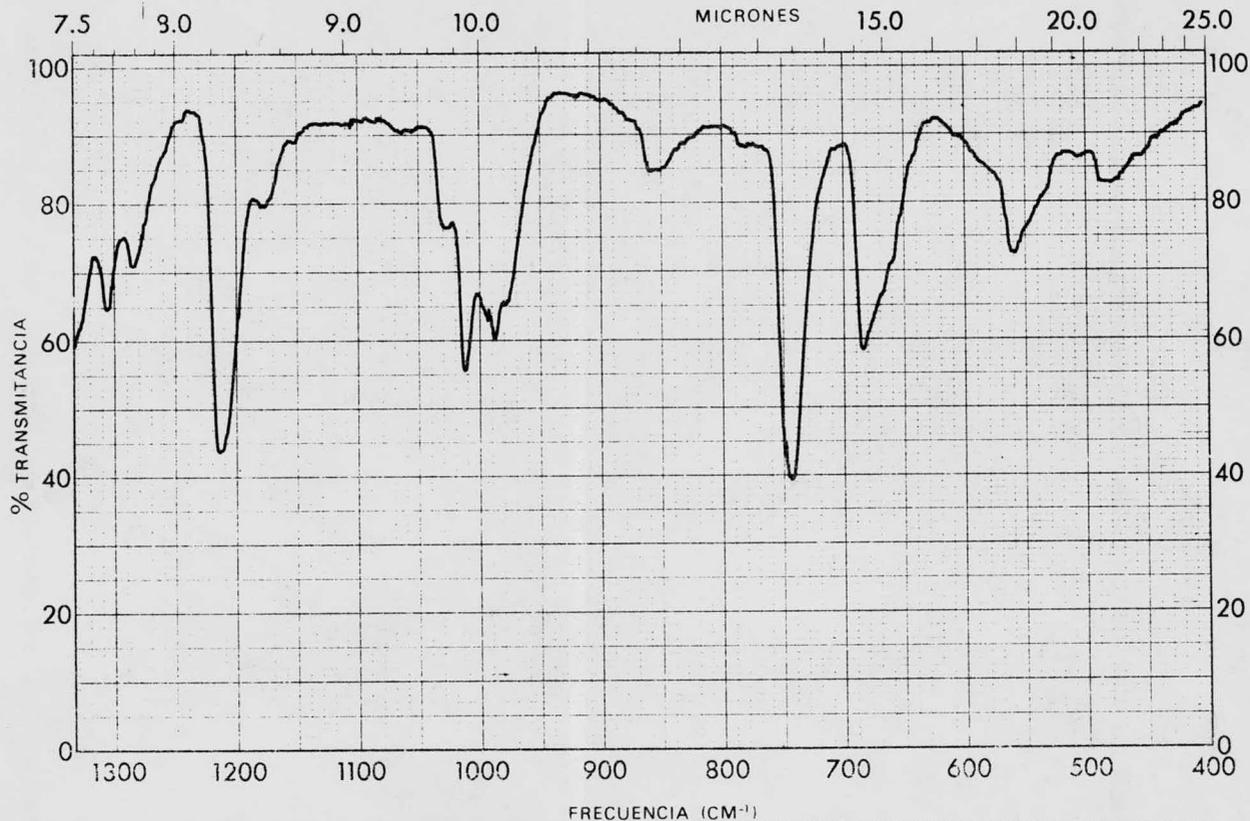
Esta reacción fué catalizada por un complejo fosfínico de Pd - II obteniéndose un compuesto orgánico.

- 1.- Se preparó el complejo di-cloro tri-butil fosfino de Pd II obteniéndose en un alto grado de pureza.
- 2.- Se observa que funciona como agente catalítico.
- 3.- Se obtiene un producto orgánico puro.
- 4.- Se comprueba que la cinética de reacción es de orden fraccionario.
- 5.- Las concentraciones del compuesto obtenido son excelentes aclarando que el tiempo óptimo de reacción es de 1 hora.



