

UNAM

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA
EN FASE HOMOGENEA DE COMPLEJOS FOSFINICOS DE
PALADIO Y NIQUEL



T E S I S
Que para obtener el titulo de

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

J U L I O G O M E Z S E R R A N O

M E X I C O . D . F .

1979





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.

CLAS TESIS 1979
ABO M. C. NUC
FECHA 147
REC _____
S _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE : DRA. CIRA PIÑA PEREZ
V O C A L : M ^{en} C. JORGE A. HARO CASTELLANOS
SECRETARIO : DR . ALBERTO ALARCON DIAZ
1er SUPLENTE : DR . MANUEL JIMENEZ ESTRADA
2o SUPLENTE : DRA. YOLANDA PLIEGO BRAVO

Sitio donde se desarrollo el tema

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DEPTO: INORGANICA

S u s t e n t a n t e

JULIO GOMEZ SERRANO 

Asesor del tema


DR. ALBERTO ALARCON DIAZ

A Mis Padres

FRANCISCO GÓMEZ ↓ DOBBA SERRANO

DE QUIEN HE RECIBIDO SIEMPRE CARIÑO

↓ AMOR COMO UNA MUESTRA DE GRATITUD

A TODOS SUS ESFUERZOS REALIZADOS.

GRACIAS

A Mi Hermano FRANCISCO

COMO UN PEQUEÑO RECONOCIMIENTO

POR SU VALIOSO APOYO

MOSTRADO EN TODO MOMENTO

GRACIAS

A

E 1/2

GARCIA

A Todos los que DE Alguna
forma Colaboraron Para la
Realización De este Estudio

Con Reconocimiento a
DR. ALBERTO Alarcón

I N D I C E

	Págs.
SINOPSIS.....	1
ANTECEDENTES Y OBJETIVO.....	2
PARTE EXPERIMENTAL.....	29
RESULTADOS.....	44
CONCLUSIONES.....	48
BIBLIOGRAFIA.....	54

S I N O P S I S

(I)

El presente trabajo tuvo como finalidad el estudio comparativo de la actividad catalítica de complejos fosfínicos de paladio y níquel, este estudio determinó las condiciones más favorables para la hidrogenación de la olefina utilizada como sustrato .

Esta hidrogenación se llevó a cabo por medio de una catálisis en fase homogénea .

Se concluye de este estudio que el complejo Cis-dicloro-bis-trifenil -- fosfina de paladio (II) $\text{Cl}_2 \left[\text{Pt} (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \right]$ FUE el que presentó un porcentaje mayor en la hidrogenación .

Así mismo se describen los resultados de las diferentes técnicas analíticas instrumentales efectuadas para la determinación de los porcentajes de conversión del sustrato .

También se describe el procedimiento por medio del cual se recupera el catalizador de paladio , el cual resultó tener una mejor actividad catalítica .

A N T E C E D E N T E S

Y

O B J E T I V O

(I I)

ANTECEDENTES Y OBJETIVO

Un gran número de complejos de los metales de transición presentan la propiedad de actuar como catalizadores en varios tipos de reacciones químicas .

Los elementos de transición son caracterizados debido a que las capas $(n-1)d$ son ocupados de preferencia permaneciendo la distribución de valencia ns constante o aproximadamente constante en las tres series .

El llenado de los orbitales $(n-1)d$ se produce sin alteraciones apreciables de las configuraciones de valencia .

Esto hace que los elementos de transición y los iones derivados de los mismos sean diferentes de los elementos representativos .

Es posible definir a los elementos conocidos con el nombre transición en forma estricta, como aquellos elementos que poseen capas d ó f incompletas en cualquiera de sus estados más comunes de oxidación .

Teniendo presente éste concepto más amplio, se encuentra que existen unos 55 elementos de transición en la clasificación periódica.

Clasificandolos como elementos del bloque d , lantánidos y actínidos .

Los elementos de transición que presentan llenado de orbitales d se pueden clasificar en tres series .

a) La primera serie : Comienza después del Ca eliminandose el Sc
Ya que el Sc III no tiene la configuración electrónica $3d^n 4s^2$
y se incluye al Cr y el Cu aún cuando su configuración es $3d^n 4s^1$

b) Segunda serie : La configuración adoptada es $4d^n 5s^1$

c) Tercera serie : La configuración es $5d^n 6s^2$ a excepción del --
Pt , Au que tienen la configuración $5d^n 6s^1$

A continuación en la tabla I se muestran las configuraciones ----
electrónicas de los elementos del bloque d

T A B L A I

Primera serie

Ti	[Ar]	3 d ²	4 s ²
V	"	3 d ³	4 s ²
Cr	"	3 d ⁵	4 s ¹
Mn	"	3 d ⁵	4 s ²
Fe	"	3 d ⁶	4 s ²
Co	"	3 d ⁷	4 s ²
Ni	"	3 d ⁸	4 s ²
Cu	"	3 d ¹⁰	4 s ¹
Zn	"	3 d ¹⁰	4 s ¹

Segunda serie

Zr	[Kr]	4 d ²	5 s ²
Nb	"	4 d ⁴	5 s ¹
Mo	"	4 d ⁵	5 s ¹
Tc	"	4 d ⁶	5 s ¹
Ru	"	4 d ⁷	5 s ¹
Rh	"	4 d ⁸	5 s ¹
Pd	"	4 d ¹⁰	5 s ⁰
Ag	"	4 d ¹⁰	5 s ¹
Cd	"	4 d ¹⁰	5 s ²

Tercera serie

Hf	[Xe]	5 d ²	6 s ²
Ta	"	5 d ³	6 s ²
W	"	5 d ⁴	6 s ²
Re	"	5 d ⁵	6 s ²
Os	"	5 d ⁶	6 s ²
Ir	"	5 d ⁷	6 s ²
Pt	"	5 d ⁹	6 s ¹
Au	"	5 d ¹⁰	6 s ¹
Ag	"	5 d ¹⁰	6 s ²

Todos estos elementos tienen un elevado punto de fusión y ebullición con todas las características de los metales típicos. Pueden formar aleaciones entre ellos mismos o con otros elementos metálicos, -- algunos son muy electropositivos, por lo que pueden ser atacados - por ácidos minerales simples.

Debido a sus capas incompletas pueden formar compuestos ---- paramagnéticos.

Algunos de los elementos de transición, presentan en sus orbitales d electrones, desapareados razón por la cual sus compuestos son coloridos.

Los compuestos de los metales de transición son marcadamente ---

coloridos en contraste a los compuestos de los elementos del bloque S y P que son en su mayoría blancos .

El color está asociado con la capacidad para promover un electrón de un nivel de energía a otro .

Al incidir las radiaciones electromagnéticas de un espectro continuo sobre una sustancia , tiene lugar la absorción más o menos intensa de ciertas radiaciones . Si éstas se encuentran en el campo visible la sustancia es colorida (presentando el color complementario correspondiente a las radiaciones absorbidas) .

En el caso de los elementos del bloque S y P la energía para promover un electrón de valencia de un orbital S y P al siguiente nivel energético vacío es mucho mayor que las radiaciones del espectro visible y por lo tanto de mayor energía en cuyo caso no apareciera color .

En el caso de los elementos de transición que poseen niveles d parcialmente llenos, y dada la diferencia de energías de estos orbitales d dentro de un campo ligando es posible efectuar la promoción de electrones entre estos orbitales d , lo cual corresponde a una pequeña diferencia de energía , la cual se puede detectar en la región del visible ⁽¹⁾ .

Un complejo en forma general resulta de la asociación entre un donador de electrones (base de LEWIS) y un aceptor de electrones (ácido de LEWIS) por lo tanto la unión de coordinación es de tipo--

donador , aceptor .

La capacidad para formar complejos alcanza su valor máximo en los elementos de transición ^(2) presentandose una mayor estabilidad en los complejos formados por cationes de los elementos de transición , probablemente a causa de la coincidencia de una serie de factores -- favorables que los hacen capaces de aceptar pares electrónicos tales como el tamaño pequeño del catión las cargas iónicas o nucleares -- elevadas , y las distribuciones electrónicas apropiadas .

Otros factores de tipo externo son : la temperatura, presión , -- concentración , y naturaleza de los grupos coordinados .

La química de los compuestos de coordinación ha tenido un desarrollo considerable en los últimos años la causa de esta expansión se debe a numerosos factores , uno de ellos radica en la importancia de estos - compuestos en catálisis homogénea , dado que permite realizar --- reacciones selectivas o estereoespecíficas , muchas de ellas son de gran interés industrial y científico ya que su estudio permite conocer algunos mecanismos de reacción en el campo de la catálisis enzimática dado que la mayoría de los centros activos de las enzimas intervienen complejos metálicos .

Se destaca que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles .

Puede suponerse que el catalizador forma con alguno de los reactivos un complejo, que altera la energía de activación de la transformación y facilita cambios de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal que pueda seguir funcionando, éste estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

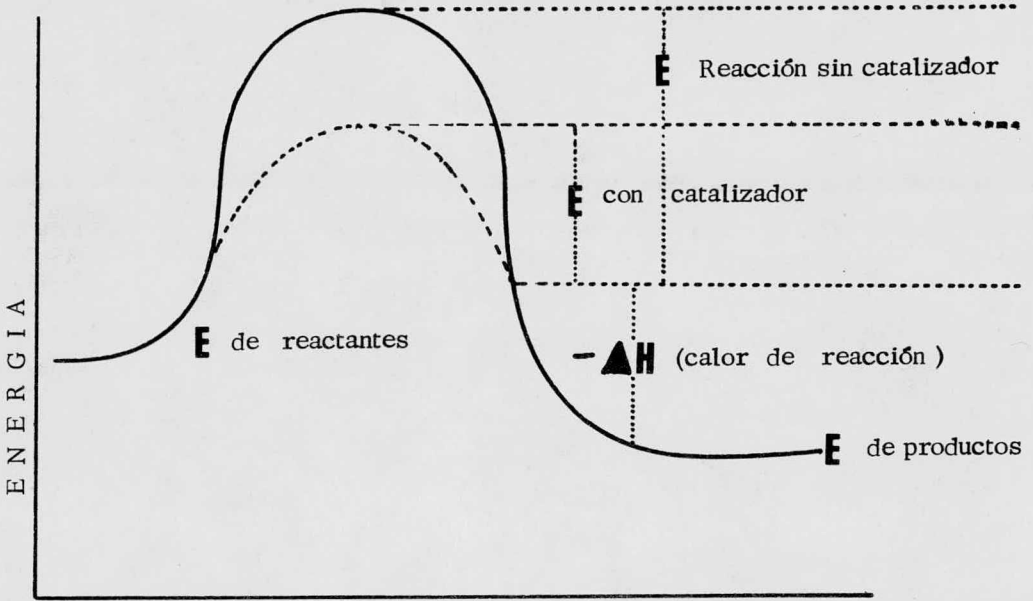
En términos de la teoría de estado de transición la acción principal del catalizador radica en la reducción de la barrera de energía potencial - que los reactivos deben sobrepasar para formar los productos⁽³⁾

Y permitir con esto una aproximación más rápida al equilibrio., aunque un catalizador no modifica las funciones termodinámicas de una reacción y por consiguiente no modificara la constante de -- equilibrio dado que si modifica la reacción directa, debe alterar - también la de sentido contrario⁽⁴⁾.

