



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACTIVIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE Pd
EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
LORENA ESPINOSA FLORES**



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Rafael Moreno Esparza**

VOCAL: **Profesor: Rafael Herrera Nájera**

SECRETARIO: **Profesor: María del Rocío Redón de la Fuente**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Fernando Cortés Guzmán**

2º SUPLENTE: **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo de Tecnológico

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María del Rocío Redón de la Fuente

SUSTENTANTE:

Lorena Espinosa Flores

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la realización de la presente tesis a los siguientes proyectos PAPIIT IN101308, PAPIIT IN106405, CONACyT J43116-F y PUNTA 2006-2009; así como el apoyo de la Dra. Erika Martin Arrieta.

ÍNDICE

Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	2
1.1. Catálisis.....	2
1.1.1. Catálisis homogénea.....	2
1.1.2. Catálisis heterogénea.....	3
1.1.3. Catálisis soportada.....	4
1.1.4. Características de un catalizador.....	4
1.2. Selectividad.....	7
1.3. Nanopartículas.....	9
1.3.1. Obtención de nanopartículas.....	11
1.4. Nanocatálisis o catálisis semiheterogénea.....	11
1.5. Paladio.....	12
1.6. Reacción de Heck.....	13
1.6.1. Mecanismo de la reacción de Heck.....	14
1.6.2. Aplicaciones industriales de la reacción de Heck.....	17
2. Objetivos.....	20
3. Desarrollo experimental.....	21
3.1. Instrumentos, reactivos y disolventes.....	21
3.2. Síntesis del nanocatalizador de Pd.....	22
3.3. Estudio de la actividad catalítica en reacción tipo Heck.....	24
3.4. Estudio de la formación de nanopartículas de Pd(0) en las condiciones de la reacción de Heck.....	25
4. Resultados y Análisis.....	26
4.1. DMSO.....	26

4.1.1. DMSO – Ultrasonido.....	28
4.1.2. DMSO – Ultravioleta.....	29
4.1.3. DMSO – Borohidruro de sodio.....	29
4.1.4. DMSO – Citrato de Sodio.....	30
4.1.5. DMSO – sin reductor adicional.....	30
4.2. DMF.....	32
4.2.1. DMF – Ultrasonido.....	34
4.2.2. DMF – Ultravioleta.....	34
4.2.3. DMF – Borohidruro de sodio.....	35
4.2.4. DMF – Citrato de Sodio.....	35
4.2.5. DMF – sin reductor adicional.....	36
4.3. Etilenglicol.....	37
4.3.1. Etilenglicol – Ultrasonido.....	39
4.3.2. Etilenglicol – Ultravioleta.....	40
4.3.3. Etilenglicol – Borohidruro de sodio.....	40
4.3.4. Etilenglicol – Citrato de Sodio.....	40
4.3.5. Etilenglicol – sin reductor adicional.....	41
4.4. Agua.....	43
4.4.1. H ₂ O – Ultrasonido.....	45
4.4.2. H ₂ O – Ultravioleta.....	46
4.4.3. H ₂ O – Borohidruro de sodio.....	46
4.4.4. H ₂ O – Citrato de Sodio.....	47
4.4.5. H ₂ O – sin reductor adicional.....	47
4.5. Etanol.....	49
4.5.1. Etanol – Ultrasonido.....	51

4.5.2. Etanol – Ultravioleta.....	52
4.5.3. Etanol – Borohidruro de sodio.....	52
4.5.4. Etanol – Citrato de Sodio.....	52
4.5.5. Etanol – sin reductor adicional	53
4.6. Resultados de la experimentación para determinar la formación de nanopartículas en las condiciones de reacción.....	55
4.7. Comparación general de los métodos de reducción y los disolventes..	56
4.7.1. Conversión total (isómeros <i>cis</i> -estilbeno, <i>trans</i> -estilbeno) para cada disolvente de trabajo en cada método de reducción empleado.....	57
4.7.2. Conversión total (isómeros <i>cis</i> -estilbeno, <i>trans</i> -estilbeno) para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo.....	59
4.7.3. Conversión hacia el isómero <i>cis</i> -estilbeno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo...	62
4.7.4. Conversión hacia el isómero <i>trans</i> -estilbeno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo...	63
4.7.5. Remanencia de estireno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo.....	64
5. Conclusiones.....	65
6. Referencias.....	67
7. Apéndice.....	70

INTRODUCCIÓN

La catálisis tiene un papel importante en la producción industrial de combustibles y otras sustancias químicas. Recientemente los productores de estas sustancias han empezado a utilizar conversiones catalíticas en sus procesos y en especial el número de procesos catalizados homogéneamente ha ido creciendo constantemente desde la década de 1980.

Probablemente las reacciones de acoplamiento catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces carbono-carbono es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido (Química Fina) como en la fabricación de polímeros convencionales y especiales.

Por lo anteriormente mencionado y de acuerdo a la experiencia e interés que se tiene en nuestro grupo de trabajo en el estudio y sistematización de nanosistemas con aplicaciones potenciales en catálisis homogénea, en particular en reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, se decidió llevar a cabo el estudio de nanopartículas de paladio en fase coloidal como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck, en diferentes disolventes. Estableciendo los siguientes objetivos.

- Determinar si existe actividad catalítica, en la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, de las nanopartículas de Pd obtenidas a partir de distintos métodos de reducción en distintos disolventes.
- Observar si se presenta selectividad hacia alguno de los productos de la reacción de Heck, dependiendo del disolvente y/o el método de reducción utilizado.
- Determinar si existe alguna dependencia de tamaño o morfología de los cúmulos metálicos con la actividad catalítica observada para cada uno de los sistemas de estudio.

1. ANTECEDENTES

1.1. Catálisis

La *catálisis* es el proceso a través del cual se incrementa o disminuye la rapidez de una reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia que es parte del sistema en reacción aunque la misma se puede llevar a cabo sin la primera. Ésta sustancia se llama catalizador.

La *rapidez de una reacción* se define como el cambio de número de mol (debido a la reacción) de un reactivo o de un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante, por lo tanto la rapidez de producción de una especie i puede expresarse como:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

Donde n_i y C_i , son el número de mol y la concentración de la especie química i .²

La rapidez de reacción se puede ver afectada por muchas variables. En el caso de los sistemas homogéneos, la temperatura, la presión y la composición son las variables más evidentes. En los sistemas heterogéneos hay más de una fase, por lo que el problema se complica. Es posible que el material tenga que moverse de una fase a otra durante la reacción; por lo tanto, la rapidez de transferencia de masa puede volverse importante. Asimismo, la rapidez de transferencia de calor también puede ser significativa.

1.1.1. Catálisis homogénea

La catálisis se clasifica en catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La *catálisis homogénea*, por definición, se refiere a un sistema catalítico en el cual los reactivos para una reacción y los componentes del catalizador se encuentran en una sola fase, muy frecuentemente en la fase líquida.⁵

Dentro de este tipo de catálisis se puede incluir a un sinnúmero de reacciones catalíticas, como lo son: la catálisis ácida; la catálisis básica; la catálisis enzimática; la catálisis de óxido-reducción; la fotocatalisis; etcétera.

La catálisis homogénea tiene como ventajas; una menor producción de residuos indeseados, menor costo en algunas síntesis al hacerlas más simples ahorrando pasos, una mayor selectividad química y regional, así como la producción en un solo paso de enantiómeros puros mediante catálisis asimétrica.⁶

El inconveniente que presentan este tipo de catalizadores, es que muchas veces resulta difícil de separar el catalizador una vez que la reacción ha alcanzado un estado de equilibrio, lo que eleva los costos especialmente si el catalizador es un metal caro y, sobre todo, hace que la pureza del producto formado sea difícil de conseguir.

1.1.2. Catálisis Heterogénea

La *catálisis heterogénea* se refiere a un sistema catalítico donde el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos.

Este tipo de catálisis tiene la ventaja de poder separar posteriormente con más facilidad el catalizador de la mezcla reactiva para, si se requiere, darle el tratamiento para reutilizarlo. Otra ventaja importante es que se puede emplear a temperaturas mucho más elevadas, bastante mayores a aquellas a las cuales los catalizadores homogéneos sufren descomposición o pérdida de actividad catalítica, ello significa que se pueden utilizar en reacciones que requieren condiciones de reacción mucho más extremas.

Los catalizadores empleados en catálisis heterogénea suelen ser metales en estado de oxidación cero, aleaciones, óxidos, sulfuros, sales, arcillas, resinas y heteropoliácidos. Un inconveniente de la catálisis heterogénea es que no se puede acceder fácilmente al mecanismo de reacción. En muchos casos, todo lo que se tiene son teorías que intentan ajustarse a los estudios experimentales cinéticos realizados.⁴ Por otro, lado tiene la desventaja de requerir más cantidad de catalizador, ya que al estar en una fase distinta la actividad del catalizador es menor.

Dado que la rapidez de reacción se controla por el área superficial del catalizador, un decremento en el tamaño de partícula del catalizador incrementa el área superficial, generando un aumento en la rapidez de reacción.

1.1.3. Catálisis soportada.

En la *catálisis soportada*, el catalizador homogéneo se inmoviliza sobre un soporte polímero inorgánico u orgánico insoluble, de tal manera que, en principio, se aproveche la selectividad y las condiciones suaves de la catálisis homogénea y de la fácil separación del catalizador al final de la reacción⁴. Sin embargo, el catalizador soportado queda modificado por la superficie y debe ser estudiado específicamente.

1.1.4. Características de un catalizador

Un *catalizador* es una sustancia que incrementa la rapidez a la cual una reacción química llega al equilibrio sin involucrarse permanentemente ni formando parte de los productos de la reacción. Por otra parte, las sustancias que pueden llegar a retardar reacciones se conocen como inhibidores.

Una reacción se puede llevar a cabo si la variación de energía libre ΔG entre los productos y los reactivos es negativa. Sin embargo, hay casos en los cuales la barrera energética que se debe vencer para que ocurra el proceso es tan grande que la cinética de la reacción evita que ésta ocurra en un espacio de tiempo apreciable para el ojo humano. Es, en estos casos, cuando los catalizadores funcionan, conduciendo el mecanismo de reacción^a por procesos que poseen barreras de reacción mucho menores con respecto a las reacciones sin catalizar, a pesar de que estos puedan ocurrir a través de rutas más largas y complicadas, con múltiples intermediarios de reacción y estados de transición con

^a *Mecanismo de reacción* es el conjunto de etapas a través de los cuales los reactivos se convierten en productos. Una vez que se conoce el mecanismo de una reacción se puede obtener un modelo que si es bueno se pueden controlar las condiciones óptimas para la reacción y obtener una mayor cantidad de productos en menor tiempo. El mecanismo de una reacción representa lo que nosotros creemos (hipótesis) que ocurre a nivel atómico molecular, la serie de transformaciones a nivel atómico - molecular y se postula en base a los resultados de experimentos donde se ha determinado cómo afectan los diferentes factores en la rapidez de la reacción.¹

el catalizador (**Figura 1b**). A la energía necesaria para iniciar la reacción se le llama energía de activación.

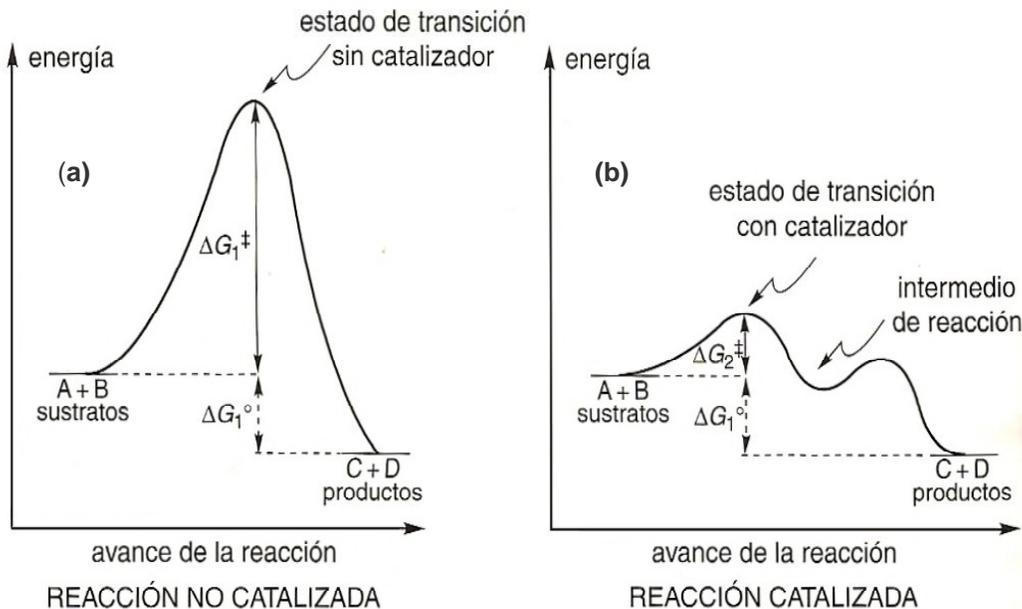


Figura 1. Esquema de reacción para una reacción sin catalizar (a) y una reacción catalizada (b).

En la **figura 1**, se muestran los caminos de reacción para una reacción catalizada (1b) y sin catalizar (1a). Es importante hacer notar que ΔG_{eq} de los reactivos y de los productos son los mismos con y sin catalizador.⁴

Existen diferentes teorías acerca, de cómo funciona el catalizador heterogéneo, de entre la cuales, a continuación, se mencionan algunas:

1. No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica; por consiguiente, en la práctica se necesita realizar una amplia serie de ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.
2. La reproducción de la constitución química de un buen catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
3. La característica anterior, nos sugiere que lo que otorga actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina. Esta afirmación está reforzada por el hecho de que, calentando un catalizador por encima de una temperatura crítica determinada puede perder su actividad, a veces para siempre. En consecuencia, la investigación actual sobre catalizadores

heterogéneos está centrada fundamentalmente en la estructura de la superficie de los sólidos.

4. Para explicar la acción de los catalizadores se admite que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, energetizándose, o formando productos intermedios en las regiones próximas a la superficie del catalizador; se han propuesto varias teorías para explicar los detalles de este comportamiento.
 - Una de las teorías, supone que el producto intermedio es el de asociación de una molécula de reactivo con una región de la superficie; es decir, las moléculas están unidas de algún modo a la superficie.
 - En otra teoría, se supone que las moléculas se mueven en el entorno próximo a la superficie y están bajo la influencia de las fuerzas de superficie; de acuerdo con esta teoría, las moléculas fluyen aunque están modificadas por las interacciones con la superficie.
 - En una tercera teoría se supone que se forma un complejo activado (un radical libre) en la superficie del catalizador; después este radical libre se mueve hacia el seno de la corriente gaseosa provocando una cadena de reacciones con nuevas moléculas antes de ser finalmente destruido.
5. Aunque un catalizador puede aumentar la rapidez de una reacción, nunca cambia la posición del equilibrio o punto final de una reacción, que está regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma.
6. Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie fácilmente accesible en materiales de fácil manejo.³

1.2. Selectividad

En general, en los reactores químicos ocurren reacciones indeseables simultáneamente con la principal. En estos casos, la producción del material deseado con respecto a los productos secundarios constituye un factor crítico. En tales casos, la composición de equilibrio es importante, pues representa la composición que puede obtenerse independientemente de la rapidez de las reacciones.

El rendimiento de un producto específico se define como la fracción de reactivo convertido en dicho producto. La *selectividad de punto* es la relación de la rapidez de formación de un producto a la de otro. Con varios productos existe un valor de selectividad para cada par de ellos. La *selectividad total o integrada* es la relación de la cantidad formada de un producto a la cantidad de otro. La selectividad y el rendimiento están relacionados entre sí por medio de la conversión total, es decir, la fracción total de reactivo convertido en todos los productos.²

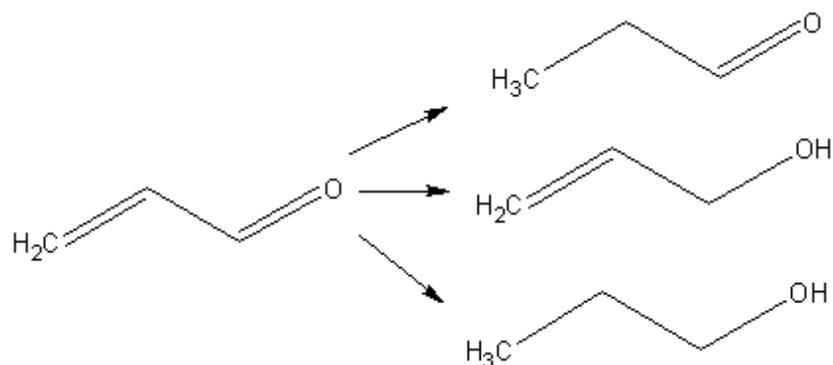
Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la rapidez de las reacciones en miles o millones de veces, también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador es su *selectividad*. Entendemos por selectividad la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la rapidez de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada.