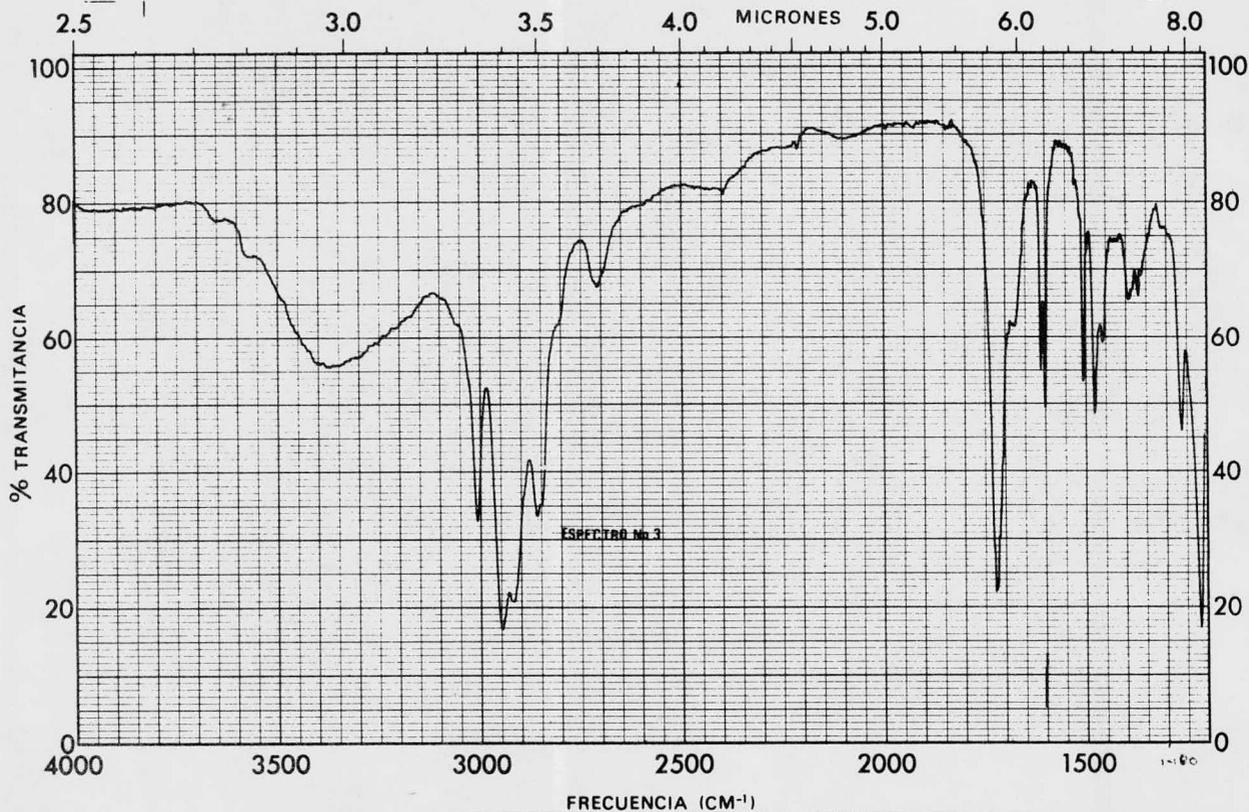


MUESTRA <u>3</u>	CURVA Nº <u>27263</u>	VEL DE BARRIDO <u>lento</u>	OPERADOR <u>Uaxi</u>
ORIGEN <u>Alberto Alarcón</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>8-II-79</u>
SOLVENTE <u>—</u>	ESPESOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>pastilla</u>	
	REFERENCIA <u>aire</u>		