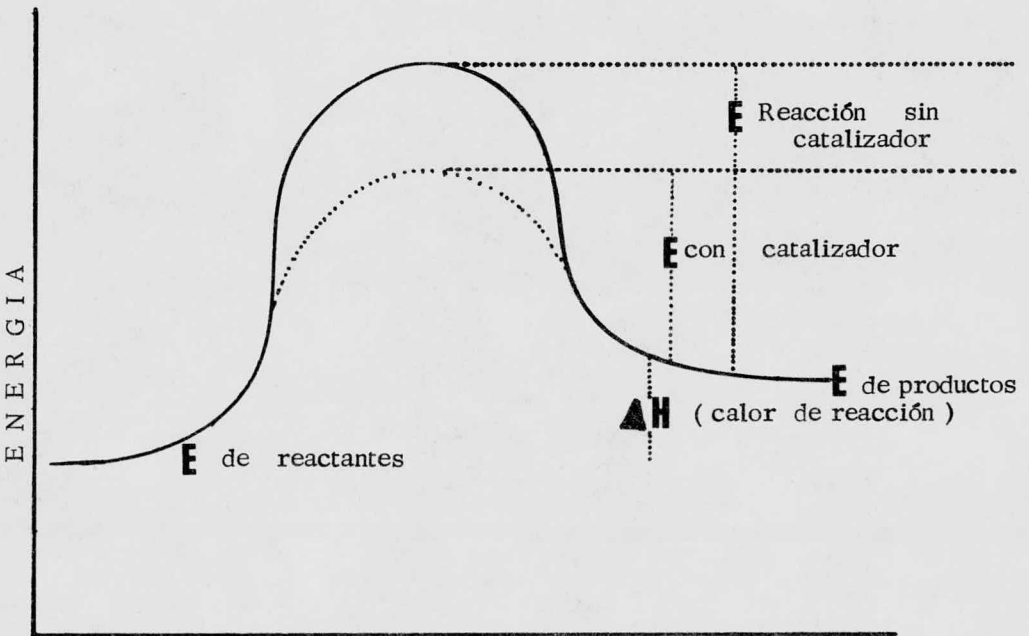
Además un catalizador debe poseer la propiedad de actuar sobre una molécula en particular cuando ésta, está en combinación con otras, por lo tanto la obtención de productos deseados sobre los demás, - radica en la buena selección del catalizador aunque puede decirse - que no hay una base de conocimientos lo suficientemente amplia para poder seleccionar con exactitud el catalizador más adecuado para - llevar a cabo una determinada reacción química, sin embargo se cuenta con teorías y correlaciones que pueden establecer en ciertos casos,

el tipo de catalizador que deben utilizarse en procesos que presentan características comunes .

A continuación en las siguientes gráficas se muestra la actuación del catalizador en lo que respecta a las velocidades de reacción para --- energías de activación en procesos exotérmicos y endotérmicos .



R. EXOTERMICA



R. ENDOTERMICA

Con la ayuda de estas gráficas se muestra que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de conversión; de éste hecho se deduce que:

a) Un catalizador no puede efectuar reacciones termodinámicamente no factibles.

b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico.

El calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada, es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes y productos así como de la temperatura y presión a la que se encuentre el sistema.

Tomando en cuenta lo anterior un catalizador será aquella entidad que cambie la velocidad de una reacción química tomando parte íntimamente en ella pero sin llegar a ser un producto.

LA CATALISIS HOMOGÉNEA SE HA DEFINIDO COMO AQUELLA EN QUE TODAS LAS SUSTANCIAS PARTICIPANTES INCLUIDO EL CATALIZADOR, SE PRESENTAN EN UNA FASE COMUN LA CUAL PUEDE SER GASEOSA O LÍQUIDA.

Cabe hacer notar que las reacciones catalíticas en fase homogénea líquida son las más numerosas y las de mayor importancia industrial.

Dentro de ellas pueden incluirse reacciones de diferente tipos por ejemplo :

Procesos oxido -reducción , adición de moléculas insaturadas , de hidrólisis , de sustitución , hidrogenación , isomerización etc .

Las reacciones catalíticas en fase homogénea parecen aventajar a los procesos catalíticos heterogéneos por su mayor simplicidad y por la facilidad con que pueden detectarse los compuestos intermedios .

Los compuestos con actividad catalítica son generalmente de bajo spin ó spin apareado debido a que la separación de las energías relativas de los orbitales d del metal (producida por el efecto de los ligandos) es grande .

Parece probable que , en ciertos casos , la actividad catalítica de éste tipo de compuestos , resida en la facilidad que poseen para efectuar cambios reversibles de número de coordinación y/o simetría . —

Generalmente la acción catalítica de estas reacciones se lleva acabo a través de compuestos de coordinación de metales cuya configuración d^8 y d^{10} .

Dentro de éste grupo la configuración d^8 parece ser la de mayor interés .

Así la configuración electrónica del metal, la solubilidad del metal, - el tipo de ligantes, y la posibilidades de variación de simetría y el número de coordinación pueden considerarse como factores ---- determinantes en este tipo de reacciones, dado que los iones metálicos no se encuentran libres en solución sino que se encuentran como --- especies solvatadas, en los cuales, la molécula del solvente actúa - como un ligando. Al colocar en solución un ion metálico o un -- complejo ya formado con el fin de que participe en una reacción, sera necesario que uno de los reactivos sea un ligando potencial del metal y actúe ya sea incrementando el número de ligandos unidos al metal o desplazando a alguno de ellos. Es necesario mencionar que la excitación de una molécula unida a un ion metálico, no la convertirá necesariamente en una especie activa a causa de la carga positiva -- presentada por el ion metálico, debido a que un ligando se encuentra a menudo activado frente a los ataques nucleofílicos, pero desactivado frente a los ataques electrofílicos.

Un ejemplo es el caso de una olefina acomplejada por un ion Ag^+ este se volverá menos activo para la hidrogenación catalizada por iones H^+ .

En numerosas ocasiones la tarea del ion metálico o del complejo -- utilizado como catalizador no es la de activar una molécula al -- acomplejarla sino más bien estabilizar los productos de reacción intermedarios muy reactivos (5).

Los complejos metálicos que ostentan propiedades catalíticas serán aquellos en que los ligandos son fácilmente reemplazables por la molécula del sustrato o aquellos que pueden fácilmente aceptar ligandos suplementarios .

Como ya se hizo notar, el grado de oxidación del ion metálico juega un papel importante en la estabilidad del complejo .

En algunos casos es factible el empleo de un cocatalizador el cual tiene como objetivo reducir al catalizador a una valencia inferior y formar un complejo en el que intervienen átomos de ambos elementos metálicos .

En la catálisis efectuada por metales de transición en fase homogénea es muy importante la labilidad por parte del ligando original a ser substituído por el sustrato . Lo que se traduce , como una cierta afinidad hacia el metal provocando con ésto un intercambio de ligandos, característica muy importante en reacciones catalíticas de tipo homogéneo estos ligantes son necesariamente iones ó moléculas que contienen un par no compartido de electrónes el cual puede usarse para formar uniones coordinadas con los iones metálicos (6)

Una manera de clasificar a los compuestos complejos es en base a la naturaleza de los ligandos y metales que los forman ,

Algunas características de ambos se presentan a continuación .

B A S E S

B L A N D A S

- a) donador poco electró-
negativo
- b) fácil de polarizar
- c) fácil de oxidar

D U R A S

- a) donador fuertemente
electronegativo
- b) poco polarizable
- c) difícil de oxidar

A C I D O S

D U R O S

- a) aceptor poco polarizable
- b) difícil de reducir

B L A N D O S

- a) aceptor muy polarizable
- b) fácil de reducir

Este enlace covalente coordinado puede estar determinado por ácidos y bases de Lewis duros y ácidos y bases de Lewis blandos .

El interés de esta clasificación proviene del hecho que los ácidos -- duros ó blandos se unen preferentemente a las bases duras o blandas respectivamente .

Lo cual permite hacer previsiones en relación a la estabilidad del - complejo .

Una base blanda cede fácilmente sus electrones , un ácido blando se - reduce sin dificultad porque acepta cómodamente los electrones. La

unión base blanda—ácido blando será por lo tanto preponderante---
mente covalente coordinado .

A la inversa , una base dura retiene fuertemente sus electrónes, un -
ácido duro es difícil de reducirse por lo tanto, la unión base dura—
ácido duro será primordialmente iónica. (7)

Un ligando de campo fuerte tiene orbitales π^* vacíos de baja energ
--fa y por lo tanto es fácil hacer pasar los electrónes de niveles ---
inferiores a los orbitales π^* ; un ligando de éste tipo será fácil de
polarizar y eventualmente de oxidar . Un ligando de campo fuerte pre -
senta características de base blanda . por lo contrario , un ligando -
de campo débil es un buen donador de electrónes π , sus niveles π^*
son de alta energía , es difícil de polarizar y oxidar por lo que se con-
--sidera como una base dura .

Teniendo en cuenta ésta consideración los ácido y bases duros y blan-
-dos posee las siguientes características.

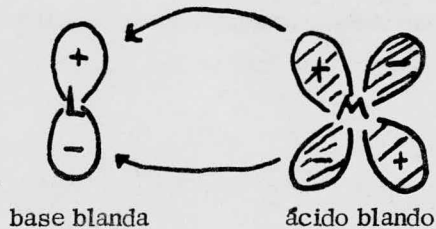
BASE DURA : DONADOR $\sigma \cdot \pi$

BASE BLANDA : ACEPTOR π

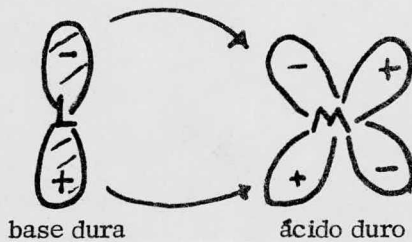
ACIDO DURO : POSEE ORBITALES VACIOS

ACIDO BLANDO: POSEE ORBITALES LLENOS

La unión ácido blando—base blanda dará lugar en general a una ---
retrocoordinación



Con una base y ácido duro, no habrá retrocoordinación



Es posible reconocer las diversas clases de ácidos y bases de acuerdo a sus características siguientes .