La alta selectividad tiene como ventajas:

- ✓ Reducir la cantidad de residuos.
- ✓ Reducir los equipos utilizados en una planta.
- ✓ Asegurar el uso de las materias primas de manera más eficiente.

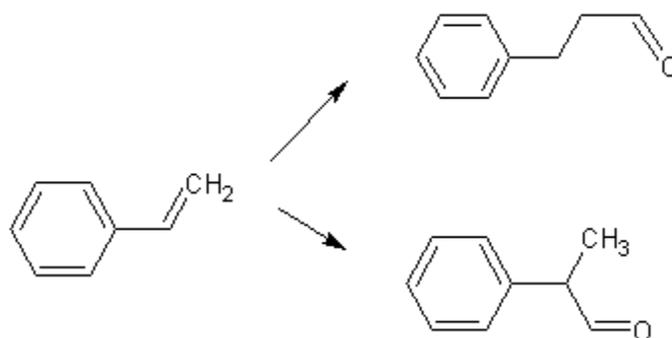
Se pueden observar los siguientes tipos de selectividad en una reacción química:

- **Selectividad química:** cuando se tienen distintos grupos funcionales y ambos pueden reaccionar, se obtiene en su mayoría el producto de sólo uno de los grupos funcionales, un ejemplo es cuando se tiene un alqueno y un aldehído donde ambos pueden hidrogenarse, la selectividad química nos define si el aldehído o el alqueno ha de ser hidrogenado.



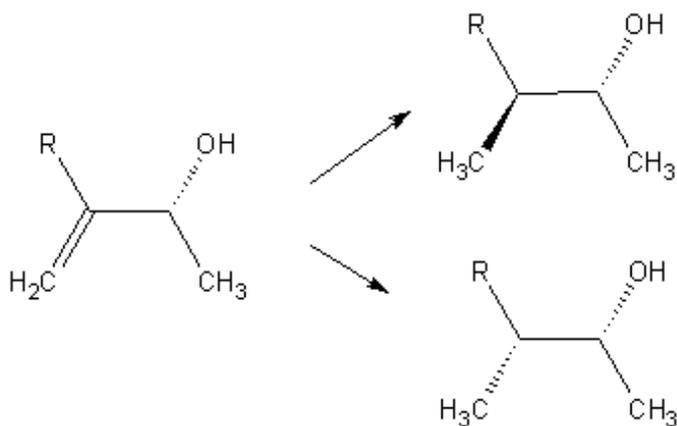
Esquema 1. Selectividad química en hidrogenación

- **Selectividad regional:** indica en qué parte de la molécula va a ocurrir el cambio, por ejemplo si una molécula presenta varios sitios donde puede reaccionar se tendrán varios reactivos dependiendo de dónde ocurra el cambio en la molécula, de ahí su caracterización regional. Un ejemplo puede ser la hidroformilación donde la reacción puede darse en el carbono primario o en el secundario.



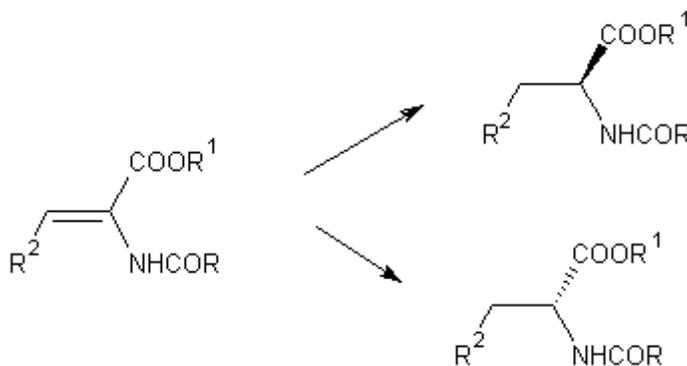
Esquema 2. Selectividad regional en hidroformilación

- **Selectividad de diastereoisómeros:** si un sustrato contiene un centro estereogénico y éste junto con el catalizador pueden dar lugar a dos diastereoisómeros.



Esquema 3. Selectividad de diastereoisómeros en hidrogenación

- **Selectividad enantiomérica:** se define como aquella situación donde el catalizador permite la formación de un enantiómero específico como producto.⁵



Esquema 4. Selectividad de enantiómeros en hidrogenación

1.3. Nanopartículas

Las *nanopartículas* son partículas que poseen, al menos, una de sus tres dimensiones con longitudes menores a 100 nanómetros. Por tal motivo, son partículas más grandes que los átomos y las moléculas, y más pequeñas que las aglomeraciones sólidas.

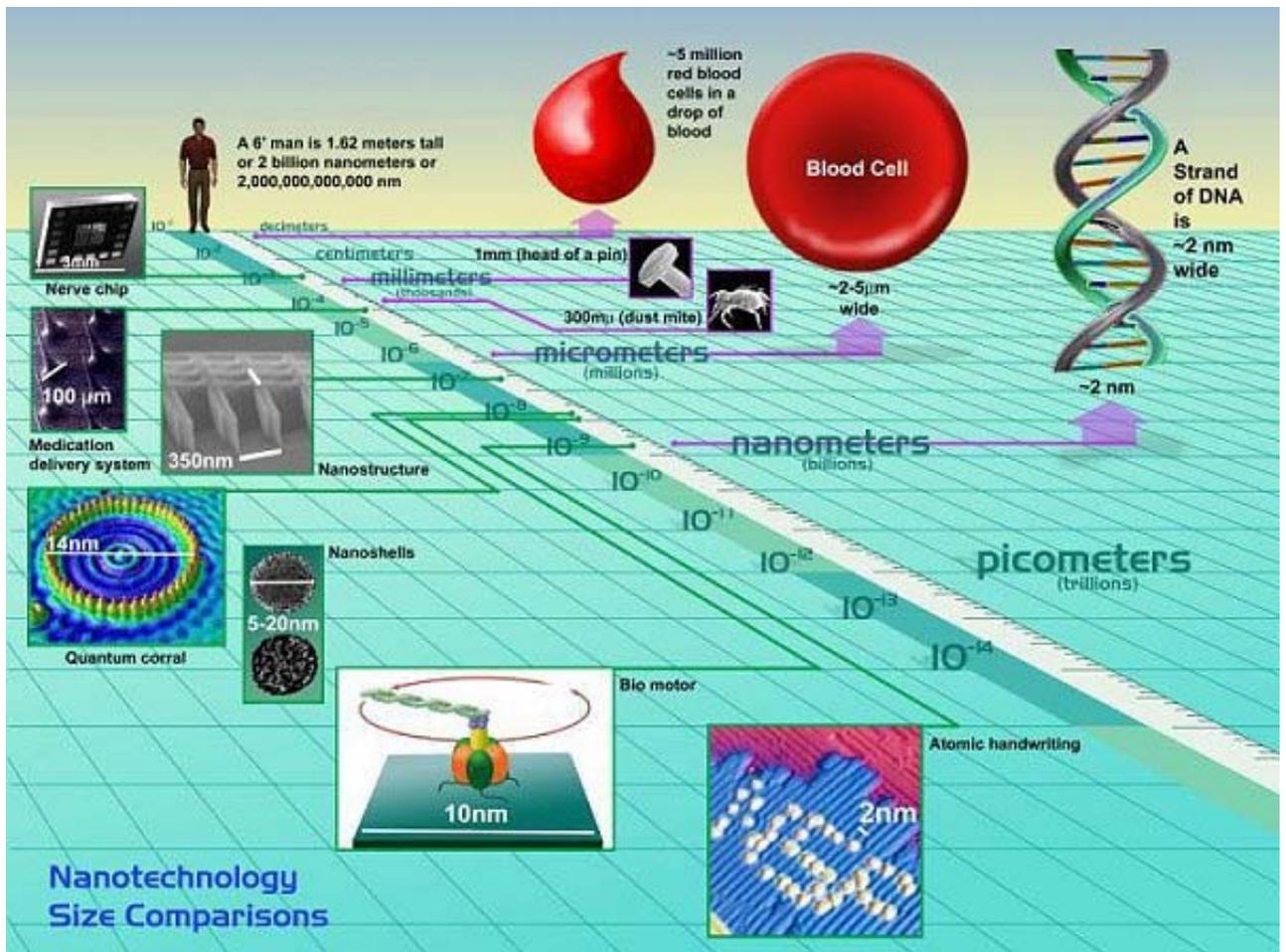


Figura 1. Comparación del tamaño de las nanopartículas con otros sistemas

El tamaño tan reducido de estas partículas a su vez, les confiere un área superficial considerablemente grande, lo que da lugar a una mayor superficie de contacto, por lo tanto las propiedades que presenta son distintas a las de la escala macroscópica, donde la relación entre la superficie y el resto de la materia es menor, pues las propiedades de la superficie dominan a las de la escala macroscópica. Estas propiedades cambian radicalmente a nivel óptico, electrónico, magnético y mecánico.

En general, cuando se tienen nanopartículas de tamaños que van desde 1 hasta 20 nanómetros, se obtienen partículas prácticamente esféricas, debido a que este tipo de geometría se asocia con la menor energía superficial, sin embargo, se ha informado de nanopartículas con diferentes morfologías.⁷

1.3.1 Obtención de Nanopartículas

Existe una gran variedad de técnicas para obtener nanopartículas, pero se pueden clasificar en tres grupos: condensación de un vapor, síntesis química y pulverización de un sólido.

La condensación de vapor consiste en evaporar un metal sólido y posteriormente condensarlo para que se formen cúmulos de tamaño nanométrico que se depositan en forma de polvo.

Se obtienen las nanopartículas por la pulverización de un sólido cuando la condensación de un vapor y la síntesis química no son viables; el tiempo de pulverización y la atmósfera en la que se realiza son factores determinantes para las propiedades de las nanopartículas formadas. En el presente trabajo, se realizó síntesis química, por lo que la información estará centrada en este procedimiento.

Para obtener nanopartículas de tamaños tales que permitan el máximo aprovechamiento de su actividad catalítica, así como para mantener su estado de dispersión coloidal es de suma importancia un buen control de los procesos de síntesis, teniendo en consideración variables como el disolvente utilizado y el método de reducción.⁸

La síntesis de las nanopartículas puede tener lugar a bajas temperaturas lo que facilita la utilización de métodos químicos “suaves”.⁹

De manera general se emplean sales reductoras, como es el caso del borohidruro de sodio (NaBH_4)^{10,11} o algún compuesto con uno o más grupos carboxilato^{8,11}. Estos compuestos, permiten la reducción de sales de metales de transición, tanto en medios acuosos, como en medios no acuosos. Existen métodos físicos, tales como la radiación ultrasónica, o la radiación ultravioleta de alta energía (254nm) que no requieren un agente químico reductor adicional al disolvente en el cual se encuentran dispersas⁹.

1.4. Nanocatálisis o catálisis semiheterogénea

El interés en las nanopartículas se ha incrementado en años recientes al descubrir las propiedades únicas que se pueden obtener con estos materiales. Las partículas metálicas en estado coloidal son de gran interés para su uso en catálisis.

Las nanopartículas poseen una mayor superficie de contacto al tener tamaños menores, por lo cual, las nanopartículas de platino y paladio, por ejemplo, han sido utilizadas extensamente como catalizadores para muchas reacciones orgánicas, tales como hidrogenación de olefinas y reacciones de acoplamiento carbono-carbono.¹²

Algunos grupos de investigación, este tipo de catálisis es llamada, *nanocatálisis* o "*catálisis-semiheterogénea*"¹³; donde la actividad catalítica depende del tamaño y la forma de las nanopartículas, por lo tanto la síntesis puede ser crítica para estas aplicaciones.

El aumento de la rapidez ha sido realizado disminuyendo el tamaño de las nanopartículas. Si el tamaño decrece hasta el nivel molecular, la reacción puede comportarse como una reacción homogénea, en la cual la rapidez de reacción no está controlada por el área del catalizador sino que depende de la concentración del catalizador en el medio de reacción,¹⁴ sin embargo, desde un punto de vista práctico, el decremento en el tamaño de partícula está limitado por la recuperación y el reciclaje de los materiales catalíticos.

1.5. Paladio

El *paladio* existe en dos estados de oxidación estables, en condiciones normales, el 2+ y el cero, y la facilidad con la que se realiza el intercambio redox entre estos dos estados de oxidación es la responsable de la gran cantidad de reacciones químicas que los complejos de paladio pueden llevar a cabo.

Los complejos de Pd(II) son electrofílicos, por lo que tienden a reaccionar con compuestos orgánicos ricos en electrones, particularmente con alquenos y arenos. La sal de partida más común para obtener el Pd(II) es el cloruro de paladio (PdCl₂)_n, que se encuentra disponible comercialmente como un polímero café-

rojizo, insoluble en la mayoría de los disolventes, aunque empleando mezclas, tales como etanol-agua, puede solubilizarse.

Los complejos de Pd(0) son nucleófilos y bases fuertes, son usados para catalizar reacciones que involucran halogenuros orgánicos y acetatos. Por mucho, el complejo de Pd(0) más utilizado comúnmente es el Pd(PPh₃)₄, tetra trifenilfosfina de paladio. Es un sólido amarillo, sensible al aire y se encuentra comercialmente disponible, aunque es caro.¹⁵

Existe una gran cantidad de características que hacen que las reacciones en las que se utiliza Pd sean versátiles y muy útiles entre otros metales de transición utilizados para síntesis orgánica. En el caso de formación de enlaces C-C, el Pd ofrece métodos más versátiles que cualquier otro metal de transición. La baja reactividad de los compuestos de paladio hacia muchos grupos funcionales como el carbonilo y el hidroxilo es la segunda característica. Las reacciones catalizadas por Pd pueden ser llevadas a cabo sin tener que proteger estos grupos funcionales. Por otra parte, la mayoría de los compuestos de Pd son poco sensibles a las reacciones con oxígeno o con agua o algunos los ácidos.¹⁶

A pesar de que el Pd es un metal escaso en la corteza terrestre, es menos caro que el Rh, el Pt y el Os, metales ampliamente usados como catalizadores en la industria química. Por otro lado, el grado de toxicidad mostrado por compuestos de Pd es mucho menor. El hecho de que varios procesos industriales utilizan reacciones catalizadas con Pd, como el craqueo catalítico que se utiliza en las refinerías de petróleo o para la producción del fármaco Naproxen, refleja los avances que se han logrado para poder utilizarlo comercialmente.

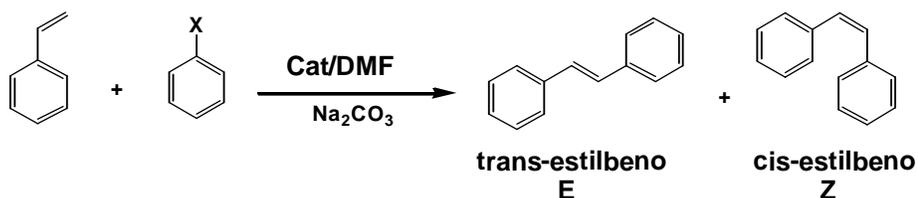
El paladio también se usa en la producción de agentes químicos como el ácido tereftálico purificado utilizado para la fabricación de fibras y en la producción de ácido nítrico para fertilizantes artificiales.

1.6. Reacción de Heck

La reacción de Heck, es una de las reacciones más eficaces empleadas en la formación de enlaces carbono-carbono (C-C). En este proceso, haloarenos y haloalquenos reaccionan con alquenos en presencia de compuestos de Pd(0). La

reacción se ha empleado con una gran variedad de sustratos y en numerosas síntesis de productos naturales y moléculas biológicamente activas.

Esquema 5. Reacción de Heck ⁶



Desde su descubrimiento a finales de los años 60, la reacción de Heck sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica. A ello contribuye la extensión de su aplicación a la formación de enlaces C-C intramoleculares y el reciente descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos muy activos que han reducido la cantidad de catalizador desde 4% a proporciones de 0.001% e inferiores²⁸.