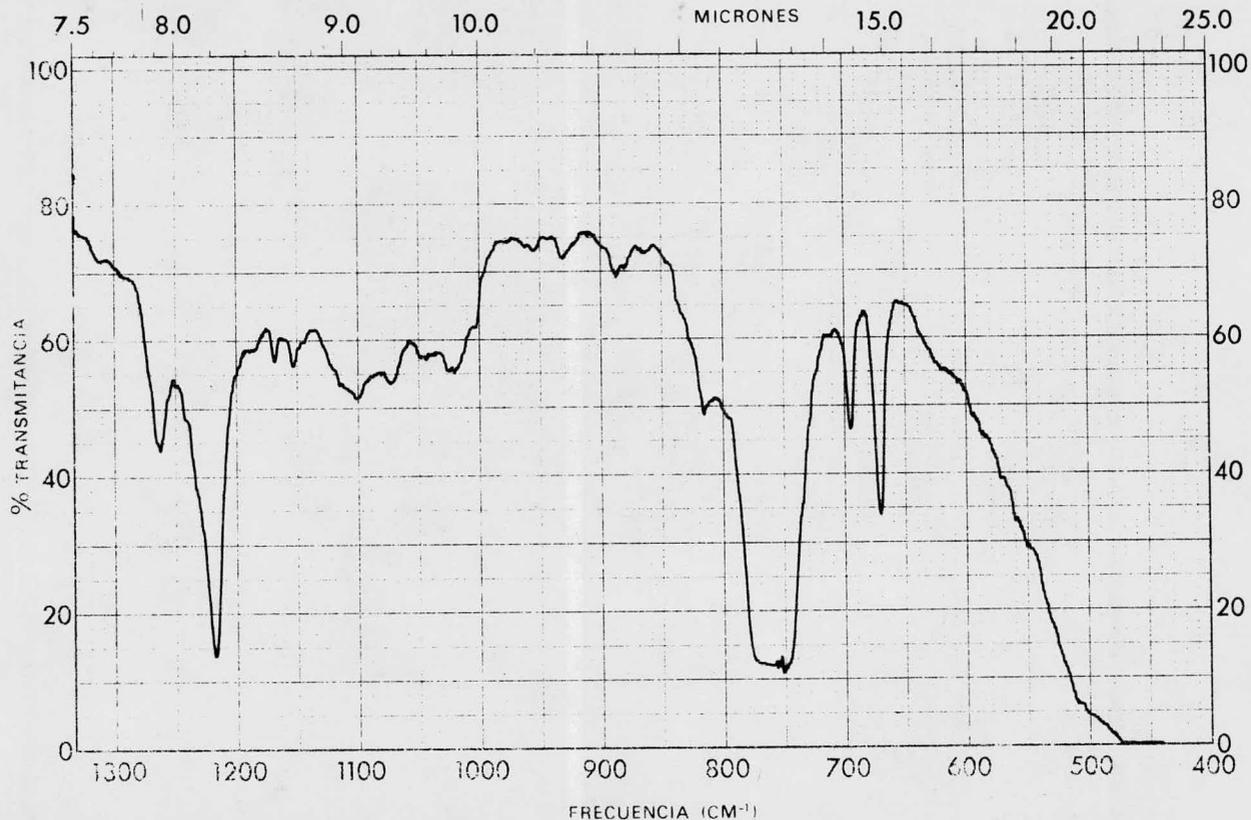
**ASE**

MUESTRA <u>3</u>	CURVA Nº <u>27263</u>	VEL DE BARRIDO <u>100</u>	OPERADOR <u>Mani</u>
	CONC. <u>-</u>	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>8-II-79</u>
ORIGEN <u>Alberto Alarcón</u>	ESPESOR DE CELDA <u>-</u>	COMENTARIOS <u>pastilla</u>	
SOLVENTE <u>-</u>	REFERENCIA <u>aire</u>		