ACIDO DURO : ION PEQUEÑO CARGADO POSITIVAMENTE H^+

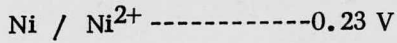
ACIDO BLANDO: ION VOLUMINOSO, POCO CARGADO(Ag^+ , metal -- en un estado de oxidación cero)

BASE BLANDA: MOLECULA RICA EN ELECTRONES (C_6H_6) o ION -- NEGATIVO GRANDE I^- .

BASE DURA : SIN ELECTRONES , ION NEGATIVO PEQUEÑO (OH^-)

Esto repercute en la estabilidad de los complejos de Ni^{2+} & Pd^{2+} en solución acuosa .

Estos cationes se consideran como ácidos blandos sus potenciales -- normales de los pares M / M^{2+} son los siguientes



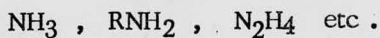
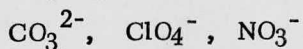
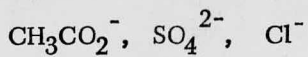
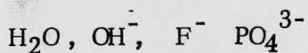
por lo tanto el orden de blandura sería el siguiente



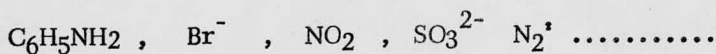
A continuación en la tabla II se muestran algunas bases duras y blandas así como también algunos ácidos duros y blandos .

T A B L A II

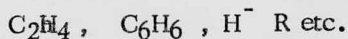
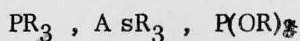
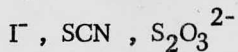
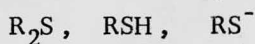
BASES DURAS



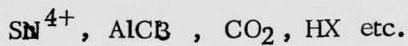
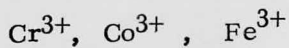
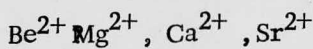
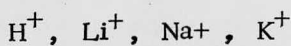
LIMITE :



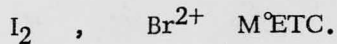
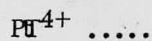
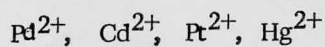
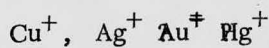
BASES BLANDAS



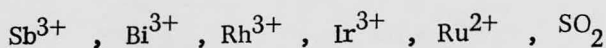
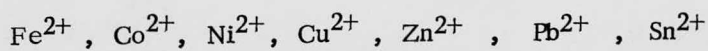
ACIDOS DUROS



ACIDOS BLANDOS



LIMITE:



L I G A N D O

El ligando utilizado es un derivado fosfórico (trifenilfosfina), de --- acuerdo a la clasificación de bases duras y blandas, éste compuesto presenta características de base blanda.

En el caso de las fosfinas substituidas, se ha encontrado que la -- basicidad se incremente conforme aumenta el grado de substitución de las mismas (10) ; así como también el tamaño de los grupos substituyentes influye en esta basicidad.

La actuación de éste ligando es de tipo nucleofílico (11) .

A continuación se mencionan algunos metodos generales de preparaci-
ción.

a) Metodo de GRIGNARD (12)

b) A PARTIR de fósforo y haluro

c)

1°) Tratando las sales de fosfónio con sodio metálico

2°) Tratando las sales de fosfónio con álcali

3°) Por descomposición térmica de estas sales

4°) Por reducci3n electrolítica de estas sales

d) Tratando los óxidos de fosfinas terciarias con hidruro de litio
y aluminio (13)

En general las fosfinas presentan bajos puntos de fusión y ebullición, olor desagradable, son muy tóxicas, difícilmente solubles en agua, solubles en disolventes orgánicos en todas las proporciones, y -- presentan un carácter completamente distinto al de las aminas, puesto que el par de electrónes del fósforo presenta una gran tendencia a la saturación con oxígeno u otras especies negativas .

Por ésta razón en la mayoría de las reacciones de estos compuestos se forman productos de oxidación de fósforo pentavalentes, debido a la facilidad de cambiar de estado de oxidación .

Algunas propiedades de la trifenilfosfina de tipo físico se enuncian a continuación :

Presenta olor característico, su oxidación no es muy rápida con la luz, se hidrata fácilmente al contacto con el aire, presentan un punto de fusión de 79-81° C, su peso molecular es de 262.29, son solubles en cloroformo, benceno, y etanol caliente .

El espectro de infrarrojo de la trifenilfosfina presenta las siguientes bandas : PAG. (49)

Dos bandas típicas de la trifenilfosfina ($\text{C}=\text{C}$) localizadas en 1475—1500 cm^{-1} .

EN 450—550 cm^{-1} correspondiente a la unión fósforo carbono .

HIDROGENACION

Se sabe que muchos complejos de metales de transición activan al hidrógeno molecular en solución ; no obstante hay pocos capaces de catalizar la hidrogenación de moléculas orgánicas no saturadas y en particular con enlaces olefínicos no conjugados .

Se observa que en todos estos sistemas el complejo del metal de transición reacciona con el hidrógeno molecular formando un nuevo complejo intermedio , que contiene por lo menos un enlace metal—hidrógeno , éste complejo intermediario debe ser capaz de activar también a la olefina , de tal modo que el grupo hidruro puede pasar a la olefina por medio de una reacción de inserción .

La reacción de la especie metal de transición —alquilo ó arilo — así formada con hidrógeno molecular u otro complejo de tipo hidruro dará el producto reducido , regenerando el catalizador, debe mencionarse que las olefinas son más fáciles de reducir que las triples ligaduras y la velocidad de reducción disminuye cuando se aumenta el impedimento estérico en los alrededores del enlace no saturado . (14, 15)

El cocatalizador empleado tiene las siguientes funciones :

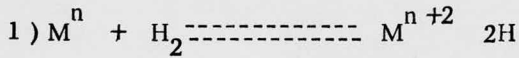
Activación del complejo , y proporcionar hidrógeno naciente .

La principal característica en la hidrogenación catalítica es la activación del hidrógeno donde ya se ha logrado distinguir tres tipos de

activación del hidrógeno

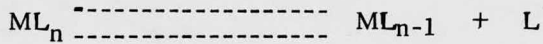
dos homolíticas (1,y 2)

una heterolítica (3)



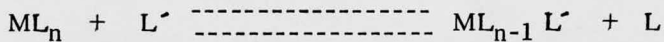
Después de ésta activación del hidrógeno las reacciones elementales principales de la catálisis homogénea son las siguientes .

1 °) PERDIDA DE LIGANDO



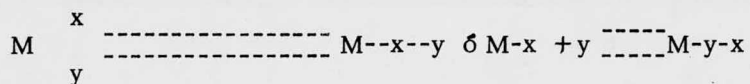
* Éste tipo de reacción es fundamental

2 °) INTERCAMBIO DE LIGANDOS



* Éste tipo de reacción también es fundamental

3 °) INSERCIÓN



4 °) OXIDACIÓN REDUCCIÓN

Éstas reacciones constituyen a menudo etapas importantes de --- ciclos catalíticos , los buenos catalizadores son a menudo complejos de metales que poseen numerosos grados de oxidación y que pasan fácilmente de un ion a otro .

5 °) ADICIÓN OXIDANTE

consiste en la adición de un coordinante , y la reducción simultánea por el ion metálico central .

Velocidad de reacción catalítica

La velocidad de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química .

La velocidad de una reacción depende de la presión , temperatura , y concentración de las sustancias participantes en ella .

La participación de un catalizador puede aumentar la velocidad notablemente. Con el análisis de la velocidad de una reacción y de su dependencia respecto a las variables enunciadas , se puede concluir mucho acerca de las etapas por la que los reactantes se convierten en productos .

En el trayecto de una reacción química las concentraciones de las especies presentes varían con el tiempo , modificando así las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo .

La propiedad elegida debe permitir su fácil medición , además debe cambiar lo necesario en el curso de la reacción para que se obtenga una clasificación exacta entre las diversas composiciones del sistema a medida que pasa el tiempo .

La propiedad elegida depende de cada reacción , afortunadamente los métodos para seguir una reacción química con el tiempo es amplia.

Algunos de ellos son : variación en el P_H , presión , del índice de refracción , variación en la densidad óptica , de la conductividad -- térmica , del volumen , resistencia eléctrica , titulaciones , etc.

El estudio de la velocidad de reacción catalítica así como los factores que influyen sobre ella , es un tema de gran interés y enorme amplitud tanto desde el punto de vista fundamental como bajo un aspecto de apl ---icación industrial .

En una reacción sencilla el modelo cinético caracterizará únicamente la actividad del catalizador cuando la reacción principal coexiste con otras , el modelo debe describir no sólo la actividad sino la selecti-- vidad del catalizador .

EL estudio de la velocidad de una reacción o la hipótesis de un modelo cinético se efectuará atendiendo principalmente a los siguientes -- objetivos.

- a) Determinar la influencia de variables de operación para la dinámica de la reacción .
- b) Aunar en el conocimiento del mecanismo de reacción .
- c) Llegar a una expresión de tipo matemático que determine la -- cinética de la reacción , con el fin de permitir el desarrollo de una e --cuación de diseño del reactor donde el proceso químico podría lle- varse acabo industrialmente .

Cuando el modelo cinético no tiene una base teórica , hay que tener - en cuenta los intervalos de variables donde se ha determinado con el-

objeto de determinar las limitaciones de la ecuación empírica ----
correspondiente.

La velocidad de la reacción se expresa como moles de una sustancia
producida ó consumida por unidad de tiempo y unidad de volumen , -
de la mezcla reaccionante(que naturalmente lleva el catalizador --
incorporado) .