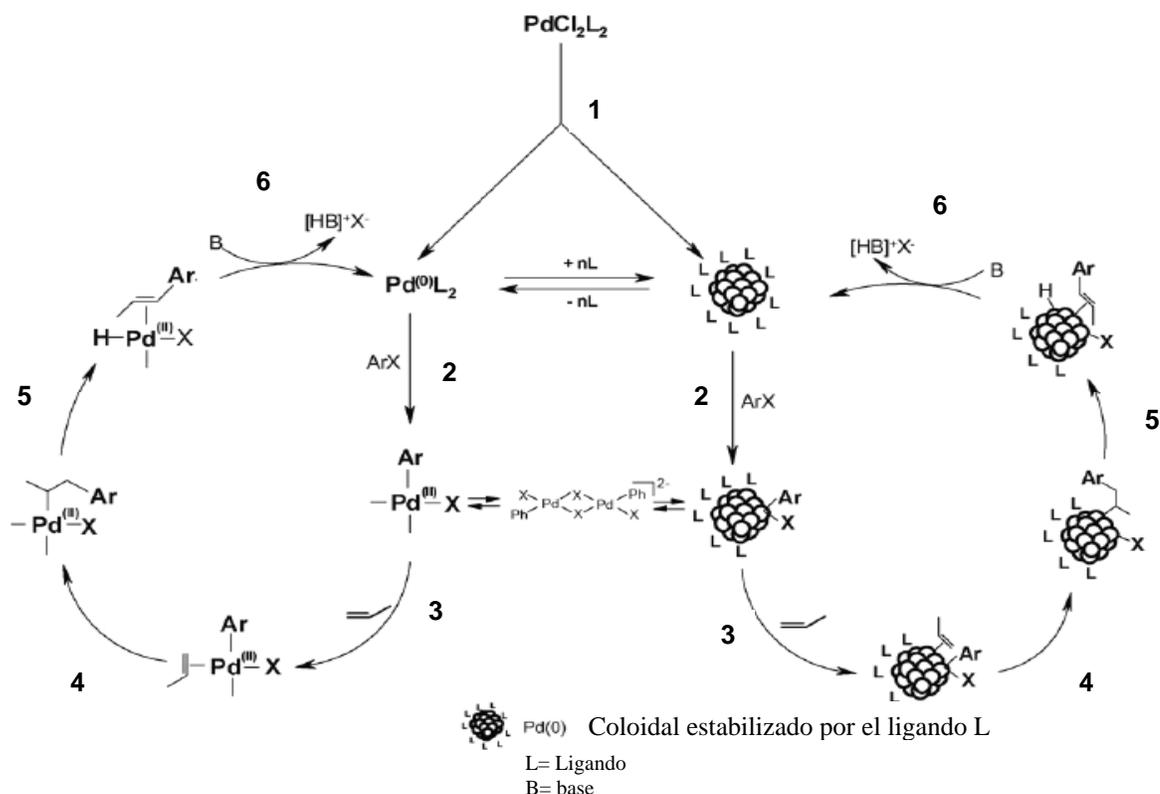
Entre estos nuevos sistemas catalíticos se encuentran las nanopartículas, las cuáles ofrecen un nuevo campo de estudio especialmente en la catálisis homogénea. Siendo la reacción de Heck una de las más empleadas en el estudio de catálisis con nanopartículas. En esta reacción las nanopartículas están probablemente muy involucradas en la formación de Pd molecular como catalizador, ya que se requieren temperaturas mayores a los 100°C.¹⁷

1.6.1 Mecanismo de la reacción de Heck

El mecanismo propuesto para esta reacción consiste en las siguientes etapas:

1. Reducción del metal en el precursor catalítico, de Pd(II) a Pd(0). Esta reducción, en general, es asistida por nucleófilos fuertes como son los iones OH⁻, F⁻ ú ⁻OR.
2. Adición oxidativa de un halogenuro de arilo al complejo de Pd(0).
3. Inserción del alqueno activado sobre el Pd(II).

4. Rompimiento del doble enlace, al mismo tiempo que ocurre la migración del arilo a un extremo del alqueno.
5. β -eliminación de un hidruro y adición al Pd(II).
6. Reducción del Pd(II), por medio de la base, y recuperación del catalizador^{4,18,27}.



Esquema 6. Mecanismo de Reacción de Heck, empleando dispersiones coloidales de Pd(0).

Utilizando un modelo esquemático muy simplista, se explica que sólo los átomos de paladio que se localizan en los bordes y vértices de los cúmulos de nanopartículas metálicas, pueden proveer suficientes sitios de coordinación para la acción catalítica. Una correlación entre la rapidez de la reacción de Heck catalizada por nanopartículas de Pd y la estimada por el número relativo de átomos ha sido observada y se puede tomar como una evidencia a favor del mecanismo en el cual la estructura de la nanopartículas no se modifica durante el proceso catalítico.¹²

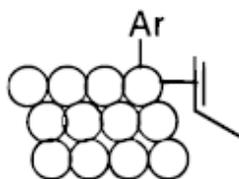


Figura 2. Modelo esquemático¹²

Sin embargo, es más probable que, en la mayoría de los casos esto no ocurra dado que la estructura de la nanopartícula se ve modificada.

Por otro lado, se ha encontrado que la actividad catalítica del paladio mejora cuando se disminuye la cantidad de Pd agregado, ya que las nanopartículas de Pd sirven como una reserva de especies activas de paladio. Cuando la concentración del catalizador es muy alta se forma negro de Paladio. por lo tanto, se propone una hipótesis en la cual las nanopartículas de paladio son una reserva del mismo, a la cual regresan los átomos de Pd después de realizar la catálisis.^{6,17,20,21}

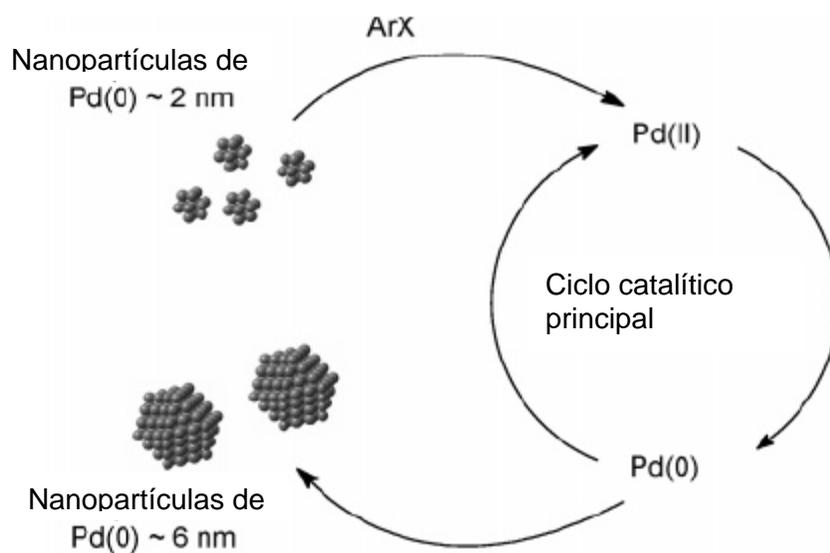
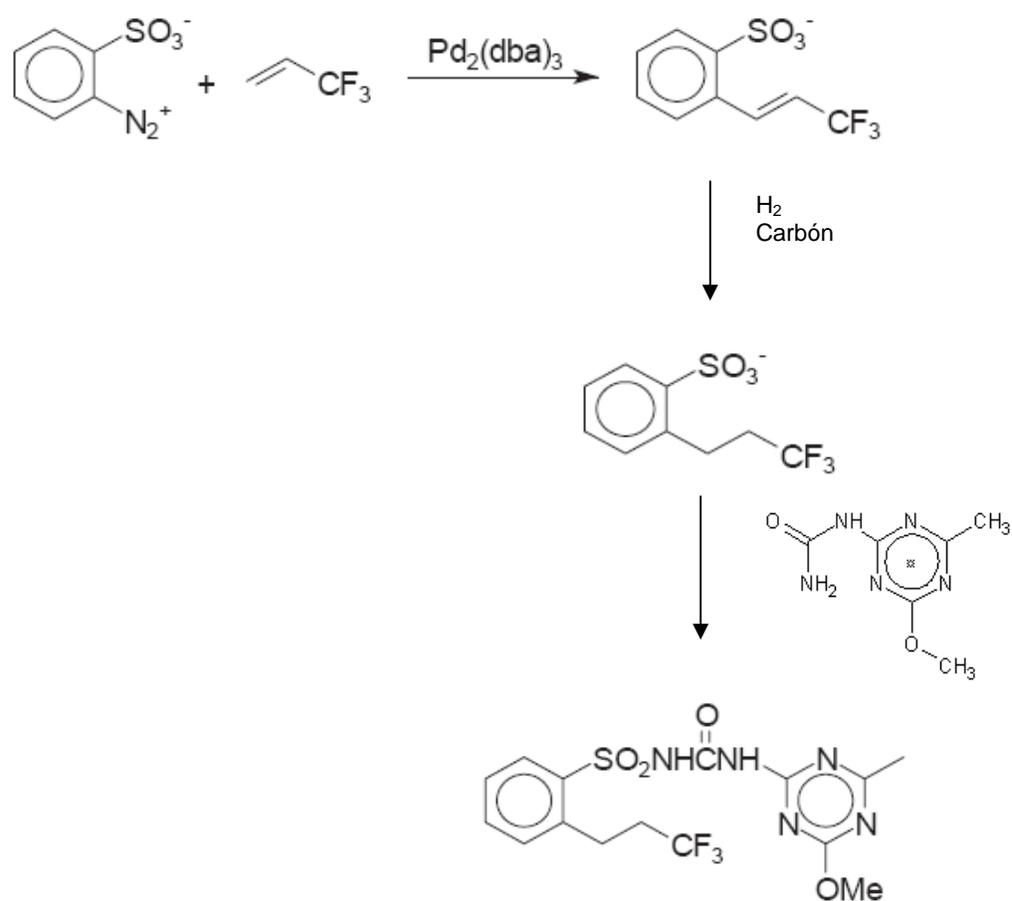


Figura 3. Nanopartículas de paladio(0) en un ciclo catalítico propuesto para la reacción de Heck²¹

1.6.2 Aplicaciones Industriales de la reacción de Heck

Cada año se producen de 1 a 10,000 toneladas de derivados químicos, entre ellos se incluyen productos farmacéuticos, agroquímicos, aditivos de polímeros, sabores y fragancias, aditivos para alimentos e intermediarios químicos. En muchas de estas aplicaciones industriales se emplea la reacción de Heck; y se han identificado 5 productos comerciales que exceden la producción de 1 ton/año: el herbicida Prosulfuron; el bloqueador solar UV-B (2-etilhexil-p-metoxicinamato); el Naproxen,; algunos monómeros para recubrimientos de componentes electrónicos y, el antiasmático de Merk, Singulair.

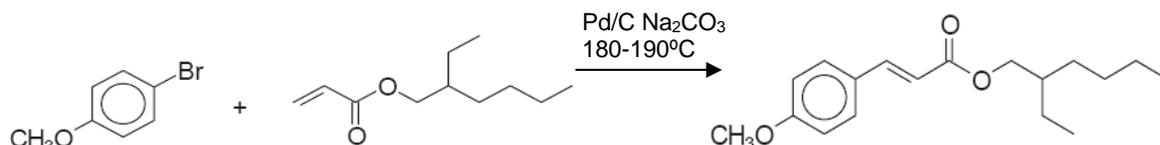
El herbicida Prosulfurón™ es producido por Novartis mediante la reacción de Heck del 2-sulfonatobencendiazodio y el 3,3,3-trifluoropropeno, se realiza a 15 °C utilizando $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.5-1%mol) como catalizador y se tiene una conversión promedio mayor al 90%.



Esquema 7. Reacción de Heck en la producción de Prosulfurón™.

Por otro lado, el componente que utilizan los bloqueadores de sol, el 2-

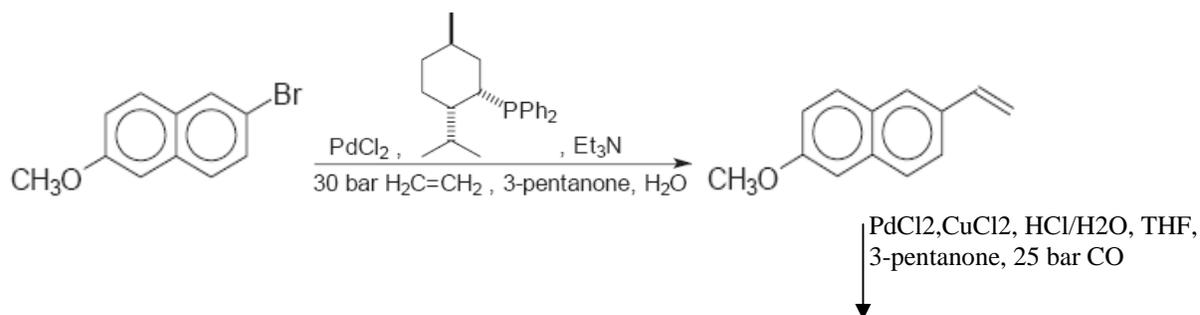
etilhexil-*p*-metoxicinamato se produce utilizando Pd/C como catalizador. El proceso involucra a la reacción de Heck entre el *p*-bromoanisole con el 2-etilhexilacrilato. En este proceso, el paladio soportado sobre carbón es usado como catalizador sin ligantes a una temperatura de 190°C.

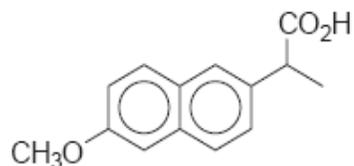


Esquema 8. Reacción de Heck en la producción del 2-etilhexil-*p*-metoxicinamato

Las condiciones para la reacción de Heck también son adecuadas para hacer acoplamientos C-C entre compuestos aromáticos que son sensibles al calor. Esto fue la clave del éxito para producir monómeros para recubrimientos de componentes electrónicos como el benzociclobuteno, conocido como Ciclotene™, el catalizador que se utiliza es el Pd(OAc)₂-*o*-Tol₃P, en DMF/H₂O y KOAc como base. Esta reacción es utilizada por Dow para producir varias toneladas por año.⁶

El mayor productor de Naproxen es Acemarle y lo producen utilizando dos pasos de catálisis homogénea, una reacción de Heck y una hidroxycarbonilación catalizada por paladio. El último paso se lleva a cabo utilizando paladio como catalizador y los enantiómeros obtenidos son separados. La clave para su éxito comercial fue tener un catalizador para la reacción que fuera lo suficientemente activo. La reacción se lleva a cabo entre 95 y 105 °C en sólo unas horas. Se utiliza etileno para llevar la presión alrededor de 3 kPa. Mediante este proceso se obtienen alrededor de 500 toneladas por año.^{5,6}





Esquema 9. Reacción de Heck en la producción Naproxen.

Otra de las aplicaciones es la utilizada por Merck para producir el L-699 392, conocido como Singulair, que es utilizado en el tratamiento de asma y enfermedades relacionadas. El método de producción involucra tres pasos de catálisis homogénea, dos reacciones de Heck y una reacción de hidrogenación asimétrica⁵. Utilizan 1% mol de Pd(OAc)₂ como catalizador con Et₃N como base y CH₃CN como disolvente y la reacción se completa en una hora.^{5,6}

La reacción de Heck más simple entre un haloareno y un alqueno da como productos al *trans*-estilbena (más abundante) y al *cis*-estilbena. El estilbena tiene distintos usos en la industria como blanqueador óptico utilizado en la industria papelera, en la industria textilera, en el blanqueado de polímeros sintéticos y es ingrediente de algunos detergentes.

El componente activo es el isómero *trans*, el (E)-estilbena, que emite fluorescencia, mientras que el isómero *cis*, el (Z)-estilbena no lo hace.²²

2. Objetivos

- Determinar si existe actividad catalítica, en la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, de las nanopartículas de Pd obtenidas a partir de distintos métodos de reducción en distintos disolventes.
- Observar si se presenta selectividad hacia alguno de los productos de la reacción de Heck, dependiendo del disolvente y/o el método de reducción utilizado.
- Determinar si existe alguna dependencia de tamaño o morfología de los cúmulos metálicos con la actividad catalítica observada para cada uno de los sistemas de estudio.

3. Desarrollo experimental.

3.1. Instrumentos, reactivos y disolventes.

Instrumentos

- Cromatógrafo de gases *Varian Star* utilizado para hacer las cromatografías de los resultados de los análisis de las pruebas catalíticas.
- Lámpara de radiación Ultravioleta con longitud de onda de 254 nm *Spectroline*.
- Sonda de radiación Ultrasónica Cole-Palmer *Ultrasonic Homogenizer* para realizar la reducción de paladio(II).
- Espectrofotómetro Shimadzu UV160U

Reactivos.

- Cloruro de paladio(II), PdCl₂ (99%, Sigma-Aldrich).
- Carbonato de sodio, Na₂CO₃ (99.6%, Baker'® ACS).
- Estireno (99%, Sigma-Aldrich)
- Bromobenceno (99%, Sigma-Aldrich)
- Citrato de sodio di-hidratado, Na₃C₆H₅O₇•2H₂O (99%, Sigma-Aldrich)
- Borohidruro de Sodio, NaBH₄ (99%, Sigma-Aldrich)

Disolventes.