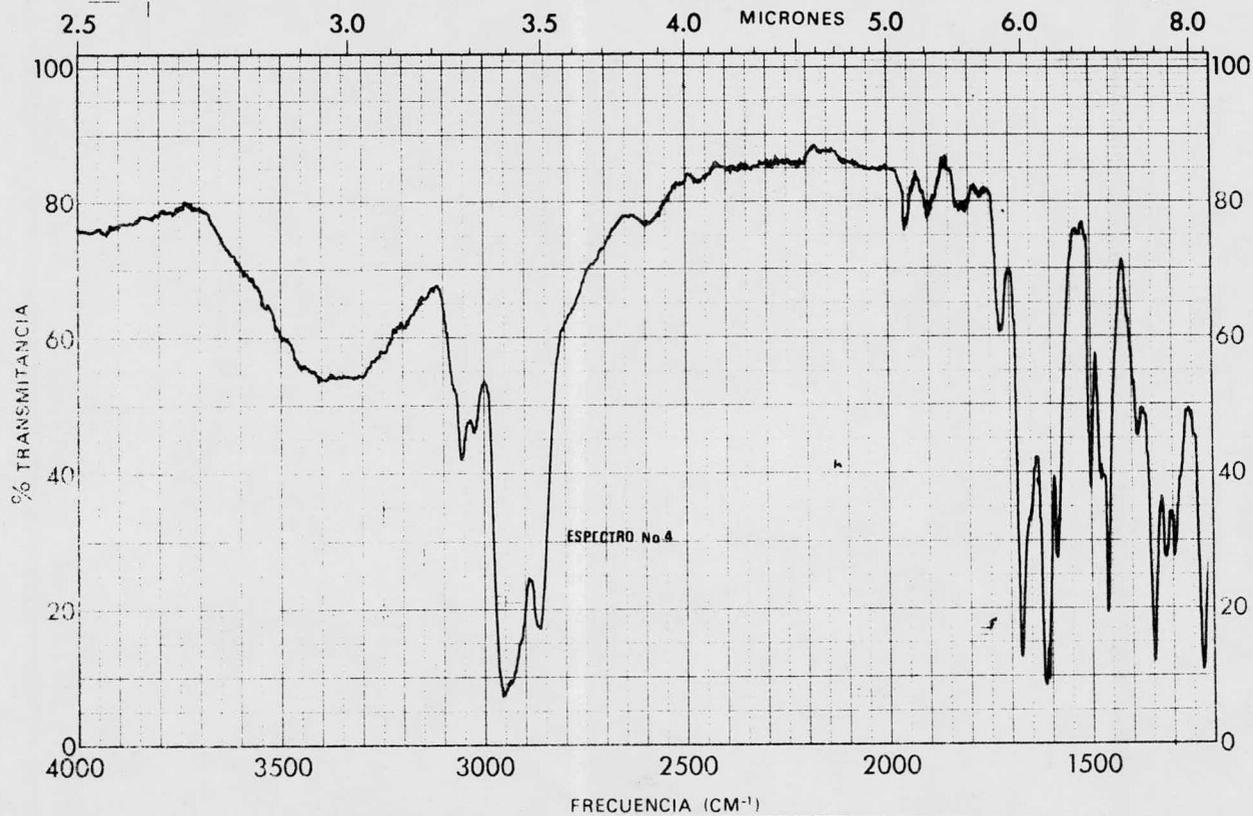


**SE**

MUESTRA <u>1</u>	CURVA N° <u>26638</u>	VEL. DE BARRIDO <u>Aut</u>	OPERADOR <u>Cat</u>
ORIGEN <u>Calixto García</u>	CONC. _____	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>19-V-78</u>
SOLVENTE _____	ESPESOR DE CELDA _____	COMENTARIOS <u>plomo</u>	
	REFERENCIA _____		