Si dn representa las moles de un producto obtenido en el tiempo dt
y v_r es la velocidad de reacción

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

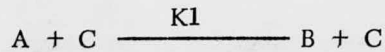
donde V es el volumen del sistema de reacción, en ocasiones donde el
volumen permanece constante durante la reacción y especialmente en
reactores discontinuos se emplearan las correspondientes concentr-
aciones.

$$d_c = \frac{dn}{V}$$

y por tanto la velocidad será agual a la variación de la concentración
con el tiempo de reacción .

$$v_r = \frac{d_c}{dt}$$

El caso más simple es cuando un reactante A se trasforma, de for-
--ma irreversible en B en presencia de un catalizador



La velocidad de desaparición de A viene dada por la expresión

$$-V_A = - \frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A C_C$$

Si se integra ésta ecuación teniendo en cuenta que la concentración del catalizador debe permanecer invariable se tiene .

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = K_1 C_C T$$

donde ; C_{A_0} = concentración inicial

C_A = concentración a un tiempo t

T = tiempo de reacción

(8,9)

con estos antecedentes como apoyo se pretende llegar al siguiente :

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como finalidad comparar las propiedades catalíticas de dos complejos fosfinicos de paladio, y níquel .

Con éste fin se efectuó la síntesis de estos complejos y se estudiaron sus propiedades como catalizadores , en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno , así como , su recuperación del medio reaccionante.

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

(I I I)

La parte experimental consta esencialmente de la síntesis del complejo, cis -dicloro-bis trifenilfosfin de paladio(II) ⁽¹⁶⁾ y dicloro bis-trifenilfosfin de níquel(II) ⁽¹⁷⁾ RESULTANDO el de paladio ser el --- complejo que tuvo un mejor rendimiento en cuanto a conversión de la olefina, ésta conversión consiste en la saturación con hidrógeno del ciclohexeno, la otra parte consistió en determinar su actividad cata --- ltica .

Para la obtención del complejo de paladio se preparó previamente un complejo intermediario, éste es el tetra cloro paladato II de potasio de la manera siguiente.

Se hicieron reaccionar (0.0020 moles) equivalentes a 0.14911 g de KCl con (0.001 moles) 0.17734 g de cloruro de paladio en un matr az de bola de 50 ml con 25 ml de agua destilada.

La reacción se efectuó con agitación, y se dejó por un espacio de -- 14-16 horas, el producto obtenido después de éste tiempo de reacción, se obtiene una solución café rojiza la cual se calentó a ebullición por espacio de 5-10 minutos, al cabo de éste tiempo ésta solución es -- enfriada en hielo durante 30 minutos .

La reacción que se presenta en la formación de éste complejo es la siguiente :



Se disolvieron 0.3264 g (0.001 moles) de K_2PdCl_4 en 4.08 ml de a-- gua destilada, posteriormente ésta solución de tetracloropaladato(II)

de potasio fue adicionada a 0.488 g de trifenilfosfina disuelta previamente en 5 ml de etanol caliente .

La adición del tetracloro paladato (II) de potasio a la solución etanólica de trifenilfosfina fue gota a gota y con agitación constante , el matraz se colocó en un baño maría a 75-80 °C , una vez terminada la adición la mezcla se agitó a 60 °C por espacio de dos horas , después de los cuales se obtuvieron unos cristales amarillos , los cuales fueron -- filtrados y lavados sucesivamente con agua caliente, etanol caliente , y eter; los cristales fueron purificados recristalizados de cloroformo --heptano, para una mayor pureza del producto es aconsejable realizar ésta operación por lo menos tres veces .

Los cristales del cis-dicloro-bis trifenilfosfina de paladio (II) presentaron un punto de fusión de 251 °C .

El espectro infrarrojo del complejo cis- dicloro -bis trifenilfosfina de paladio II presenta las siguientes bandas : Una banda arriba de 3040-3000 cm^{-1} correspondiente a la vibración longitudinal carbono --hidrógeno aromático; una banda prolongada en 1445-1430 cm^{-1} -- representando junto con otra localizada en 1500-1475 cm^{-1} siendo -- estas dos bandas típicas de la trifenilfosfina representando la unión -- fósforo-carbono . Otra banda característica es la localizada en la -- región de 510-495 cm^{-1} correspondiente ala unión paladio-fósforo -- y por último una banda corta localizada a 350 cm^{-1} correspondiente a la unión cloro- paladio . (18, 19, 20)

Y cuyo espectro se muestra en la página (50) .

Como primer intento para la hidrogenación de la olefina se produjo -- hidrógeno in situ por medio de la reacción del ácido acético y --- borhidruro de sodio y burbujeando el hidrógeno producido por medio de un tubo al matraz de reacción conteniendo el sustrato , el catalizador y utilizando como disolvente acetona y como medio de reacción hexano. El porcentaje de hidrogenación fué inferior al 1.5 % . Debido a ésta conversión tan pequeña se decidió utilizar una presión un poco mayor y así como también eliminar el disolvente y el medio de reacción --- (acetona, hexano) .

Para alcanza estas presiones un poco mayores se utilizó un ---- hidrogenador , el cual se muestra en la página (32) . Los resultados obtenidos por éste sistema fueron excelentes , el procedimiento fué como sigue :

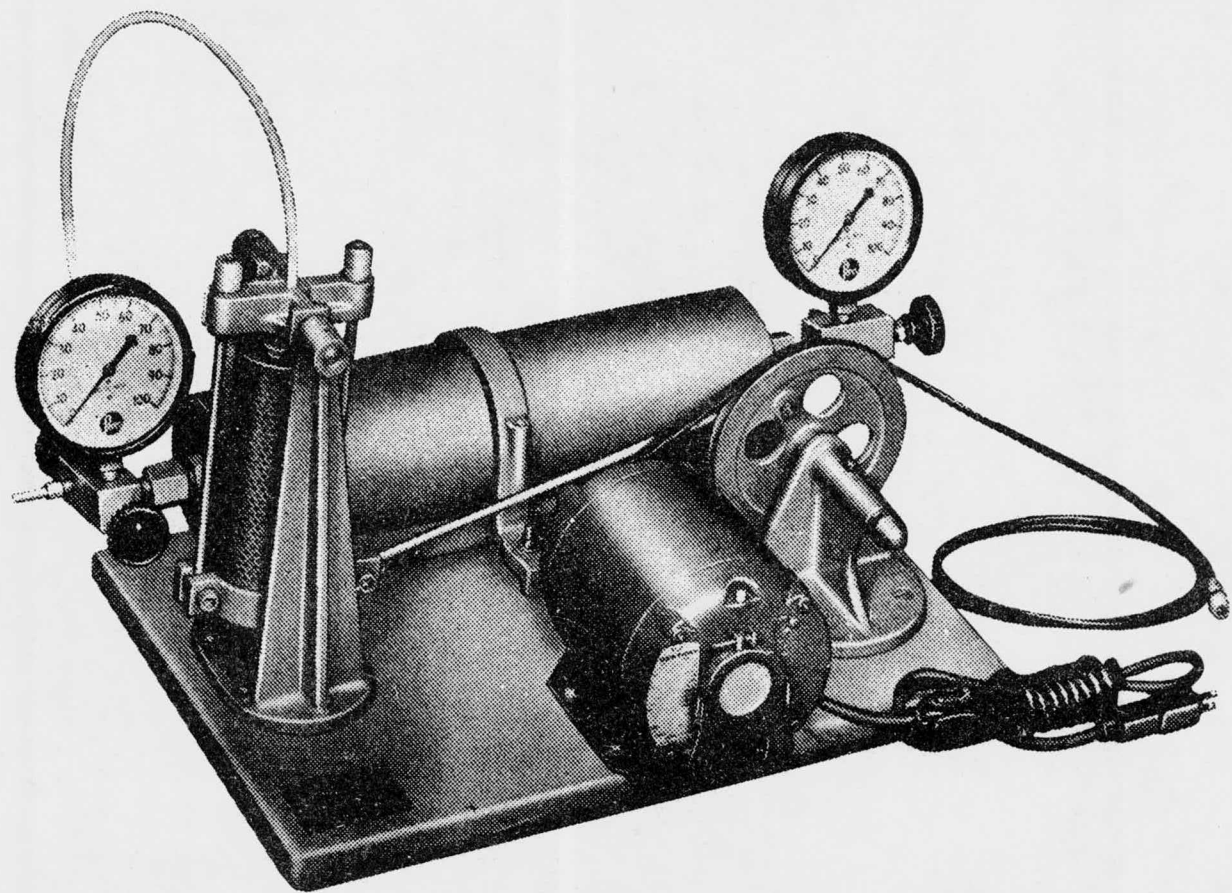
En el frasco hidrogenador se introdujeron, las siguientes sustancias.

1 g de catalizador (Cis-dicloro-bis trifenilfosfina de paladio (II))

0.3 g de cocatalizador NaBH_4

13 ml. de sustrato

obteniendose una conversión máxima de 48.6 %



Estudio cinético

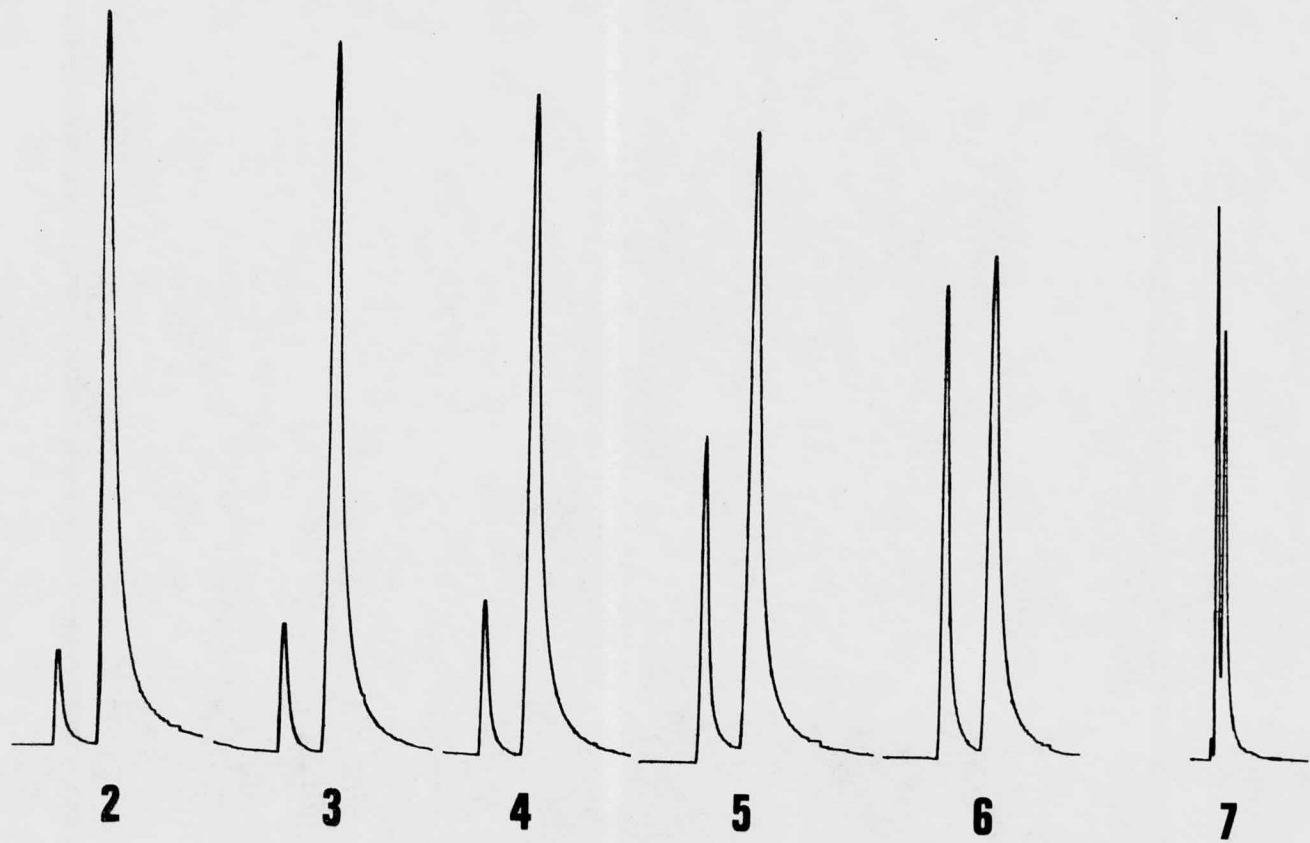
Como resultado del alto porcentaje de conversión obtenido se decidió determinar su cinética.