- Dimetilsulfóxido (99%, Sigma-Aldrich)
- N,N-Dimetilformamida (98%, Sigma-Aldrich)
- Etanolanhidro (99.5%, Sigma-Aldrich)
- Etilenglicol (99.8%, Sigma-Aldrich)
- Agua tridestilada (99.9%, Hycel)
- Diclorometano (99.5%, Sigma-Aldrich)

Todos los disolventes fueron utilizados sin purificación previa.

3.2 Síntesis del nanocatalizador de Pd

A partir de los estudios en síntesis de dispersiones de nanopartículas de metales nobles en disolventes tales como agua, tolueno, 2-propanol, acetona, tetrahidrofurano, etc., en cuanto a estabilidad y facilidad de reacción de dichas dispersiones²⁶, y los trabajos realizados previamente en el laboratorio²³ se decidió que los disolventes a emplear para la síntesis de las nanopartículas de paladio serían:

- Dimetilsulfóxido (DMSO)
- Dimetilformamida (DMF)
- Etanol
- Etilenglicol
- Agua

La síntesis general se muestra en el **Esquema 10**.



Esquema 10. Síntesis general de dispersiones de nanopartículas de paladio(0).

El reactivo de partida para la síntesis de las dispersiones de nanopartículas de paladio(0) fue el bisacetonitrildicloropaladio(II), $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)_2]$. El cual, a su vez, fue sintetizado a partir de cloruro de paladio(II) (PdCl_2) en reflujo de acetonitrilo, de acuerdo al método informado en la literatura²⁵.

Se realizó la reducción de la sal de paladio $[\text{Pd}(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}_2]$, mediante diferentes métodos: con el empleo de reacción química con dos reductores; citrato de sodio y NaBH_4 ; por el disolvente mismo en presencia de oxígeno; mediante fotorreducción, empleando radiación ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm; así como con el empleo de radiación ultrasónica con una frecuencia de 20

kHz, en dispersión coloidal en diferentes disolventes, tales como; dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), etilenglicol, etanol y H₂O. Haciendo la suposición de que todo el Pd(II) presente en la disolución se reduce a Pd(0), de donde se puede considerar que, la concentración final de la dispersión es la concentración del catalizador.

El método de reducción de la sal de paladio se describe a continuación:

- Se agregan 0.005187g (2×10^{-2} mmol) de [PdCl₂(CH₃CN)₂] en un matraz volumétrico de 200 mL para obtener una concentración de 1×10^{-4} M en cada uno de los disolventes, y se lleva al aforo.
- Se toman 5 muestras; cuatro de 25 mL medidos y una muestra con los 100 mL restantes.
- Las muestras de 25 mL se transfieren a un reactor de vidrio con tapa de nitrilo. A cada una de las muestras se le aplica uno de los métodos reductores que se enumeran a continuación.
 1. Agregar 0.005 g (0.1316 mmol) de NaBH₄. Relación estequiométrica Pd:NaBH₄ 1:10
 2. Agregar 0.05 g (0.1700 mmol) de Na₃C₆H₅O₇•2H₂O. Relación estequiométrica Pd: Na₃C₆H₅O₇•2H₂O 1:15
 3. Colocar bajo a una lámpara de radiación ultravioleta con una longitud de onda de 256 nm durante 60 min.
 4. La última muestra es en la que se determina al disolvente como reductor.
- La muestra de 100 mL se coloca en un vaso de acero inoxidable, para el tratamiento con radiación ultrasónica; el volumen utilizado es el necesario para sumergir, al menos, un centímetro la sonda ultrasónica en la dispersión. La radiación se realiza durante 40 min.

La concentración utilizada de catalizador es 1×10^{-4} M, dado que a esta concentración se obtiene una dispersión óptima de las nanopartículas sin necesidad de agregar algún agente estabilizante.²³

3.3. Estudio de la actividad catalítica en reacciones tipo Heck.

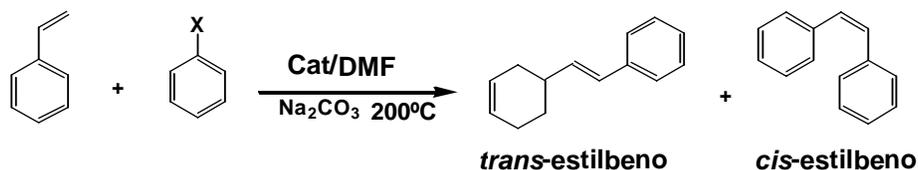
La mezcla reactiva consta de:

- 3 mL de DMF
- 6 mmol de Estireno
- 6 mmol de Bromobenceno
- 3.5×10^{-5} mmol de catalizador, en este caso nanopartículas de Pd(0)

El catalizador fue preparado al momento justo antes de hacer las series de reacciones catalíticas, con el fin de tener la mejor dispersión en el momento de agregar el catalizador a la mezcla reactiva.

La mezcla es introducida en un reactor de vidrio, en atmósfera y temperatura ambiente. A continuación, se introduce una barra de agitación magnética y 6 mmol (636 mg) de carbonato de sodio seco. Se sella el matraz y se sumerge en un baño de aceite de silicón precalentado a 200 °C.

La mezcla de reacción se pone a reflujo durante 18 horas a 200 °C, con agitación constante.



Esquema 11. Reacción de Heck

Al término de esas 18 horas, se espera a que alcance temperatura ambiente y se filtra a través de una pequeña columna de celita, utilizando como disolvente diclorometano, grado HPLC. Posteriormente es filtrado con sílica gel para eliminar las sustancias polares que se encuentren en la disolución resultante y se coloca a 4 °C para detener la reacción.

La disolución resultante se analiza en un cromatógrafo de gases para medir la conversión y selectividad de las reacciones dependiendo del sistema catalítico utilizado.

3.4. Estudio de la formación de nanopartículas de Pd(0) en las condiciones de la reacción de Heck.

Tomando en cuenta que las reacciones se realizaron a 200 °C, se llevó a cabo un estudio adicional, para determinar si las condiciones de la reacción favorecen la reducción del paladio y la formación de nanopartículas *in situ* de Pd(0).

El método se describe a continuación:

- Se colocan 0.0065g de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en un matraz volumétrico de 25 mL para obtener una concentración de 1×10^{-3} M en cada uno de los disolventes y se lleva al aforo.
- Se agregan 1.2 mL de cada una de las disoluciones y 6 mL de DMF, para obtener una concentración de 1.7×10^{-4} M, bajo atmósfera y temperatura ambiente a 5 reactores de vidrio (uno, para cada disolvente empleado).
- Se cierra cada uno de los reactores y se sumergen en un baño de aceite de silicón precalentado a 200 °C.
- La dispersión se deja a reflujo durante 18 horas a 200 °C, con agitación constante.
- Una vez pasado el tiempo y dejando que alcancen temperatura ambiente, a cada una de las muestras se le hace la medición del espectro de absorción electrónica en la región de ultravioleta–visible para medir la absorbancia en un intervalo de 200 nm a 1100 nm.

4. Resultados y análisis de resultados

Cada una de las dispersiones coloidales que se emplearon como catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, se obtuvieron los distintos productos (*cis*, *trans*-estilbeno y/o el isómero tri-sustituido) según el método de reducción y el disolvente utilizado como se presenta en la **tabla 1**:

	US	UV	NaBH ₄	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Sin reductor adicional
DMSO	L11	L21	L31	L41	L51
DMF	L12	L22	L32	L42	L52
Etilenglicol	L13	L23	L33	L43	L53
H ₂ O	L14	L24	L34	L44	L54

Tabla 1. Clasificación de Muestras, donde L## es el nombre clave de la muestra

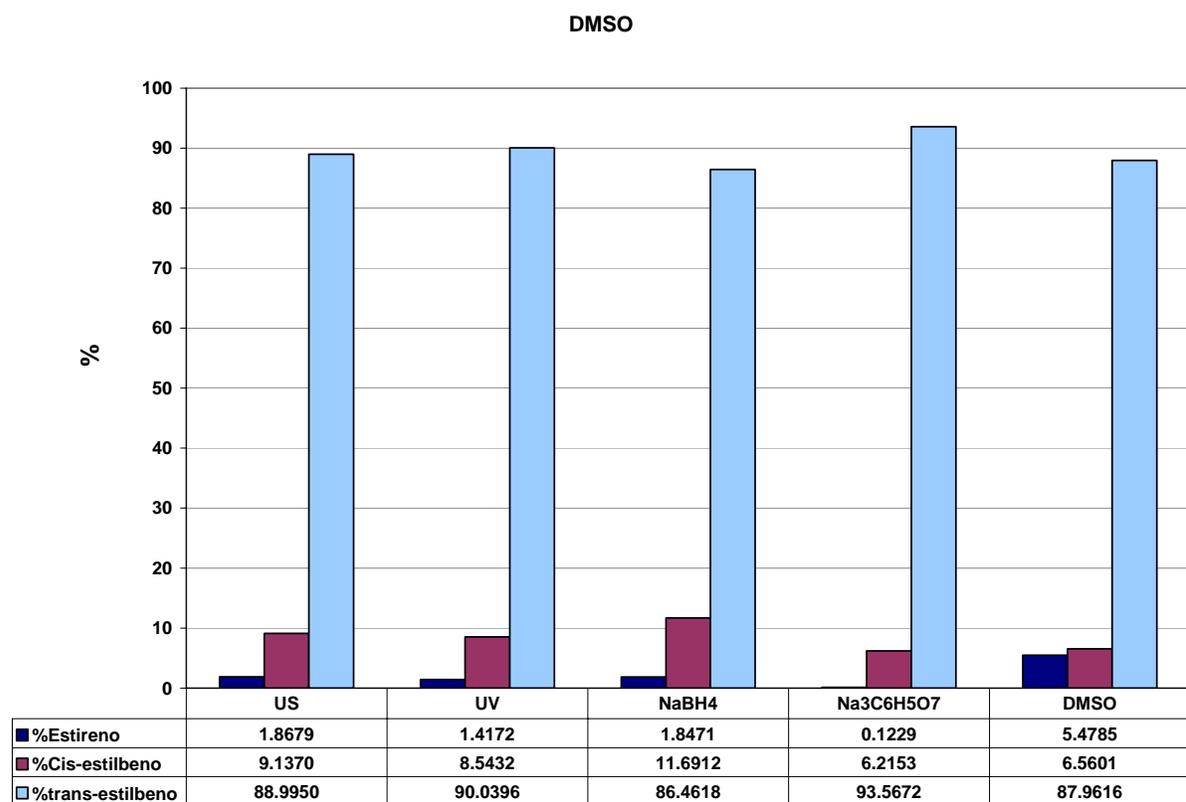
4.1 DMSO

Los resultados de cada reacción (realizada por duplicado) donde se utilizó el DMSO como disolvente se muestran en la **tabla 2**.

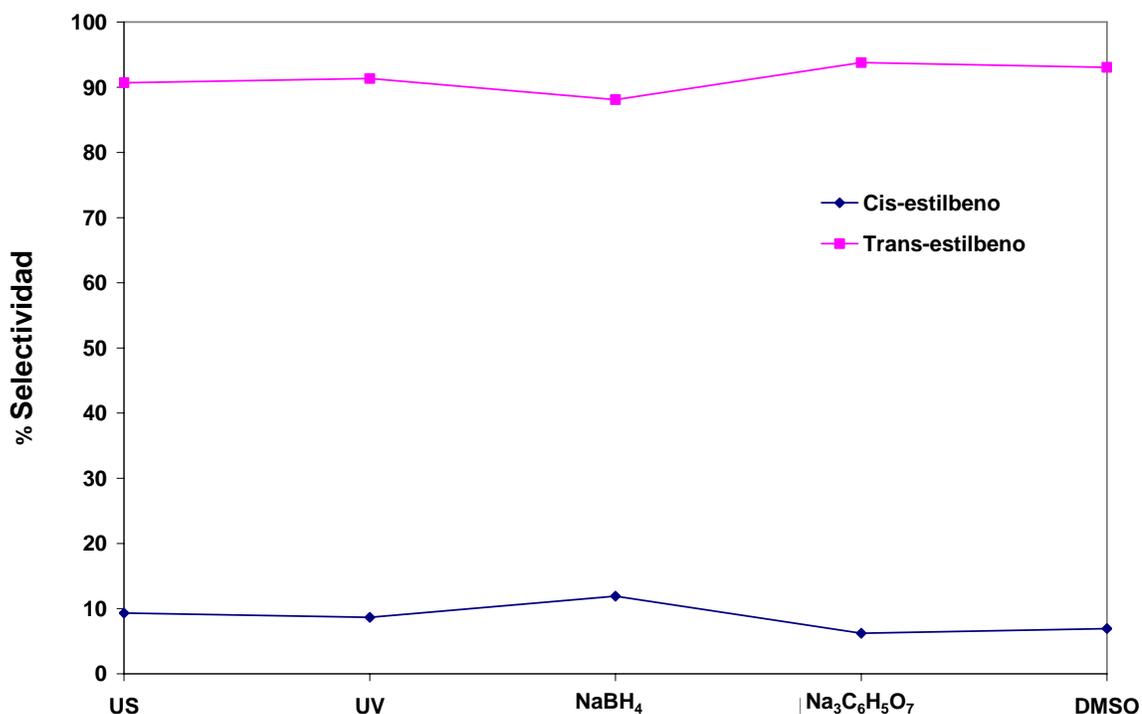
Tabla 2. Resultados de conversión de estireno empleando la dispersión coloidal de paladio en DMSO como disolvente.

DMSO	%Estireno	% <i>cis</i> -estilbeno	% <i>trans</i> -estilbeno	% Conversión
US	1.8679	9.1370	88.9950	98.1321
UV	1.4172	8.5432	90.0396	98.5828
NaBH ₄	1.8471	11.6912	86.4618	98.1529
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.1229	6.2153	93.5672	99.8771
Sin reductor adicional	5.4785	6.5601	87.9616	94.5216

Para observar de manera más clara la selectividad y conversión obtenidas para la dispersión coloidal de paladio en DMSO, se elaboraron las **Gráficas 1 y 2**, que compara los porcentajes de cada producto de la reacción para cada método de reducción de Pd(II) en DMSO como disolvente.



Gráfica 1. Resultados de conversión de estireno, empleando la dispersión coloidal de paladio en DMSO como disolvente, en cada reductor empleado.



Gráfica 2. Resultados de la selectividad de *cis*- estilbena y *trans*-estilbena en función del disolvente empleado

4.1.1. DMSO – Ultrasonido

En estudios previos²³ se realizó la caracterización de las nanopartículas obtenidas a partir de este método, en dicha caracterización, se obtuvo que al realizar la reducción del Pd(II) con radiación ultrasónica se generan en su mayoría nanopartículas pequeñas de alrededor de 5.2 nm con varias aristas, independientemente del disolvente empleado. Se presume que estas geometrías de nanopartícula favorecen la catálisis al tener sitios insaturados en la superficie dando lugar a una conversión de 98.13 %.

En el caso de la selectividad se observa que el producto que se forma en mayor cantidad es el *trans*-estilbena, 90.69% en este caso, y esto ocurre en todas las reacciones realizadas ya que este arreglo espacial genera una mayor estabilidad que el *cis*-estilbena al reducir el impedimento estérico de los anillos de fenilo, es decir, el producto de la reacción como se observa en la **figura 8**

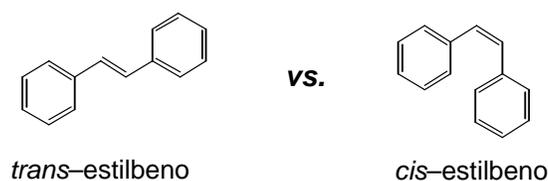


Figura 8. *trans*-estilbena y *cis*-estilbena

Cabe mencionar que estos compuestos presentan incluso diferencias en su estado de agregación, ya que el *trans*-estilbena es un sólido de color blanco y el *cis*-estilbena es un líquido amarillo.

4.1.2. DMSO – Ultravioleta

Con el uso de radiación ultravioleta como agente reductor, se generan cúmulos de nanopartículas pero no hay evidencia que sean de Pd(0), no son muy uniformes y crean aglomerados²³. Al encontrarse en las condiciones de reacción utilizadas para la catálisis, el Pd(II) que no se había reducido, lo hace además de generarse y nanopartículas del metal¹⁷ como se puede observar en la **gráfica 3**. Este tipo de nanopartículas presentan una conversión de 98.58 % dando ambos productos de la reacción, el *cis*-estilbena y el *trans*-estilbena.