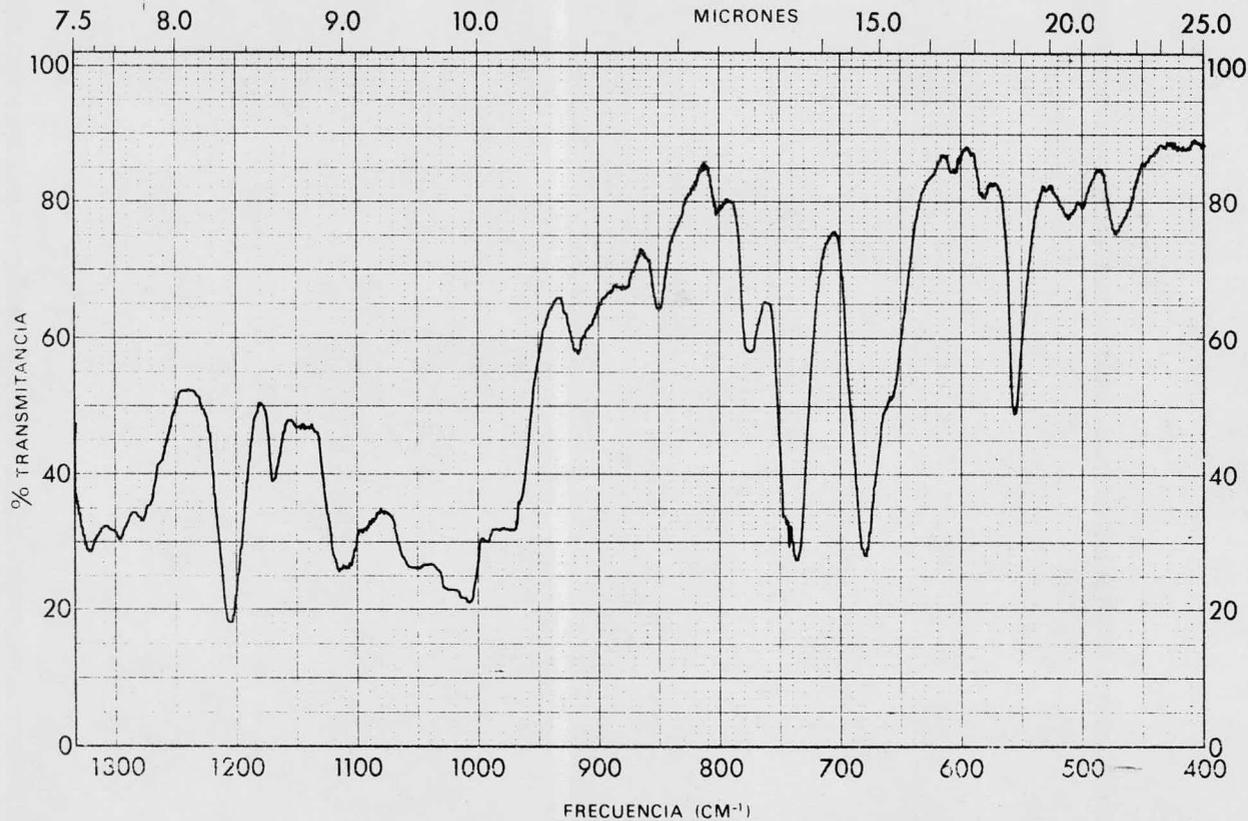


MUESTRA <u>1</u>	CURVA NO. <u>2663A</u>	VEL DE BARRIDO <u>cat.</u>	OPERADOR <u>GL</u>
ORIGEN <u>Instituto de Física y Química</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIDA <u>1</u>	FECHA <u>19-X-78</u>
SOLVENTE <u>—</u>	ESPESOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>poliuretano</u>	
	REFERENCIA <u>—</u>		



**AS**

MUESTRA <u>Nº 2</u>	CURVA Nº <u>27336</u>	VEL DE BARRIDO <u>lento</u>	OPERADOR <u>Mano</u>
ORIGEN <u>Albano Alarcón</u>	CONC. _____	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>19-II-79</u>
SOLVENTE _____	ESPOSOR DE CELDA <u>1</u>	COMENTARIOS <u>pl. cada</u>	
	REFERENCIA <u>quc</u>		



**SE**

MUESTRA	N <sup>o</sup> 2	CURVA N <sup>o</sup>	27336	VEL DE BARRIDO	exp	OPERADOR	Mar
ORIGEN	Alberto Alarcón	CONC.	—	RENDIJA	N	FECHA	19-V-79
SOLVENTE	—	ESPOSOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	pel. en la		
		REFERENCIA	9110				

## B I B L I O G R A F I A .

- 1.- G. Boothand J. Chaff, J. Chem. Soc., Ap. 634 (1966).
- 2.- R.W. Glyde and R.J. Mawby, Inorg. Chem 10, 854 (1971).
- 3.- J. Tsuji. Y. Mori and M. Hara, Tetrahedron 38, 3721 (1972).
- 4.- M.C. Baird, J.T. Mague, J. Osborn, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Ap. 1934 (1967).
- 5.- R.W. Glyde and R.J. Mawby. Inorg. Chim. Acta 4, 331 (1970).
- 6.- Gennady M. Kosolapoff, Organophosphorus. Compounds., Ej 2. 23 Ed. John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1950).
- 7.- Huheey. J.E. Inorganic. Chemistry. pág 207. Ed. Harper and Row, Publishers. N.Y. (1972).
- 8.- Cotton y Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. pág 1065 Ed. Limusa. Wiley, México. (1973).
- 9.- J.M. Smith. Ingeniería de la Cinética Química. pág 230 (1969).
- 10.- Walter C. Davies and William J. Jones, J. Chem. Soc., 1599 -- (1934).
- 11.- Federick G. Mann and Donald Purdie, J. Chem. Soc., 1549 (1935).
- 12.- E.P. Khler and H.M. Chadwell, Organic, Syntheses., 1, 78. Ed. - John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1932).
- 13.- Oliver Grummit, John Liska, and Gernard Greull, Organic. Syntheses 5, 320. Ed. John Wiley and Sons. Inc. N.Y. (1973).
- 14.- Robert T. Morrison and Robert N. Body. Organic, Chemistry. pág. 704. Ed. Allyn and Bacon, Inc. N.Y. (1973).
- 15.- Gilbert W. Castellan. Physical. Chemistry. pág 606. Ed. Addison -Wesley. Publishing. Company, Inc. Massachusetts. (1964).
- 16.- Kazuo. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. pág 206. Ed. John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1963).
- 17.- Dyer. J.R. Aplicaciones de la Espectroscopía de Absorción de -- compuestos Orgánicos. pág 22. Ed. Prentice. Hall. (1973).



## Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

TEL. 548-49-79