Para ésto se utilizaron las mismas condiciones del experimento, se introdujo hidrogeno a una presión de 53 libras/pulgada² y se analizaron las conversiones por cromatografía de gases (los picos de cada muestra, así como para el máximo de hidrogenación se muestran en la figura (2) para diferentes tiempos).

Las áreas de los picos fueron determinadas por el método de triangulación, (21, 22) las cuales representan el porcentaje de conversión del sustrato a ciclohexano.

Tiempo (horas)	Consumo en libras de hidrógeno
3	3 1/2 libras
6	4 1/2 "
9	5 1/2 "
12	8 1/2 "
24	12 1/2 "
33	18 1/2 "
87.9	21 1/2 "

Estas áreas se muestran en la página (34) .



EL valor obtenido para la constante de velocidad fué $K=3.5151 \times 10^{-6}$
 $\frac{-1}{\text{seg}}$.

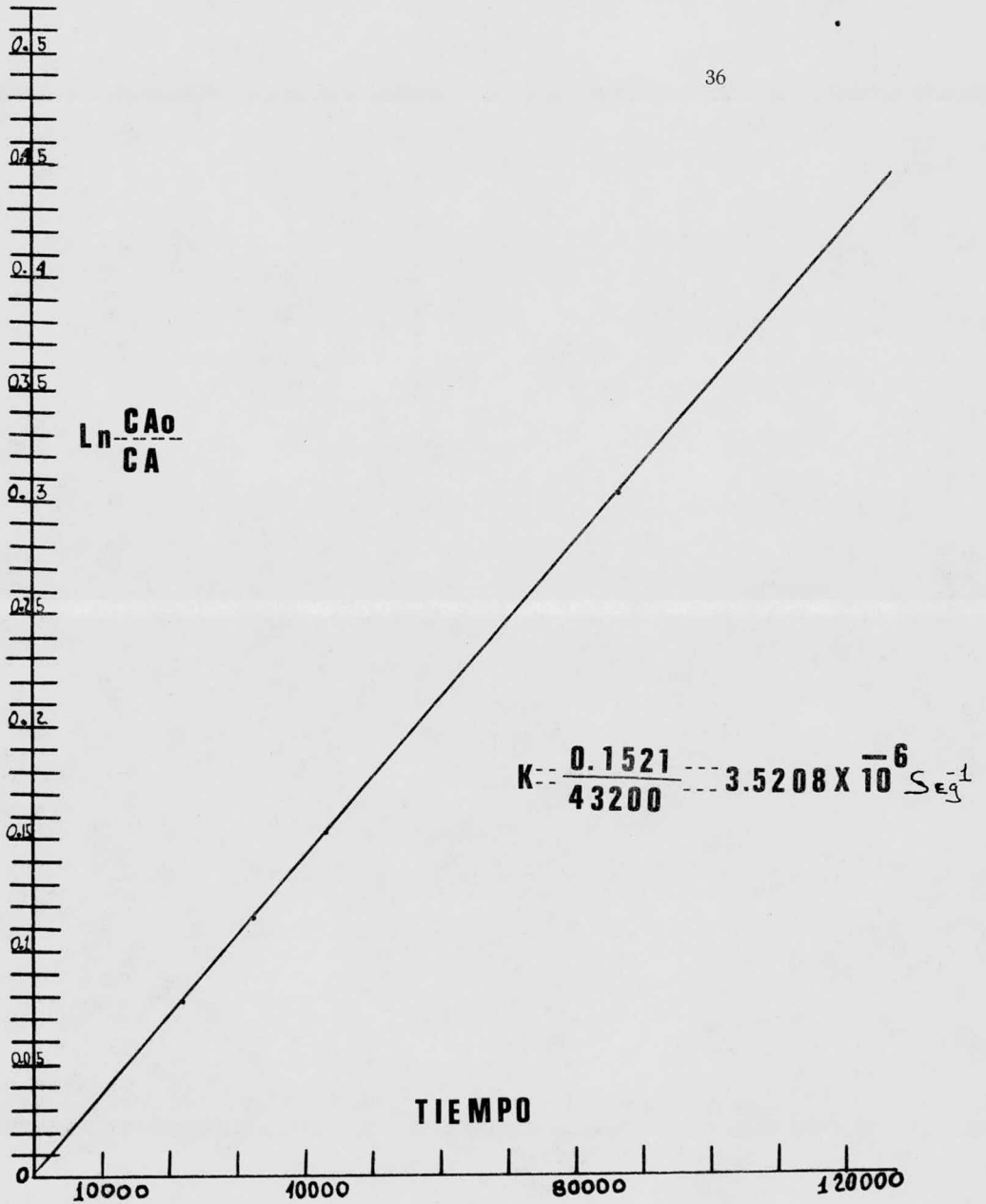
Al graficar el $\ln \frac{Ca_0}{Ca}$ Vs T , se obtiene una línea recta que --
 pasa por el origen característica por lo tanto de una reacción de ---
 primer orden y cuya pendiente es $K = 3.5108 \times 10^{-6} \frac{-1}{\text{seg}}$, como lo --
 muestra la gráfica de la página (36 .)

Los valores de la cinética, el orden de reacción, así como la const-
 ante de velocidad fueron sacados con los datos de las muestras .

MUESTRA	% DE CONVERSION	% SIN CONVERTIR
2	7.5219	92.4780
3	12.5646	87.4353
4	14.1126	85.8873
5	26.1594	73.8405
6	40.0393	59.9606

La muestra 7 representa el máximo de hidrogenación

7	48.6003	51.3900
---	---------	---------



Se estudio la recuperación del catalizador efectuandose de la manera siguiente.

Al término de la reacción efectuada en el hidrogenador, el aspecto del catalizador es el de un polvo de color café tabaco, éste residuo es disuelto en cloroformo, filtrado en caliente y precipitado en n-heptano.

Esta operación se realizó de ocho a diez veces y en cada una de ellas se separó el catalizador regenerado, lograndose recuperar cerca de 0.70 g equivalente a un 70 %.

El restante 0.30 g es el catalizador descompuesto, éste tiene un aspecto de color café negrusco. A unos granulos de estos se les realizo un análisis térmico diferencial, el cual muestra un cambio de fase a los 145-148° C el cual se muestra en la pagina (52).

Así también se tomo de éstas muestras un espectro infrarrojo, en el cual se observa una variación en las bandas principalmente en lo que respecta a la disminución de las intensidades de éstas, como se muestra en su espectro en la pagina (51).

Disminución de la intensidad de la banda localizada en 3040-3000 cm^{-1}

Disminución de la intensidad de la banda localizada en 1500-1430 cm^{-1}

Disminución de la intensidad de la banda localizada en 510-495 cm^{-1}

Lo cual podrfia indicar que en ésta muestra un ligando fosfínico no fue regenerado.

A éste producto se le trato con ácido clorhídrico para tratar de --- recuperar el cloruro de paladio , el cual se utilizaría para la síntesis --- del complejo, obteniéndose de éste tratamiento con ácido, un subproducto -- blanco , al cual se le realizó un análisis termico diferencial mostrando un - primer cambio de fase a los 169°C , presentando además otros tres cambios de fase a los 516°C , 651°C , 805°C .

Al catalizador recuperado cis-dicloro-bis trifenilfosfina de paladio (II) a este se le realizó un estudio de absorción atómica para poder determinar la cantidad de cocatalizador presente en el catalizador como impureza.

Esta impureza fué determinada como $\%$ DE sodio .

Para poder determinar el porcentaje de sodio presente como impureza por análisis de absorción atómica , se preparó una curva estandar , por -- medio de la cual por interpolación se determinó la concentración de la impureza .