La selectividad es mucho mayor para el *trans*-estilbena, con un valor de 91.33%, por las razones explicadas anteriormente.

4.1.3. DMSO – Borohidruro de sodio.

En el caso de la reducción con NaBH₄ se generan cúmulos muy grandes que precipitan y son visibles, debido a naturaleza del agente reductor, como en la síntesis de las nanopartículas se agrega un exceso de éste, se lleva a cabo una reducción completa de la sal de Pd agregada dando lugar a nanopartículas de Pd(0). A pesar de tener cúmulos grandes se cuenta con una conversión del 98.15%. Esto se puede deber a que la superficie en los cúmulos fue la suficiente para funcionar como catalizador de la reacción. En cuanto a la selectividad, y aunque el compuesto mayoritario es el *trans*-estilbena, es en este sistema en el

que se obtiene la mayor cantidad del isómero *cis*, como se observa en la **gráfica 2**, lo cual sugiere que el tener todo el paladio reducido, favorece la formación del producto menos estable. La selectividad fue del 88.09 % para el *trans* – estilbena y 11.91% para el *cis* – estilbena.

4.1.4. DMSO – Citrato de sodio

El citrato de sodio dihidratado es poco soluble en DMSO, por lo que se propone que disminuye la velocidad de la reducción del Pd(II) logrando así un menor tamaño en las nanopartículas obtenidas y una menor agregación de éstas²³, favoreciendo la dispersión coloidal y aumentando en gran manera la superficie catalítica logrando así una conversión del 99.78 %

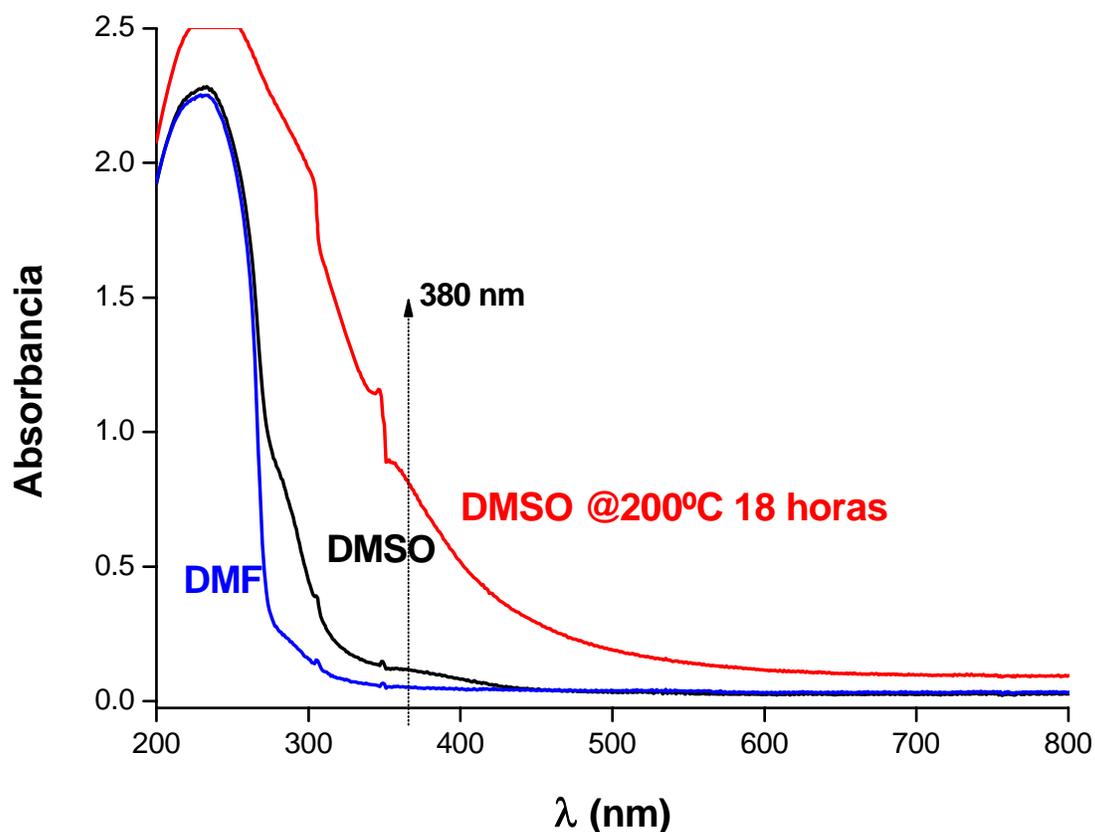
Aquí también se observa que la selectividad es predominantemente hacia el producto *trans*, siendo en esta muestra donde se obtuvo la menor cantidad de *cis*-estilbena, con una selectividad de 6.23%, como se observa en la **Gráfica 2**. Si se considerara el *cis*-estilbena como un producto no deseado recurrir a la formación de nanopartículas mediante la reducción de Pd(II) con citrato de sodio sería la mejor opción tanto en conversión como en selectividad.

4.1.5. DMSO - sin reductor adicional

Esta muestra tuvo la menor conversión, esto puede deberse a que el DMSO por sí solo no cuenta con el poder reductor necesario para llevar a cabo la formación de las nanopartículas de Pd(0), por lo que, en el caso de este disolvente, se confirma la necesidad de un agente reductor externo, sin embargo de acuerdo a nuestros experimentos y a lo informado por Didier Astruc, *et. al.*¹⁷, se sabe que se obtiene Pd(0) al someterse a una temperatura de 200 °C (que son las condiciones que se utilizaron para llevar a cabo la reacción), esto justifica la conversión obtenida, de 94.52%. Por otra parte la selectividad fue predominante para el compuesto *trans* con un valor de 93.06% y 6.94% para el *cis*-estilbena, como se observa en la **Gráfica 2**.

Como se mencionó anteriormente, para determinar de mejor manera lo que sucede al calentar a 200 °C las dispersiones coloidales en los diferentes

disolventes, se obtuvo el espectro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible; en donde se puede observar la aparición de una señal alrededor de 380 nm, característica de cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸. Los resultados obtenidos nos muestran el espectro de absorción de la **Gráfica 3**.



Gráfica 3. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en DMSO como disolvente en una concentración de 1.7×10^{-4} M. En color azul se muestra el espectro del disolvente puro DMF, en color negro se tiene el espectro de la dispersión coloidal del paladio antes del calentamiento y en color rojo se muestra el espectro de la dispersión coloidal después del calentamiento durante 18 horas.

Es evidente la formación de nanopartículas por el incremento de temperatura ya que se observa la aparición de una señal alrededor de 380 nm⁸, las cuales promueven una buena conversión incluso en la muestra sin la adición de agentes reductores. El Pd(II) fue reducido *in situ*, es decir, no se contaba con

Pd(0), hasta que el Pd(II) estuvo sometido a las condiciones de la reacción de Heck.

Cabe mencionar que este experimento se realizó con una disolución 10 veces más concentrada de Pd, de manera que se pudieran medir sus señales en el espectrofotómetro.

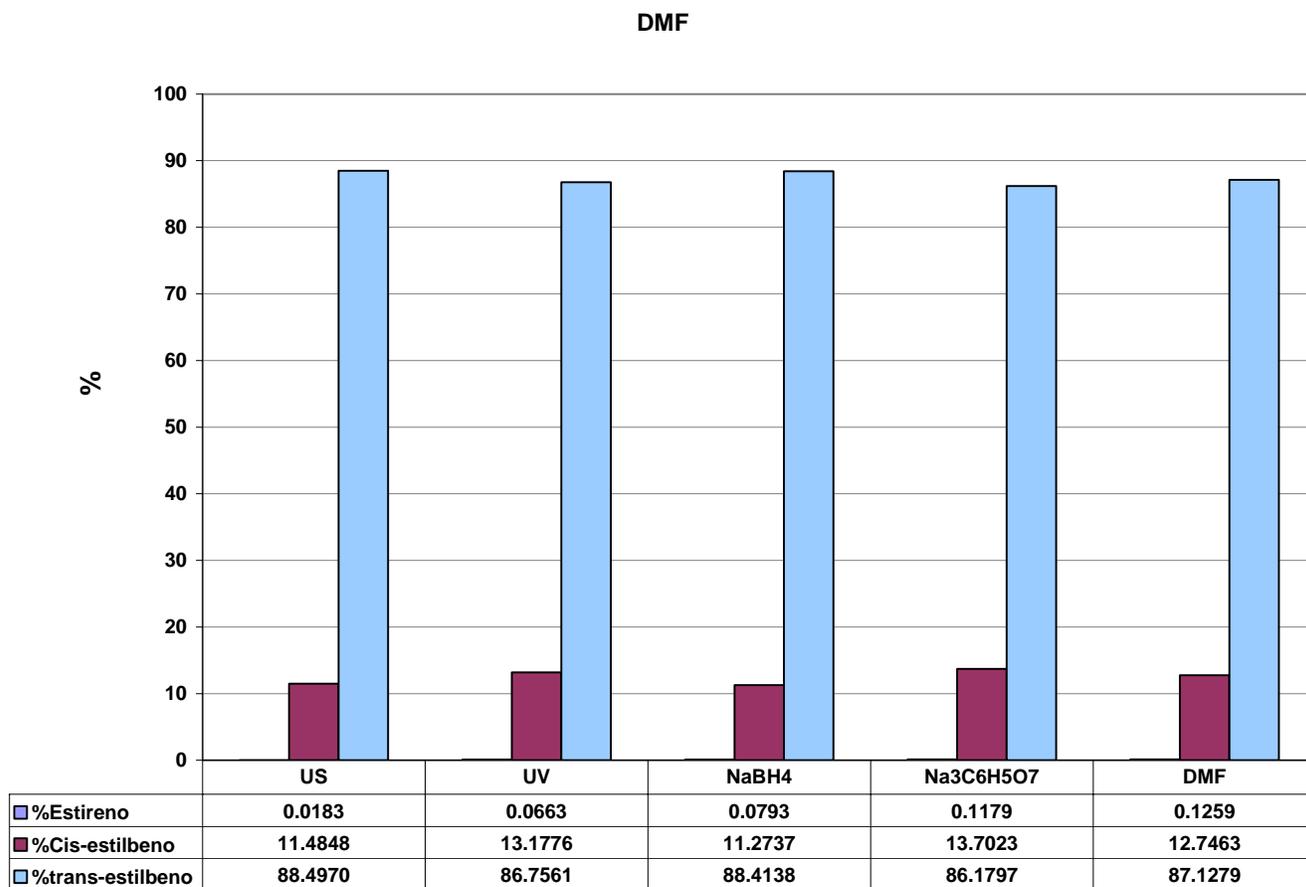
4.2. DMF

Los resultados de las reacciones realizadas por duplicado donde se utilizó el DMF como disolvente se muestran en la **tabla 3** y en la **Gráfica 5**.

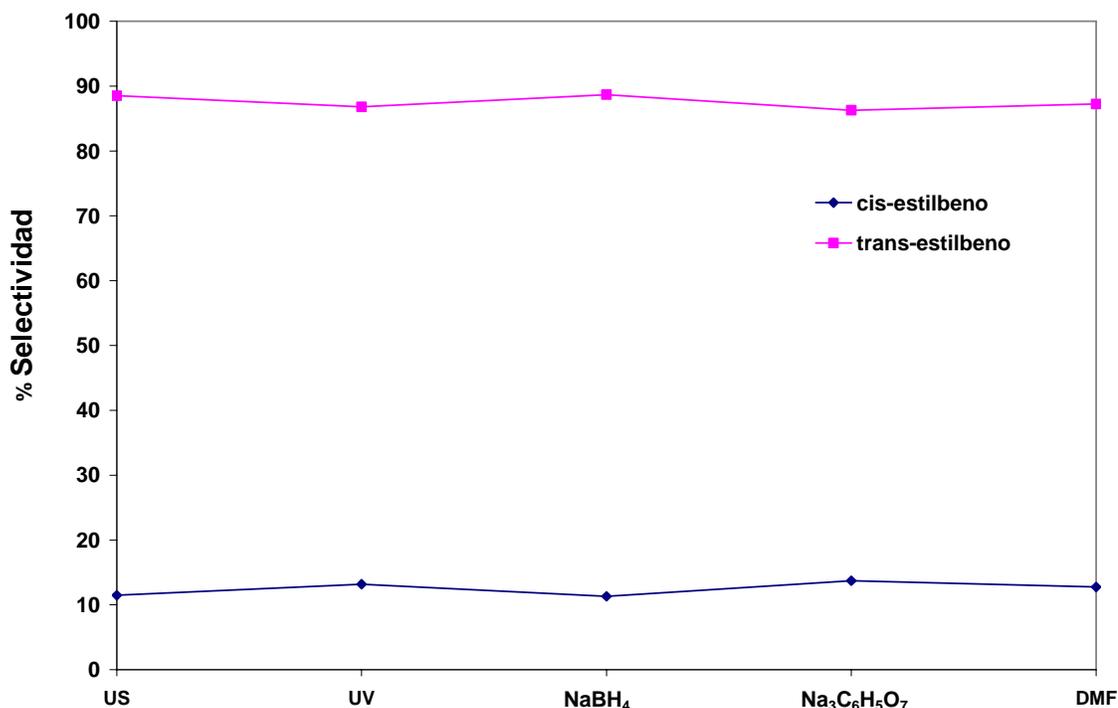
Tabla 3. Resultados de conversión de estireno empleando la dispersión coloidal de paladio en DMF como disolvente

DMF	%Estireno	%<i>cis</i>- estilbeno	%<i>trans</i>- estilbeno	%Conversión
US	0.0183	11.4848	88.4970	99.9817
UV	0.0663	13.1776	86.7561	99.9337
NaBH₄	0.0793	11.2737	88.4138	99.9207
Na₃C₆H₅O₇	0.1179	13.7023	86.1797	99.8821
Sin reductor adicional	0.1259	12.7463	87.1279	99.8741

Para observar de manera más clara la selectividad y conversión obtenidas para la dispersión coloidal de paladio en DMF, se elaboraron las **Gráficas 4 y 5**, que compara los porcentajes de cada producto de la reacción para cada método de reducción de Pd(II) en DMF como disolvente



Gráfica 4. Resultados de conversión de estireno, empleando la dispersión coloidal de paladio en DMF como disolvente, en cada reductor empleado.



Gráfica 5. Resultados de Selectividad empleando la dispersión coloidal de paladio en DMF como disolvente, en cada reductor empleado.

4.2.1. DMF - Ultrasonido

En estudios previos²³, se obtuvo que al realizar la reducción de la sal de Pd con ultrasonido utilizando DMF como disolvente se formaron cúmulos compactos de 54.3 nm formados, a su vez, de nanopartículas más pequeñas, es decir, con un tamaño promedio de 2.7 nm. De acuerdo a lo informado en la literatura y en la experimentación realizada posteriormente se sabe que estas nanopartículas son de Pd(0). Estas condiciones del catalizador promovieron una conversión de 99.98 % y una selectividad predominante hacia el *trans*-estilbeno 88.51%, por las razones explicadas anteriormente, como se puede observar en la **Gráfica 5**.

4.2.2. DMF – Ultravioleta

Al realizar la reducción con radiación ultravioleta se formaron nanopartículas pequeñas con un arreglo espacial ligeramente alargado como fibra²³. Esta fotorreducción no es completa, sin embargo se cuenta con el Pd(0) necesario para

iniciar el ciclo catalítico, que se pone en evidencia con una conversión del 99.93 %. Además por las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción, es decir 200 °C, se favorece la reducción del paladio. Como en todos los sistemas en estudio, en este caso la selectividad también se ve favorecida hacia el *trans*-estilbeno con un valor de 86.81% como se puede observar en la **Gráfica 5**.

4.2.3. DMF – Borohidruro de Sodio

Al realizar la reducción de la sal de paladio con borohidruro de sodio se formaron cúmulos grandes, incluso visibles, más grandes que 500 nm.²³ Esta reducción es completa por lo que no se cuenta con la especie de Pd(II) presente en la dispersión. Aunque al tener cúmulos tan grandes se debería disminuir el área superficial del Pd(0), probablemente la alta temperatura a la que se lleva la reacción de catálisis favoreció la redispersión de los cúmulos metálicos logrando tener una conversión similar a aquellos donde no se llevó a cabo la formación de cúmulos tan grandes. La conversión que se obtuvo mediante este método y utilizando DMF como disolvente es de 99.92 %; con una selectividad predominante para el *trans*-estilbeno de 88.69 % como se puede observar en la **Gráfica 5**.