El estandar fué de sodio y se formuló de la siguiente manera ;

P.P.M de Na		P.P.M de Li
0.5	+	1000
1.0	+	1000
1.52	+	1000
2.0	+	1000

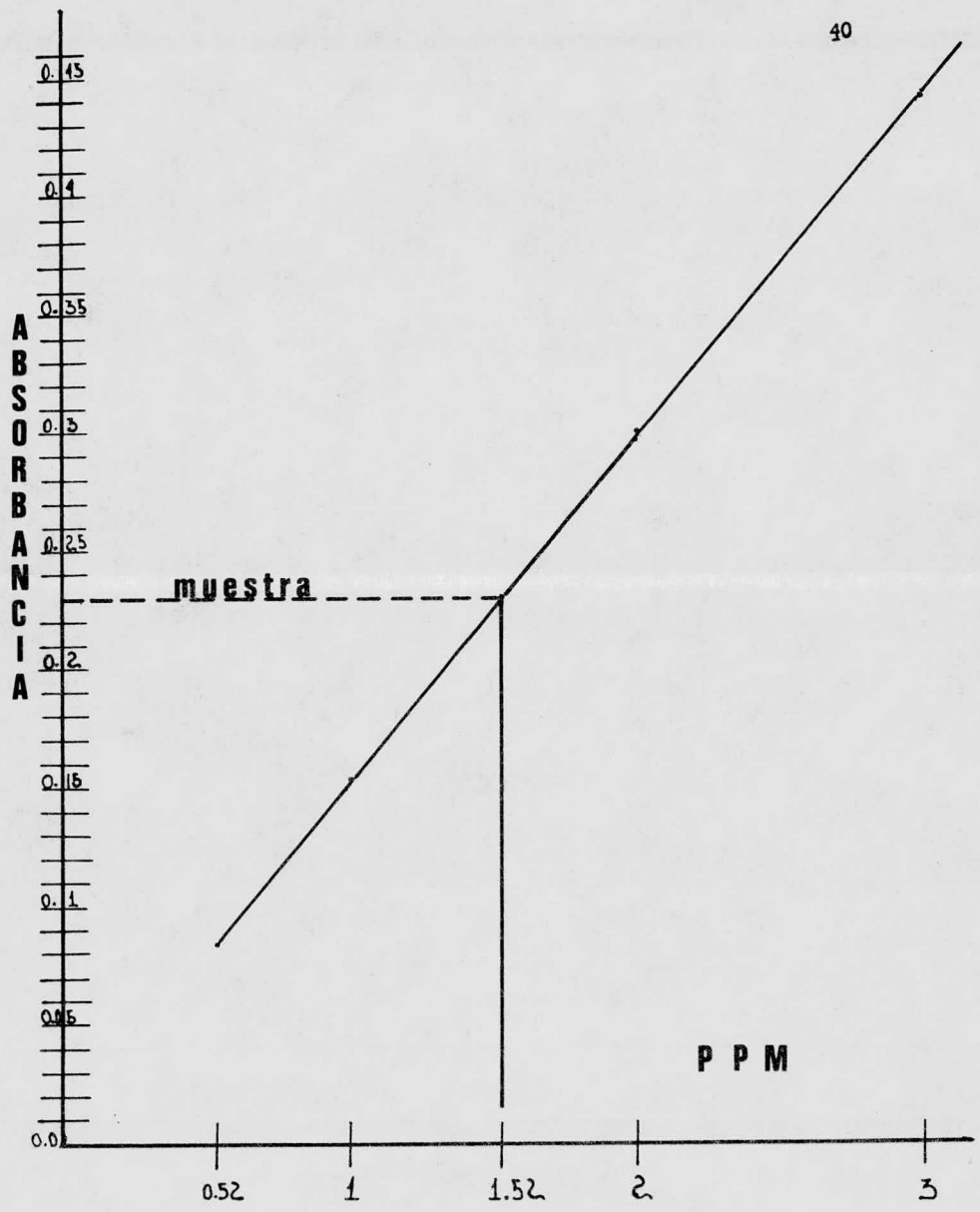
Las lecturas fueron hechas a 589.6 cm^{-1}

La lectura de la muestra dio 0.23 de absorbancia lo que por interpolación corresponde a una concentración 1.52 P.P.M DE sodio .

El porcentaje encontrado como sodio en el catalizador fué de 0.76 %

La gráfica del estandar se muestra en la página (40) .

40



Se efectuaron pruebas con el fin de determinar el poder hidrogenante del cocatalizador solo , obteniendose un máximo de hidrogenación de 1.8526 % en un tiempo de 72 horas y un consumo total de 2.5 libras . Por otro lado se realizó la hidrogenación del mismo sustrato pero en ésta ocasión utilizando el catalizador solo cis-dicloro bis trifenilfosfin de paladio (II) , el consumo máximo fue de 5 libras de hidrógeno para dar un porcentaje de conversión de 2.4281 % .

Los máximos en actividad catalítica en cada sistema se resumen a --- continuación en la siguiente tabla .

SISTEMA	ml de sustrato	consumo de Hidrógeno	porcentaje de conversión	porcentaje sin convertir	cantidad
Catalizador + Cocatalizador	13	21.5 Lb	48.6003	51.3997	1 g 0.3 g
COCatalizador	13	2.5 "	1.8526	98.1474	0.3 g
CAtalizador	13	5.0 "	2.4281	97.5719	1.0 g

PREPARACION DEL DICLORO-BIS-TRIFENILFOSFIN DE NIQUEL (II)

Se utilizo cloruro de níquel anhidro con el fin de obtener un mejor -----rendimiento en la sustitución .

Se coloca en un matraz de tres bocas , el cual se purga con nitrógeno y calor, utilizando THF como solvente (previamente destilado y seco) y una cantidad equimolecular de hidruro de litio y aluminio. El sistema se deja a reflujo bajo corriente de nitrógeno , agitando continuamente ; una vez disuelto el cloruro de níquel , se adiciona trifenilfosfina (en exceso) previamente disuelta en THF ; al termino de la adición de la fosfina, se calienta el matraz a 40°C, quedando el sistema a reflujo con agitación y bajo corriente de nitrógeno durante 24 horas .

Se obtiene una solución de bicloro-bis-trifenilfosfin níquel (II) de ---color azul intenso ; la fosfina en exceso precipita , por lo que se filtra - la solución bajo atmósfera de nitrógeno y se concentra en rotovapor o al alto vacio .

CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO DE GASES

COLUMNA	
LARGO	12 PIES
DIAMETRO	1/8 DE PULGADA
FASE LIQUIDA	CARBOWAX 1540
PORCIENTO EN PESO	20 %
SOPORTE CHROMOSORB. W-ANDMCS	
MALLA	80/100
VELOCIDAD DE FLUJO DEL N ₂	20 ml/min
VELOCIDAD DE LA CARTA	12 PULGADAS/HORA
CANTIDAD DE MUESTRA INYECTADA	1 MICRO-LITRO
DETECTOR	IONIZACION DE FLAMA
RANGO	X 1 K
ATENUACION	X 120
VELOCIDAD DE FLUJO.	H ₂ 1.5 AIRE 3.5 ml/min
TEMPERATURA	°C DEL DETECTOR 100
TEMPERATURA	°C DE LA INYECCION 50
TEMPERATURA DE LA COLUMNA	°C 40
CONCENTRACION VARIABLE	

R E S U L T A D O S

(IV)

R E S U L T A D O S

(IV)

Para la hidrogenación del ciclohexeno por parte del dicloro-bis trifenil

fosfina de níquel (II) se tienen los siguientes datos .

SISTEMA I	ml sustrato	cantidad de catalizador	cantidad de cocatalizador	porcentaje de conversión	porcentaje sin convertir
$\text{Cl}_2 \left[\text{Ni} (\text{P}\phi_3)_2 \right]$	5.9	0.653g	—————	25	75
$\text{Cl}_2 \left[\text{Ni} (\text{P}\phi_3)_2 \right] + \text{NaBH}_4$	5.9	0.653g	0.083g	30	70
En ningún caso es posible la recuperación de éste catalizador					
SISTEMA II	ml de sustrato	cantidad de catalizador	cantidad de cocatalizador	porcentaje de conversión	porcentaje sin convertir
$\text{Cl}_2 \left[\text{Pd} (\text{P}\phi_3)_2 \right]$	13	1 g	—————	2.4281	97.57
$\text{Cl}_2 \left[\text{Pd} (\text{P}\phi_3)_2 \right] + \text{NaBH}_4$	13	1 g	0.3 g	48.6	51.39
Cocatalizador	13	—————	0.3 g	1.85	98.14
El máximo de recuperación de éste catalizador fue del 70%					

La experimentación se llevó a cabo con dos complejos de (Ni , Pd) utilizando ambos, ligandos fosfínicos .

La determinación de las actividades catalíticas de estos complejos -- muestran que el complejo cis-dicloro-bis trifenilfosfin de paladio (II) es él que presentó un porcentaje mayor en la hidrogenación de la --- olefina utilizada (ciclo hexeno) con un porcentaje de conversión de -- 48.6 % . Esta conversión es mayor a la reportada en la literatura .

En lo que respecta a la recuperación , de los catalizadores , solo fue posible en él caso del complejo de paladio recuperandose en un 70 %; está operación comprendió varios pasos y presentó el inconveniente de ser lenta ; en el caso del níquel no se recupero él catalizador .

Lo que respecta al probable mecanismo de reacción es que como primer paso, se presente el rompimiento de la molécula de hidrógeno por él . catalizador para formar un intermediario , o sea un hidruro complejo del metal , está ruptura de la molécula de hidrógeno se puede presentar de las siguientes formas :

a) Homolítico b) Heterolítico c) inserción

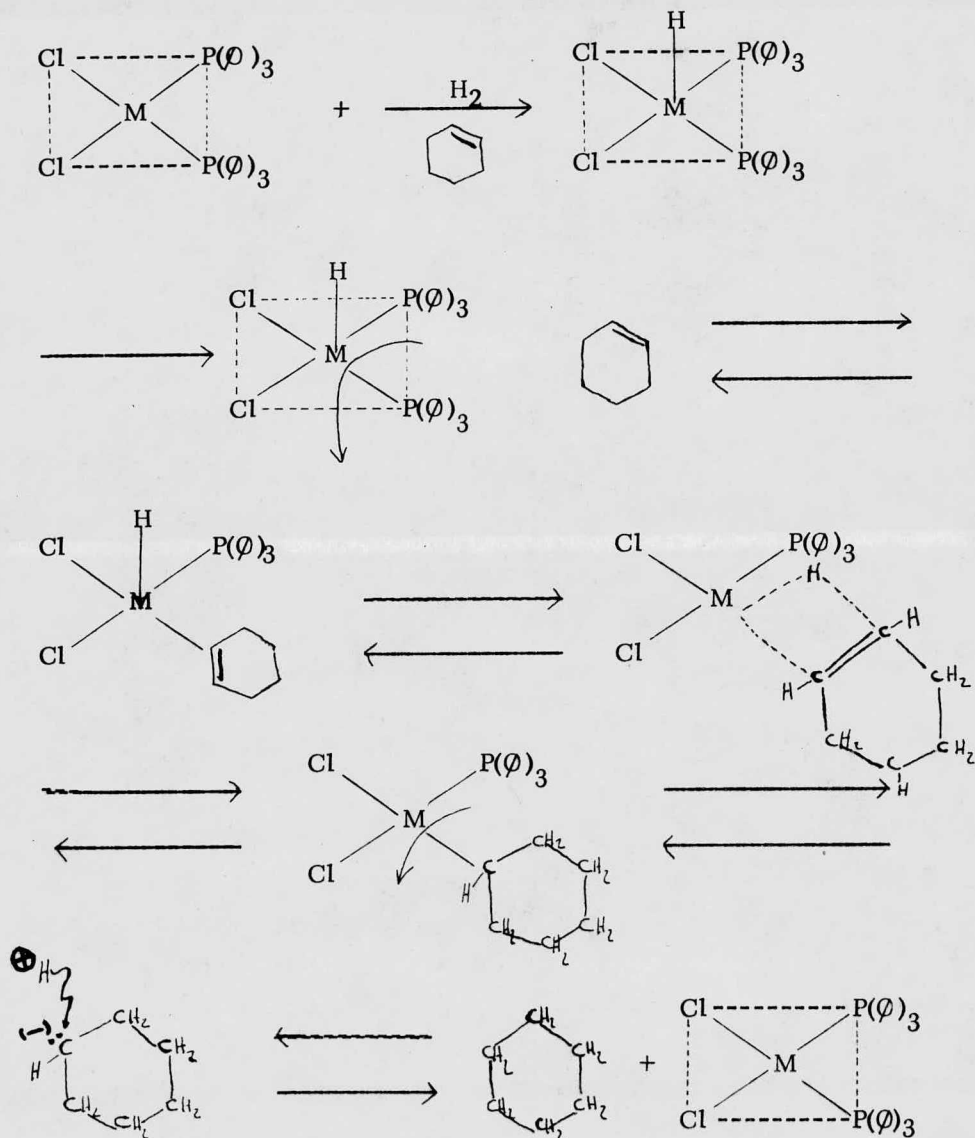
Se puede afirmar que el rompimiento de la molécula de hidrógeno por parte de estos complejos es de tipo homolítico debido a que al formarse él correspondiente hidruro se halla presentado un cambio en él estado de oxidación sufrido por el metal de transición .

Esta capacidad catalítica es presentada debido a una adición oxidativa

por parte del hidrógeno al correspondiente metal de transición la cual consiste en la adición de un coordinante (hidrógeno) y la reducción -- simultánea por parte del átomo central, en este nuevo estado se van a presentar cambios electrónicos lo que permite activar a una molécula de sustrato, además de que se va a presentar una sustitución de una molécula de trifenilfosfina debido a la labilidad existente entre el ---- sustrato y la trifenilfosfina con lo cual el metal central va a coordinar una molécula insaturada. Una vez realizada esta coordinación del nuevo ligando se va a establecer una especie de puente entre el hidruro formado previamente y la nueva molécula coordinada insaturada en especial con el doble enlace de esta molécula, el puente queda formado por el átomo central, el hidrógeno y la molécula del sustrato .

Este estado es un estado intermediario, el cual dará como resultado la correspondiente especie reducida .

EL PROBABLE MECANISMO ES EL SIGUIENTE



DONDE M = Pd ó Ni

* para el caso del Pd

CONCLUSIONES

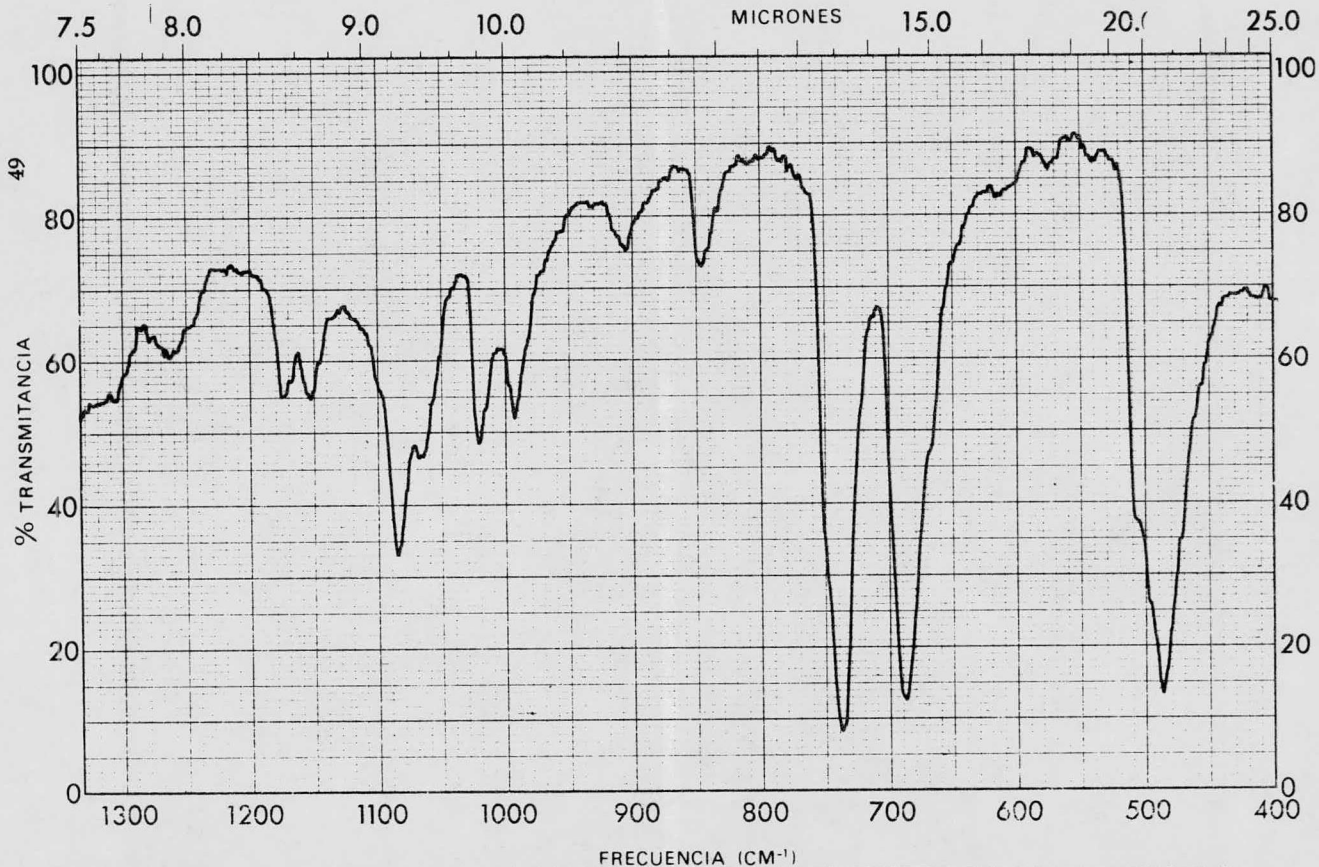
(V)

DE LOS DOS COMPLEJOS FOSFINICOS ESTUDIADOS EL DE MAYOR PORCENTAJE EN HIDROGENACION DEL SUSTRATO CICLO HEXENO FUE EL CIS-DICLORO-BIS TRIFENILFOSFINA DE PALADIO (II) CON UN PORCENTAJE DE CONVERSION DE 48.6 % , ESTO PUEDE SER DEBIDO A LOS SIGUIENTES PARAMETROS :

- 1) LA FUERZA DE LA UNION FOSFORO--METAL
- 2) LA RETROCOORDINACION DEL ATOMO CENTRAL
- 3) LOS EFECTOS ESTEREOESPECIFICOS
- 4) LOS CAMBIOS ELECTRONICOS EN EL ATOMO DE FOSFORO Y EL METAL DE TRANSICION .

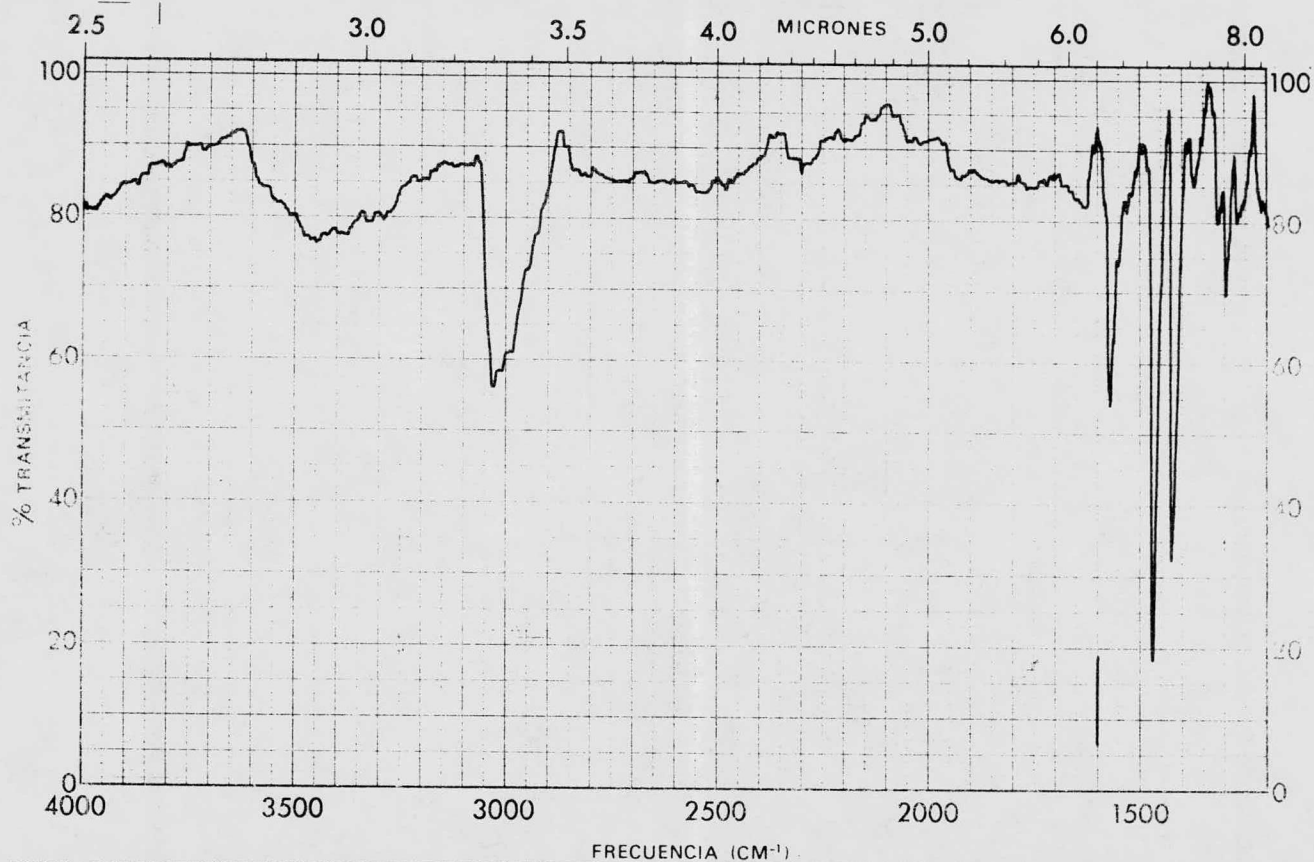
LAS REACCIONES SE EFECTUARON A TEMPERATURA Y PRESIONES BAJAS .