4.2.4. DMF – Citrato de Sodio

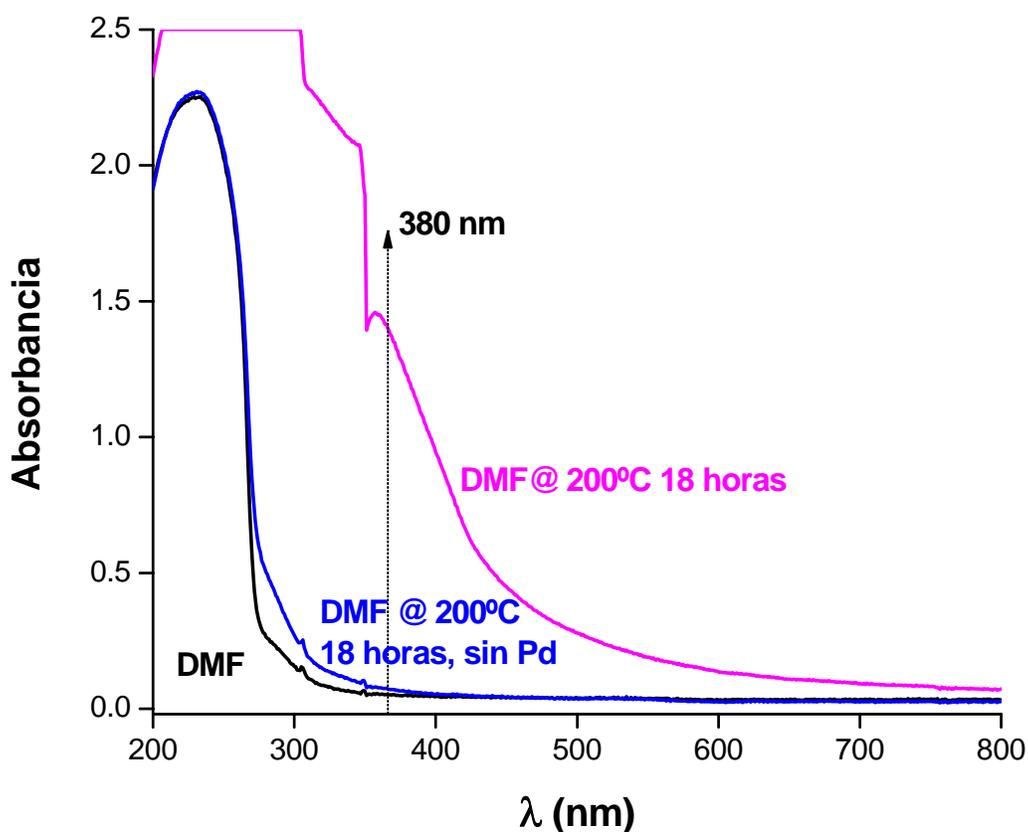
Utilizar el citrato de sodio dihidratado como agente reductor externo induce la formación de agregados esféricos de tamaño promedio de 125 nm formados por nanopartículas de 2.5 nm. Estos agregados son porosos por lo que el área superficial del catalizador es la suficiente para generar una conversión del 99.88 %, a su vez también se cuenta con la especie de Pd(II) que es reducida a Pd(0) durante la reacción²⁰ y la redispersión de los mismos por la alta temperatura. La selectividad es similar a los casos anteriores, es decir, predominante para *trans*-estilbeno con un valor de 86.28 % mostrada en la **Gráfica 5**.

4.2.5. DMF - sin reductor adicional

El DMF no cuenta con la capacidad reductora necesaria para reducir completamente al Pd(II), sin embargo las condiciones de reacción utilizadas, 200 °C, sí lo son, por lo que se obtiene una conversión de 99.87 %. Con una selectividad de 87.24% como se observa en la **Gráfica 5**

Como se puede observar en la **Gráfica 5**, al utilizar DMF como disolvente los valores de selectividad fueron sumamente similares, independientemente del método de reducción utilizado; esto se puede deber a que el disolvente utilizado en la reacción de Heck fue precisamente DMF, siendo el ultrasonido y el borohidruro de sodio los métodos de reducción que presentaron una mayor selectividad para el *trans*-estilbeno.

Por otro lado, se realizó la experimentación para comprobar que efectivamente estas condiciones de reacción favorecen la obtención de Pd(0) *in situ*, para lo cual se obtuvo el gráfico de los espectros de absorción electrónica de 3 muestras; uno corresponde a la mezcla con Pd(II) antes de ser sometido a la temperatura de 200 °C durante 18 horas, otro corresponde a esta misma mezcla después de las 18 horas, y el tercero es sólo DMF sin paladio que tuvo el mismo tratamiento de calentamiento a 200 °C durante 18 horas para observar si había algún cambio en el espectro de absorción del disolvente.



Gráfica 6. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en DMF como disolvente en una concentración de 1.7×10^{-4} M. En color negro se muestra el espectro del disolvente puro DMF, en color azul se tiene el espectro de el disolvente puro después de haber sido sometido a calentamiento a 200 °C durante 18 horas y en color rosa se muestra el espectro de la dispersión coloidal después del calentamiento durante 18 horas.

Se observa la formación de nanopartículas de Pd(0) por la señal que se obtiene alrededor de 380 nm^{8, 17}.

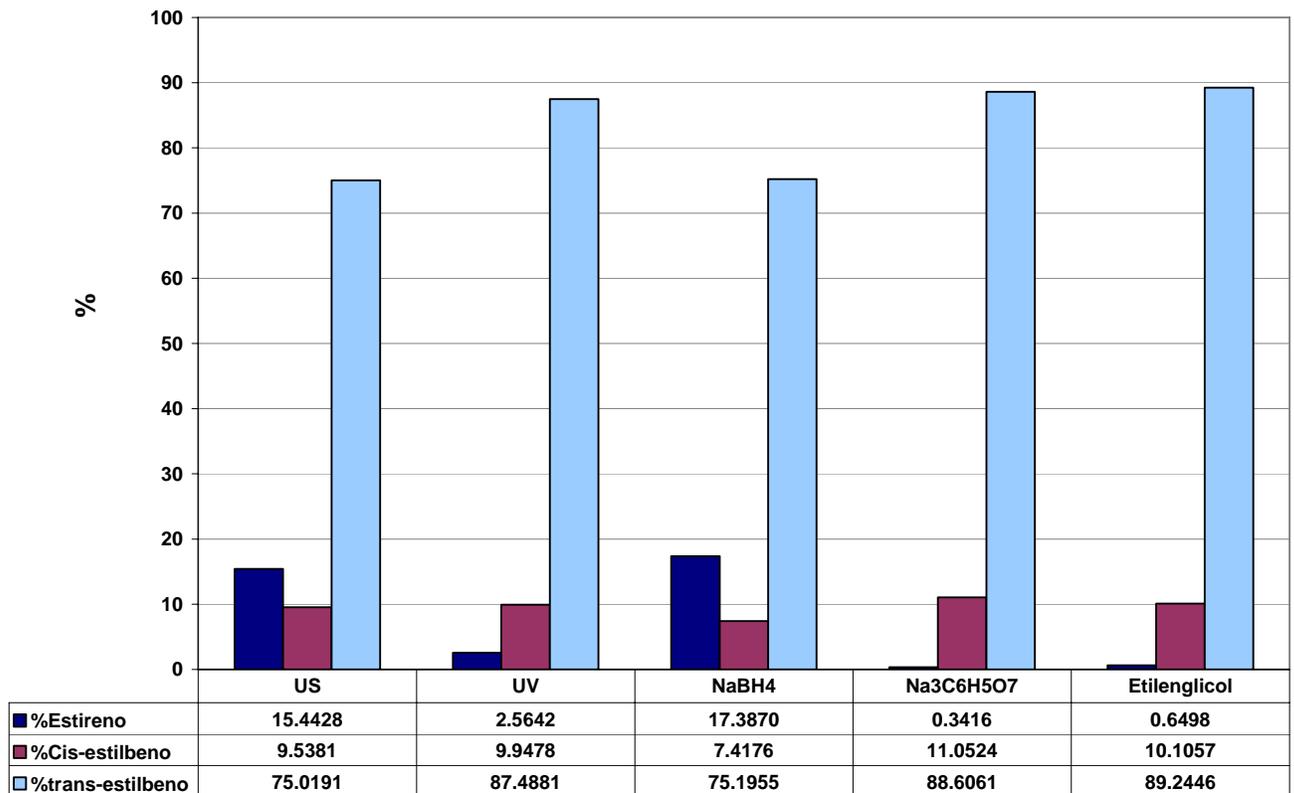
4.3. Etilenglicol

Los resultados de las reacciones realizadas por duplicado donde se utilizó el etilenglicol como disolvente se muestran en la **tabla 4** y en la **Gráficas 7 y 8**.

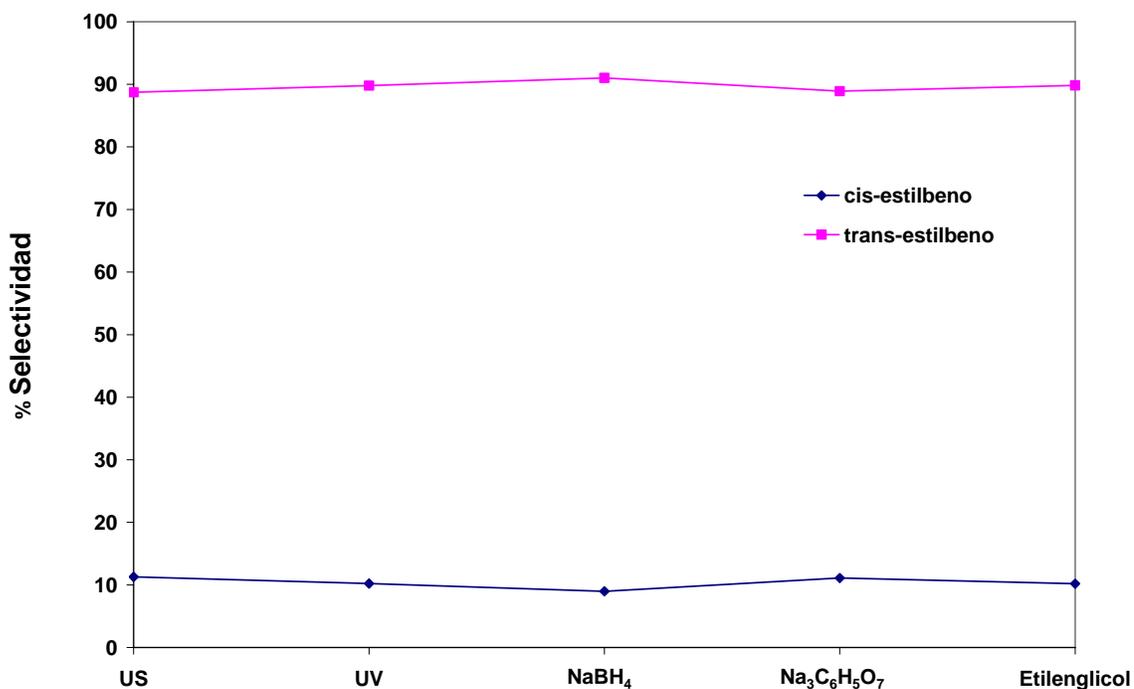
Tabla 4. Resultados de conversión de estireno empleando la dispersión coloidal de paladio en etilenglicol como disolvente.

Etilenglicol	%Estireno	%cis-estilbena	%trans-estilbena	% Conversión
US	15.4428	9.5381	75.0191	84.5572
UV	2.5642	9.9478	87.4881	97.4358
NaBH₄	17.3870	7.4176	75.1955	82.6130
Na₃C₆H₅O₇	0.3416	11.0524	88.6061	99.6585
Sin reductor adicional	0.6498	10.1057	89.2446	99.3503

ETILENGLICOL



Gráfica 7 . Resultados de conversión de estireno, empleando la dispersión coloidal de paladio en etilenglicol como disolvente, en cada reductor empleado.



Gráfica 8. Resultados de Selectividad empleando la dispersión coloidal de paladio en Etilenglicol como disolvente, en cada reductor empleado.

4.3.1. Etilenglicol - ultrasonido

Al utilizar la radiación ultrasónica para reducir la sal de paladio se formaron cúmulos muy grandes de un tamaño promedio de 500 nm, formados a su vez por agregados de nanopartículas de 20 nm, que están constituidos por nanopartículas de 2.4 nm. Estas nanopartículas son de Pd(0)²³.

Al formarse cúmulos tan grandes y compactos se redujo el área superficial del catalizador dando como resultado una conversión del 84.56%. También es relevante mencionar que el etilenglicol es el único disolvente capaz de llevar a cabo la reducción sin la necesidad de un agente reductor externo. Esto se explicará con mayor detenimiento en la reacción sin reductores adicionales. La selectividad fue de 88.72% para el *trans* – estilbeno y 11.28% para el *cis* – estilbeno, como se muestra en la **Gráfica 8**.

4.3.2. Etilenglicol - ultravioleta

Al utilizar radiación ultravioleta como reductor físico externo se obtienen en su mayoría nanopartículas de Pd(0) de 2.1 nm²³. Estas nanopartículas en su mayoría se encuentran rodeadas por lo que podría suponer nanopartículas más pequeñas que aumentan determinadamente el área superficial del catalizador presentando una conversión del 97.44%.

Se observa que la selectividad es similar a los casos anteriores, es decir, favorece la producción de *trans*-estilbeno 88.81 %, mostrado en la **Gráfica 8**.

4.3.3. Etilenglicol – Borohidruro de sodio

Para este caso en particular no es el borohidruro de sodio quien lleva a cabo la reducción de la sal de paladio agregada, se lleva a cabo una primera reacción con el etilenglicol que forma el siguiente complejo $[Na^+B^-(OCH_2OH)_4]^{26}$ que es el verdadero responsable de la reducción de Pd(II) a Pd(0). Este es un reductor más fuerte que genera cúmulos sumamente compactos y grandes pero que se mantienen en dispersión coloidal debido a la viscosidad del disolvente, ya que este complejo funciona también como agente estabilizante.

Este efecto genera que la conversión sea relativamente baja en comparación a los demás métodos siendo de 82.61 %. En la **Gráfica 7** se observa que incluso en la mezcla final se tiene mayor cantidad de estireno, 17.39%, que de *cis*-estilbeno, 7.31% . La selectividad es similar a los casos anteriores favoreciendo la producción de *trans*-estilbeno con un valor de 91.02 %, y para el *cis*-estilbeno la selectividad es de 8.98 % como se puede observar en la **Gráfica 8**. A pesar de que la conversión es baja, es con este método de reducción con el que encontramos una mejor selectividad para el *trans*-estilbeno.

4.3.4. Etilenglicol – Citrato de sodio

Para el caso del citrato como en los casos anteriores se presume una reducción lenta que permite la formación de nanopartículas de alrededor de 5 nm de tamaño, las cuales en su mayoría son de Pd(0); sin embargo, se cuenta con pequeñas cantidades de Pd(II) en la disolución que posiblemente se hayan reducido tanto

por la presencia de etilenglicol como por las condiciones de temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, dando una conversión de 99.66 %. La selectividad es similar a los casos anteriores, dando preferencia a la formación de *trans*-estilbena, 88.91%, sobre la formación de *cis*-estilbena, que es menor, 11.09% que son mostrados en la **Gráfica 8**.