OTRO ASPECTO FAVORABLE ES QUE NO SE OBTUVIERON SUBPRODUCTOS EN LAS REACCIONES CATALIZADAS POR ESTOS COMPLEJOS , Y FINALMENTE LA RECUPERACION DEL COMPLEJO DE PALADIO FUE MUY BUENA (70 %)



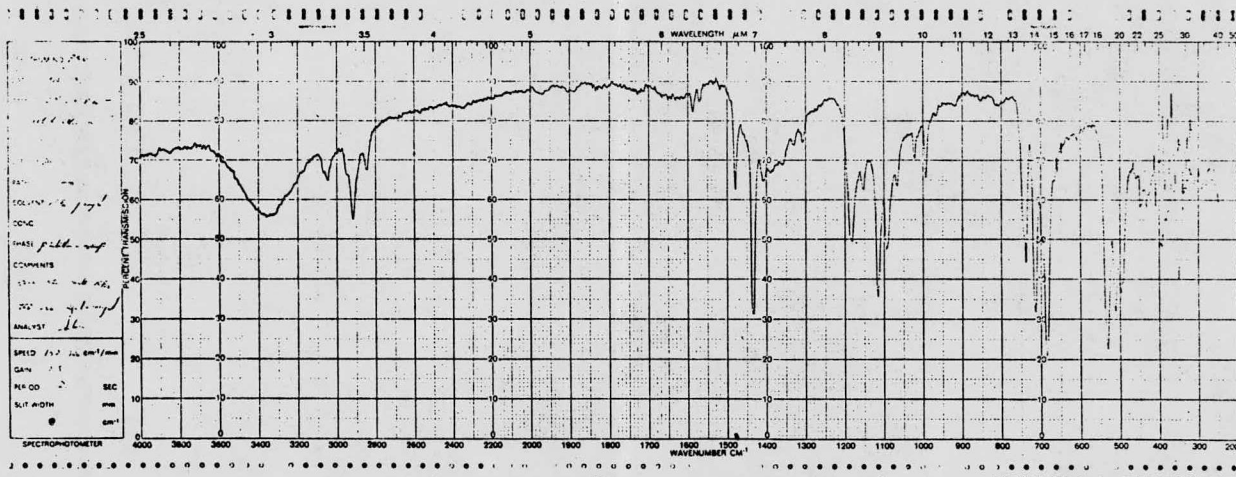
SE
50

MUESTRA <u>PQ3</u>	CURVA NO. <u>28110</u>	VEL. DE BARRIDO <u>R</u>	OPERADOR <u>M...</u>
ORIGEN _____	CONC. _____	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>11-21-77</u>
SOLVENTE <u>KIOL</u>	ESPEJOR DE CELDA _____	COMENTARIOS <u>partida</u>	
	REFERENCIA <u>0112</u>		



55

MUESTRA <u>P03</u>	CURVA N° <u>28110</u>	VEL DE BARRIDO <u> lenta</u>	OPERADOR <u>Maiz</u>
ORIGEN _____	CONC. _____	RENDIJA <u>✓</u>	FECHA <u>11. VII. 74</u>
SOLVENTE <u>KCl</u>	ESPESOR DE CELDA _____	COMENTARIOS <u>fuerte</u>	
	REFERENCIA <u>9112</u>		



PART NO. 990088

 RUN NO. 82 DATE 2/2/72
 OPERATOR _____
 SAMPLE: 1. 2. 3. 4. 5.
 ATM. air (p) _____
 FLOW RATE _____

T-AXIS

SCALE, °C/in. 50PROG. RATE, °C/min. 20HEAT / COOL ISOSHIFT, in. 0 $\gamma = 0.5$ $\gamma' = 10$

DTA-DSC

SCALE, °C/in. _____

(mcal/sec)/in. _____

WEIGHT, mg _____

REFERENCE _____

TGA

SCALE, mg/in. _____

SUPPRESSION, mg _____

WEIGHT, mg _____

TIME CONST., sec. _____

dY, (mg/min)/in. _____

TMA

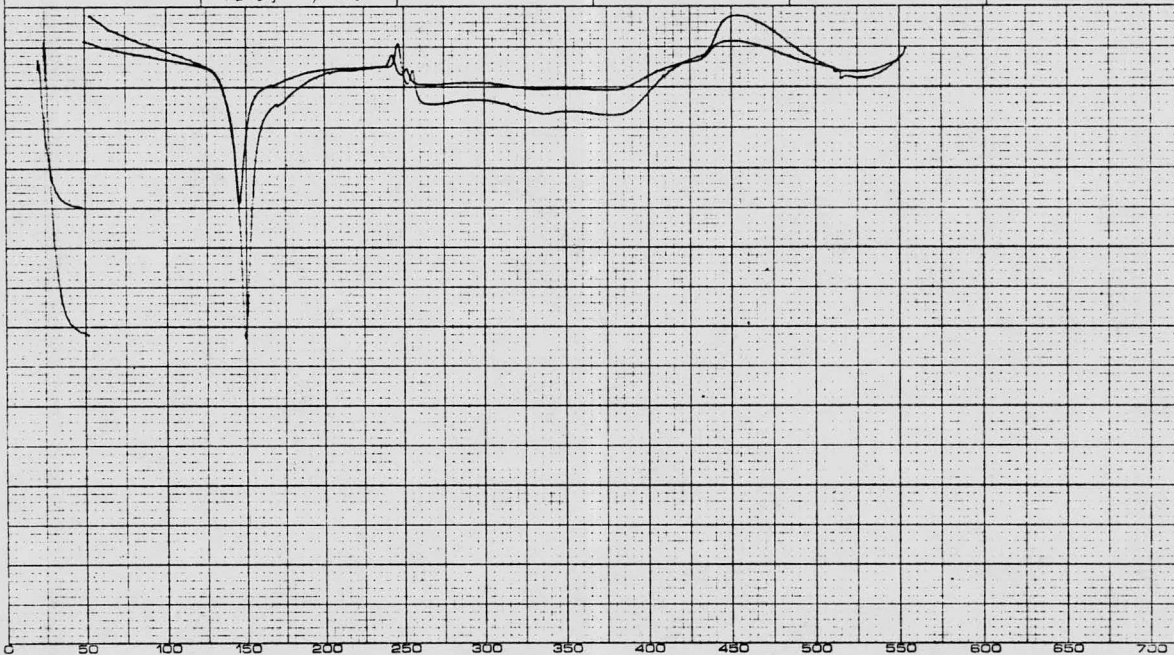
SCALE, mils/in. _____

MODE _____

SAMPLE SIZE _____

LOAD, g. _____

dY, (10X), (mils/min)/in. _____



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

I N S T R U M E N T O S U T I L I Z A D O S

1 °) I N F R A R R O J O

Perkin-Elmer
337

Beckman

Infrarrojo Espectrofotometro 4240

2 °) A N A L I S I S T E R M I C O

Analizador Térmico Diferencial Dupont modelo 990
con: Módulo de calorímetro diferencial de barrido

3 °) C R O M A T O G R A F I A
D E G A S E S

Perkin-Elmer 3920

4 °) A B S O R C I O N A T O M I C A

Espectrofotometro de absorción atómica AA6

Varian Techtron

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

(VI)

- 1 °) J. D Lee
Concise Inorganic Chemistry

1964
- 2 °) J.C. Bailar, Jr.
Chem. Revs 23 65 (1938)
- 3 °) Masterton L. William, Slowinski J. Emil
Química General Superior
Tercera Edición
Interamericana, México 4, D.F.
Pag. 379

(1974)
- 4 °) Maron H. Samuel, Prutton F. Carl.
Fundamentos de Fisicoquímica
Limusa-Wiley
México 1, D.F.
4a. Reimpresión
Pag. 595

(1973)
- 5 °) Dr. Michel Delamar
Fundamentos de la Química de Coordinación
y sus Aplicaciones
Memorias del curso impartido D. E . S .

(1975)
- 6 °) Cotton F. Albert, Wilkinson Geoffrey
Química Inorgánica Avanzada
Limusa-Wiley
4a. Reimpresión
Pag. 143

(1975)

- 7 °) Mackay K. M., Mackay R. Ann
Introducción a la Química Inorgánica Moderna
Reverte
Barcelona

(1974)
- 8 °) Getman / Daniels
Tratado Moderno de Fisicoquímica
Continental
México 22, D.F.
2a. Edición
Pag. 342-49

(1957)
- 9 °) Pannetier G. And Souchay P.
Chemical-Kinetics
Elsevier Publishing Co . LTD
Pag. 124-32

(1967)
- 10°) Herbert C. Brown
Journal of The American Chemical Society
67 503 (1945)
- 11°) W. Cule Davies and W.P.G. Lewis
J. Chem. - Soc.
1599-1604 (1934)
- 12°) M. V. Forward, S. T. Bowden, and W. J. Jones
J. Chem. Soc.
S-121 (1949)
- 13°) Progress in Inorganic Chemistry
5 Pag. 111-144
- 14°) Yoshio Ishii and Minoru Tsutsui
Organo Transition-Metal Chemistry

Pag. 109-117

(1975)

- 15°) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, and G. Wilkinson
J. Chem. Soc. A 1711-1732 (1966)
- 16°) K. A. Jensen
Alleem Chem . 229 242 (1936)
- 17°) Arias Ibarra F. Síntesis, caracterización y determinación
de la capacidad catalítica de complejos fosfinicos de Niquel
Tesis
Facultad de Química
(1976)
- 18°) Clifford J. Creswell , Olaf A., Runquist and Malcolm M. Campbell
Spectral Analysis of Organic Compounds
2a Edición
Burgess Publishing
Minneapolis
(1972)
- 19°) W. Simon, and T. Clerc
Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Metodos
Espectroscopicos
Alhambra
Madrid
(1970)
- 20°) José Luis Mateos, J. A. Noguez, C. Rius., Nota IR-8, Escuela
de Espectroscopía, Facultad de Química , UNAM (1978)
- 21°) H. M. McNair
Basic Gas Chromatography and E. J. Bonelli
5a Edición
Varian (1969)
- 22°) Cromatografía de Gases
M. V. Dravio
Alhambra
(1971)



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79