4.3.5. Etilenglicol sin reductor adicional

Para este caso en particular, debido a que el etilenglicol es capaz de llevar a cabo la reducción del Pd(II) a Pd(0) por sí solo obteniéndose nanopartículas del orden de 0.5 nm que forman un arreglo espacial esférico de nanopartículas de alrededor de 2.6 nm²³, las cuales se encuentran acomodadas en un arreglo reticular muy extendido como se puede observar en la **figura 9**

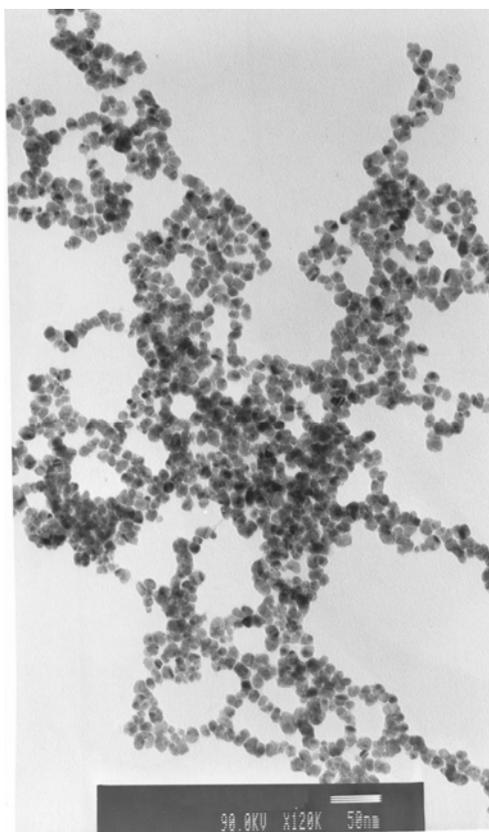
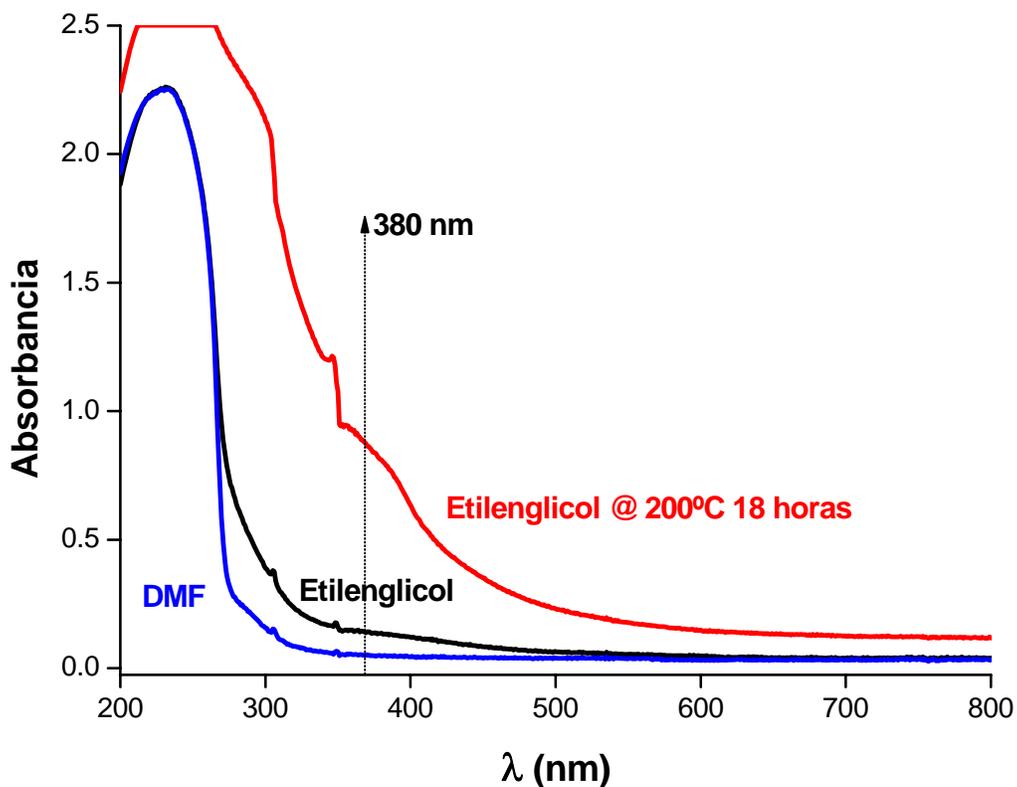


Figura 9. Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra en etilenglicol como disolvente.²³

Estas características permiten exponer un área superficial mayor que en los casos donde se utilizó algún agente reductor adicional, lo que se confirma con la obtención de una conversión de 99.35 % y de selectividad dominante para el *trans*-estilbeno, 89.83% y para el *cis*-estilbeno 10.17%

Además, en el caso de que quede Pd(II) presente, éste es reducido por las condiciones de temperatura de la reacción, como se observa en la **Gráfica 9** que muestra los espectros de absorción, como se realizó con los disolventes anteriores; la señal antes de ser sometido a las condiciones de reacción; la señal después de 18 horas bajo las condiciones de reacción de catálisis y el disolvente a las mismas condiciones.



Gráfica 9. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en etilenglicol como disolvente en una concentración de 1.7×10^{-4} M. En color azul se muestra el espectro del disolvente puro DMF, en color negro se tiene el espectro de la dispersión coloidal antes del calentamiento en color rojo se muestra el espectro de la dispersión coloidal después del calentamiento durante 18 horas.

En la **Gráfica 9** se puede observar claramente la aparición de la señal a 380 nm⁸ característica de cúmulos de nanopartículas de Pd(0)¹⁷ que fueron sintetizadas por la acción conjunta de la temperatura y el poder reductor del etilenglicol.

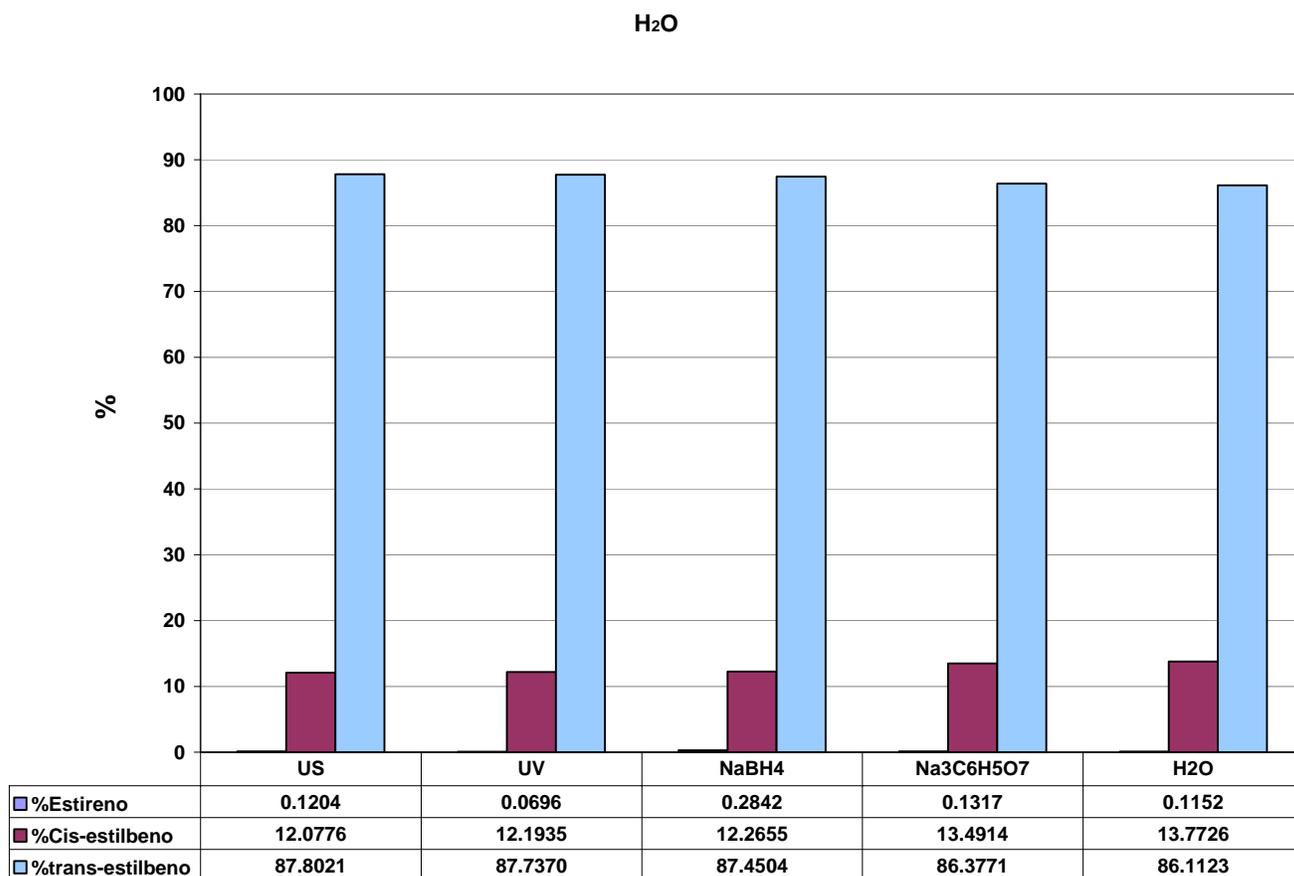
4.4. Agua

Los resultados de las reacciones realizadas por duplicado donde se utilizó agua como disolvente se muestran en la **tabla 4**.

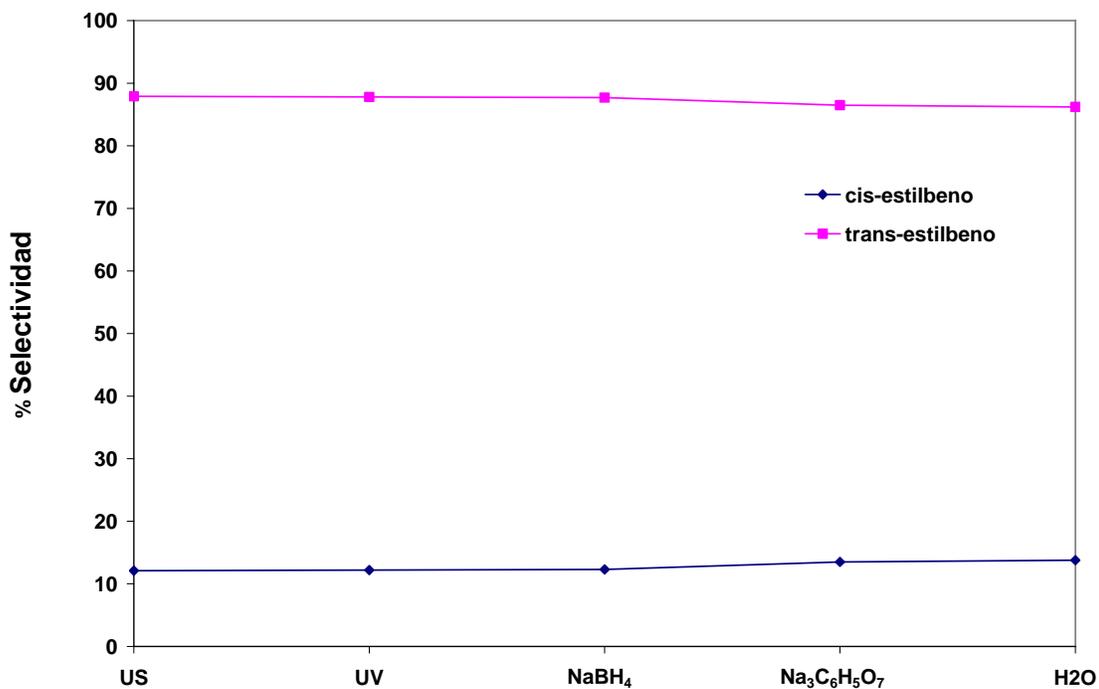
Tabla 5. Resultados de conversión de estireno empleando la dispersión coloidal de paladio en agua como disolvente.

Agua	%Estireno	%cis-estilbeno	%trans-estilbeno	% Conversión
US	0.1204	12.0776	87.8021	99.8797
UV	0.0696	12.1935	87.7370	99.9305
NaBH₄	0.2842	12.2655	87.4504	99.7159
Na₃C₆H₅O₇	0.1317	13.4914	86.3771	99.8684
sin reductor adicional	0.1152	13.7726	86.1123	99.8849

Para observar de manera más clara la selectividad y conversión obtenidas para la dispersión coloidal de paladio en Agua, se elaboraron las **Gráficas 10 y 11**, que compara los porcentajes de cada producto de la reacción para cada método de reducción de Pd(II) en Agua como disolvente



Gráfica 10. Resultados de conversión de estireno, empleando la dispersión coloidal de paladio en agua como disolvente, en cada reductor empleado.



Gráfica 11. Resultados de Selectividad empleando la dispersión coloidal de paladio en Agua como disolvente, en cada reductor empleado.

Para todos los casos en los que se utilizó agua como disolvente se obtienen nanopartículas de PdO (óxido de paladio) siendo la excepción donde se utilizó NaBH₄ (borohidruro de sodio) ²³.

4.4.1. H₂O – Ultrasonido

Al utilizar radiación ultrasónica como agente reductor externo se observan nanopartículas de alrededor de 3.1 nm que a su vez forman agregados de 12.5 nm. Se realizó un estudio de rayos X de polvos²³ demostrando que las nanopartículas son de óxido de paladio, sin embargo, la reacción no fue completa dejando materia prima disuelta en el medio de reacción.

La conversión que se obtuvo fue de 99.88 % probablemente debido a que en las condiciones a las que se realiza la reacción de Heck ocurre la reducción del Pd(II) a Pd(0)¹⁷, lo cual se explicará más a fondo en la muestra sin reductor

adicional. Por otra parte, en caso de que no se reduzca por completo el Pd(II), éste puede ser capaz de realizar la catálisis a través del mecanismo de Pd(II)/Pd(IV)²¹.

La reacción tiene una mayor selectividad para el *trans*-estilbena, 87.91%, que el *cis*-estilbena 12.09% como se puede observar en la **Gráfica 11** por las mismas razones explicadas en la sección correspondiente a DMSO sin reductor adicional, pág 34.

4.4.2. H₂O – ultravioleta

Cuando se utiliza radiación ultravioleta como agente reductor externo se obtiene un arreglo espacial en forma de red, compuesto de agregados de nanopartículas de tamaño promedio de 20 nm formadas a su vez por nanopartículas de 2 nm, de óxido de paladio²³.

Dado que el ultravioleta no cuenta con un poder reductor suficiente, se observa materia prima remanente en la disolución y óxido de paladio formado por la reacción entre la sal de paladio agregada y el agua.



Tanto la materia prima aún presente en la disolución, como el PdO pueden ser reducidos en las condiciones que se lleva a cabo la reacción de Heck, promoviendo una superficie apropiada para realizar el proceso catalítico, dando una conversión del 99.93 %.. La selectividad es similar a los casos anteriores, dando un valor para el *trans*- estilbena de 87.80% y para el *cis* – estilbena de 12.20%, como se muestra en la **Gráfica 11**.

4.4.3. H₂O – Borohidruro de Sodio.

Al realizar la reducción del Pd(II) con borohidruro de sodio como agente reductor adicional, se obtienen aglomeraciones de nanopartículas de alrededor de 12.5 nm formados por nanopartículas de 1.25 nm, las cuales son de Pd(0)²³

La conversión que se obtuvo utilizando estas nanopartículas fue de 99.72 % con una selectividad predominante para el *trans*-estilbeno de 87.70% y para el *cis*-estilbeno de 12.30% mostrado en la **Gráfica 11**.

4.4.4. H₂O – Citrato de sodio

Se propuso que con el citrato de sodio dihidratado se genera un efecto protector que no permite ni la formación de óxido de paladio, ni la reducción de la sal de paladio agregada por lo que lo único que se obtiene son agregados de nanopartículas de materia prima, es decir, de [PdCl₂(CH₃CN)₂] con un tamaño promedio de 31.25 nm formados por nanopartículas más pequeñas de un tamaño de promedio de 2 nm²³. Los agregados de nanopartículas de materia prima sufren una reducción debida a la temperatura en la que se lleva a cabo la reacción de Heck analizada en este trabajo de tesis, lo cual se encuentra demostrado mediante un experimento que será explicado en el apartado de la muestra sin reductores adicionales. Con este sistema, se obtuvo un 99.87 % de conversión total con un 86.49% del isómero *trans* mayoritario y un 13.51 % del isómero *cis*.

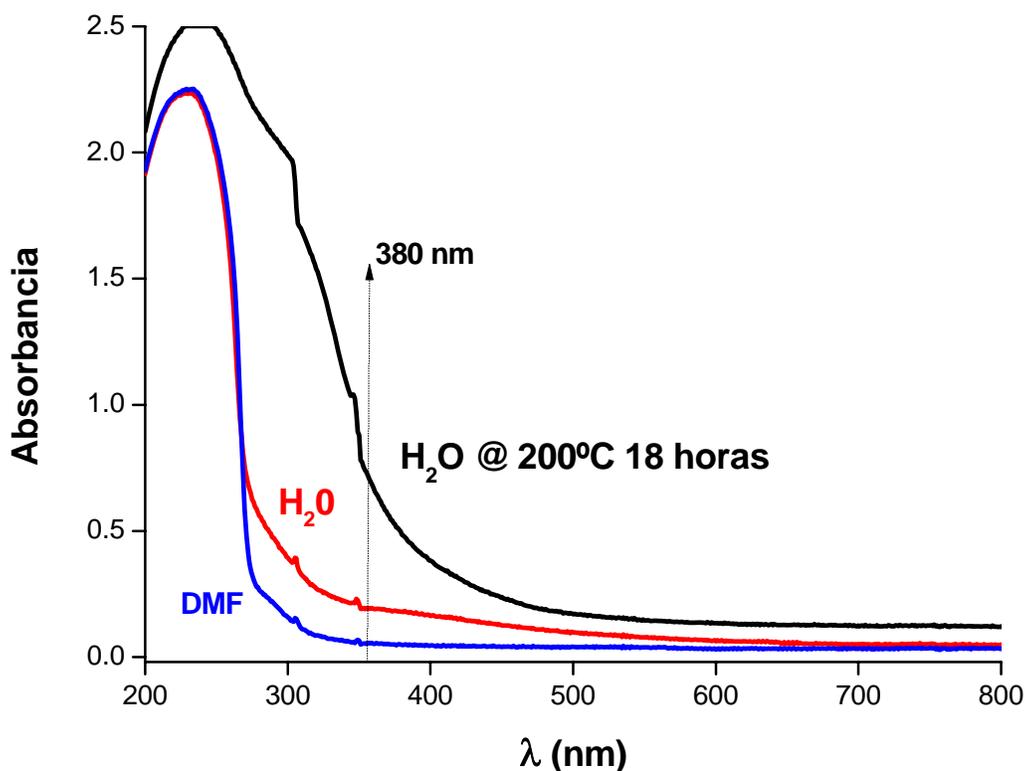
4.4.5. H₂O – sin reductor adicional

Cuando no se agrega ningún agente reductor externo ya sea físico o químico a la disolución de la sal de Pd en agua como disolvente, se lleva a cabo una sustitución, que da lugar a agregados de nanopartículas de PdO (óxido de paladio) de tamaño promedio de 25 nm constituidas por nanopartículas más pequeñas, del orden de 2.5 nm en promedio²³.

Tomando en cuenta que cuando el Pd(II) presente en el óxido de paladio es sometido a 200 °C durante 18 horas, es decir, las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción de Heck, presenta una reducción a Pd(0), dando lugar a una conversión del 99.88 % con una selectividad similar a los casos anteriores que favorece la producción de *trans*-estilbeno con un 86.21% y para el *cis*-estilbeno de 13.79% como se puede observar en la **Gráfica 11**.

De manera general, en la **Gráfica 11**, se observa que la selectividad es independiente del método de reducción, con una ligera mayoría hacia *trans*-estilbeno con el método de reducción con ultrasonido.

En la **Gráfica 12**, se muestran los espectros de absorción electrónica obtenidos al realizar la experimentación donde se somete una mezcla de las nanopartículas formadas en agua y posteriormente agregadas a un volumen proporcional de DMF al utilizado en la reacción, a una temperatura de 200 °C durante 18 horas como está especificado en el método experimental.



Gráfica 12.. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en H₂O como disolvente en una concentración de 1.7×10^{-4} M. En color azul se muestra el espectro del disolvente puro DMF, en color rojo se tiene el espectro de la dispersión coloidal antes del calentamiento, en color negro se muestra el espectro de la dispersión coloidal después del calentamiento durante 18 horas.

Se observa claramente que el espectro de absorción electrónica, después de las condiciones de reacción, genera una señal alrededor de los 380 nm que evidencia la formación de nanopartículas de Pd(0)^{8,17}. Además la disolución

mostró precipitados de color negro, que también se ven reflejados en el espectro de absorción ya que el espectro muestra un desplazamiento en el nivel de absorbancia, llamado desplazamiento por sólidos moleculares.

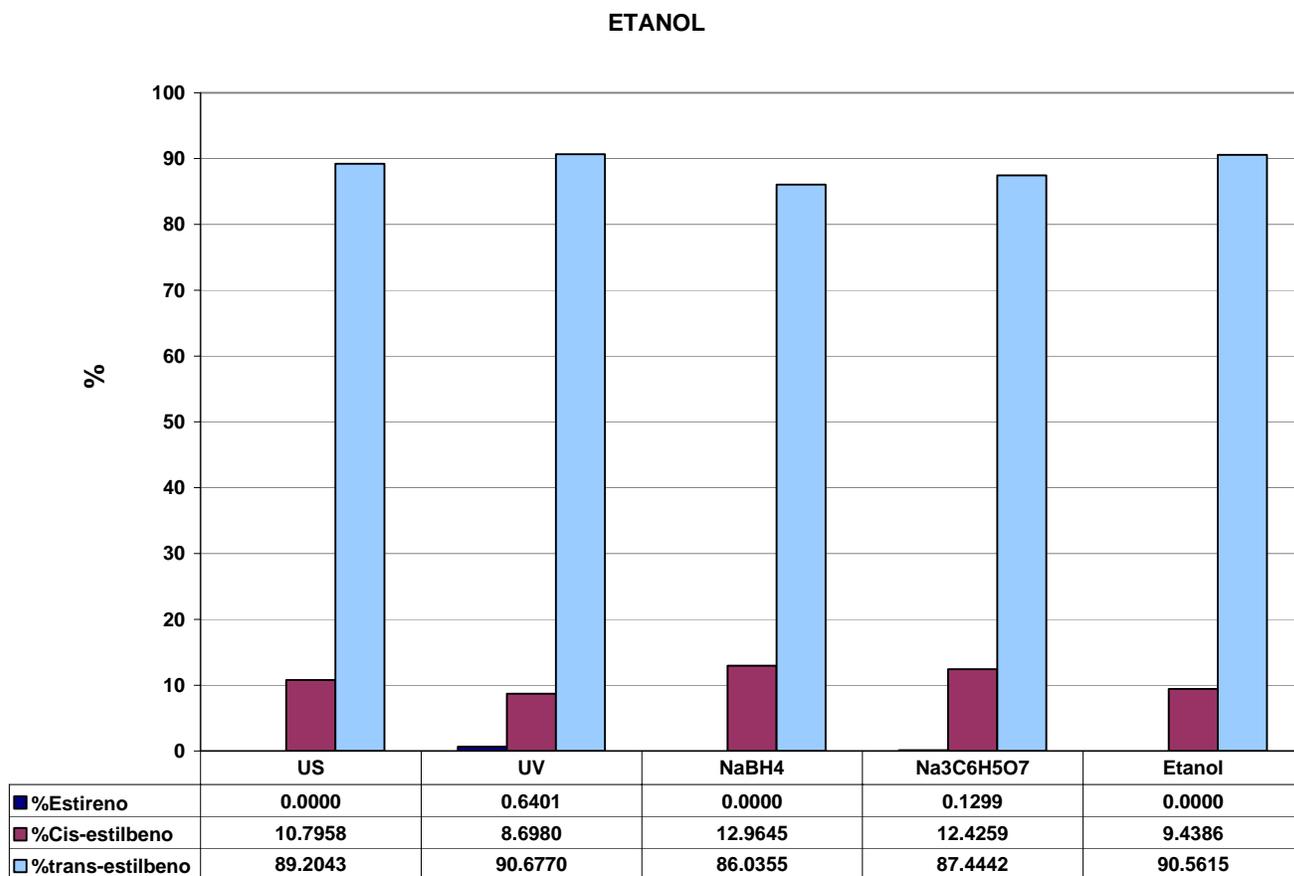
4.5. Etanol

Los resultados de las reacciones realizadas por duplicado donde se utilizó etanol como disolvente se muestran en la **tabla 6** y en la **Gráfica 13**.

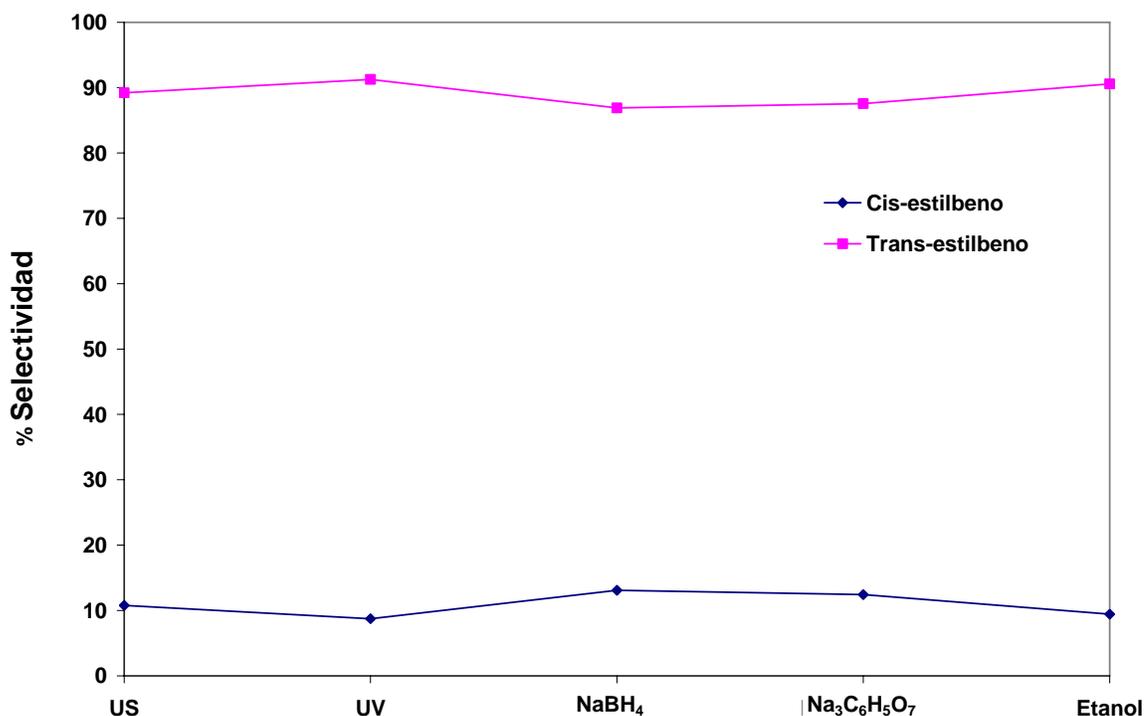
Tabla 6. Resultados de conversión de estireno empleando la dispersión coloidal de paladio en etanol como disolvente.

Etanol	%Estireno	%cis-estilbeno	%trans-estilbeno	%Conversión
US	0.0000	10.7958	89.2043	100.0000
UV	0.6401	8.6980	90.6770	99.3599
NaBH₄	0.0000	12.9645	86.0355	100.0000
Na₃C₆H₅O₇	0.1299	12.4259	87.4442	99.8701
sin reductor adicional	0.0000	9.4386	90.5615	100.0000

Para observar de manera más clara la selectividad y conversión obtenidas para la dispersión coloidal de paladio en etanol, se elaboraron las **Gráficas 13 y 14**, que compara los porcentajes de cada producto de la reacción para cada método de reducción de Pd(II) en etanol como disolvente



Gráfica 13. Resultados de conversión de estireno, empleando la dispersión coloidal de paladio en etanol como disolvente, en cada reductor empleado.



Gráfica 14 Resultados de Selectividad empleando la dispersión coloidal de paladio en Agua como disolvente, en cada reductor empleado.

4.5.1. Etanol – Ultrasonido

Cuando se utiliza radiación ultrasónica como agente reductor externo se obtienen nanopartículas de Pd(0) de geometría esférica de tamaño promedio de 4 nm que se mantienen en suspensión coloidal sin generar aglomerados de mayor tamaño²³. Investigaciones previas revelan que la reducción con ultrasonido no es completa, sin embargo, se sintetizan nanopartículas *in situ* al ser sometidas a las condiciones de la reacción. Ambos efectos aumentan considerablemente la superficie del catalizador logrando así una excelente conversión del 100%. De los productos obtenidos, se tiene 10.80% de *cis*-estilbeno y 89.2 % de *trans*-estilbeno que se observan en la **gráfica 14**.

4.5.2. Etanol – Ultravioleta

Cuando se utiliza radiación ultravioleta para llevar a cabo la reducción de la sal de paladio agregada se obtienen nanopartículas pequeñas de alrededor de 3 nm de Pd(0) que forman pequeños cúmulos. Esta reducción no es completa por lo que queda materia prima dispersa en la disolución, la cual es reducida a Pd(0) por la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción ¹⁷. Tales condiciones promueven una conversión total del 99.36 % y una selectividad similar a las reportadas anteriormente, es decir, la reacción es selectiva para el *trans*-estilbena de 91.25% y para el *cis*-estilbena de 8.75% mostrado en la **Gráfica 14**, siendo éste el método que produce la mayor selectividad hacia el isómero *trans*.

4.5.3. Etanol – Borohidruro de sodio

Siendo etanol el disolvente utilizado se tiene la ventaja de que las nanopartículas sintetizadas no presentan una agregación al reducir la sal de paladio con borohidruro de sodio como pasa en el resto de los disolventes utilizados; obteniéndose nanopartículas cuasiesféricas y con un tamaño promedio de 2 nm ²³. También, como se ha mencionado en los disolventes anteriores, al utilizar borohidruro de sodio la reducción es completa. Este conjunto de características permite que la conversión obtenida con este catalizador sea del 100 %, con una selectividad similar a las anteriores, para el *trans*-estilbena se tuvo una selectividad de 86.90 % y para el *cis*-estilbena 13.10 % mostrados en la **Gráfica 14**, siendo éste el método donde se tuvo la menor selectividad para el *trans*-estilbena.

4.5.4. Etanol - Citrato de sodio

Cuando se utiliza etanol como disolvente y citrato de sodio como agente reductor adicional, se lleva a cabo una reducción incompleta donde se obtiene una mezcla de nanopartículas de Pd(0) y PdO (óxido de paladio)²³. La obtención de nanopartículas de PdO puede deberse principalmente a que el etanol utilizado contiene un porcentaje de agua disuelta, la cual sería la responsable de esta reacción.

Cabe mencionar que al tener una reducción incompleta también se cuenta con materia prima dispersa en la disolución, la cual al encontrarse a 200 °C, que es la temperatura de la reacción, se reduce a Pd(0) nanoparticulado que participa en la catálisis como una reserva de átomos de Pd(0) que después del ciclo catalítico regresan a formar parte de las nanopartículas.^{17,21}

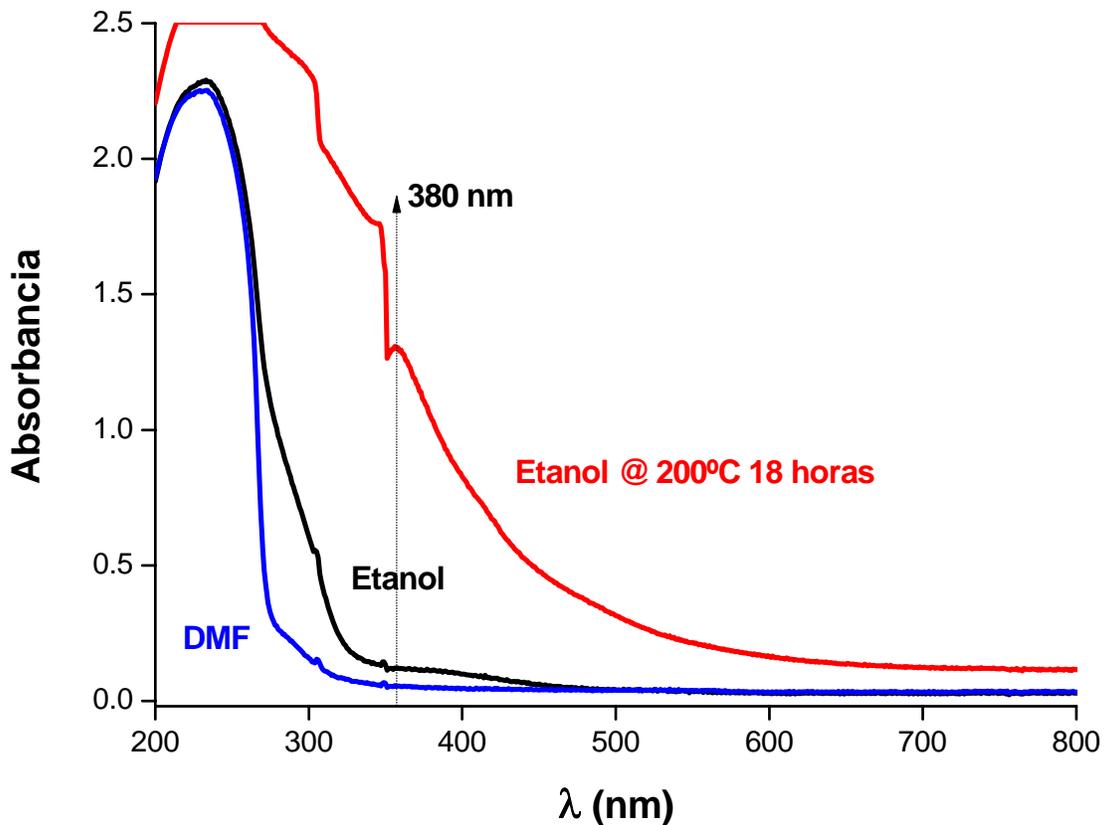
Esta serie de eventos generan una conversión de 99.87 % y una selectividad que es predominante para el *trans*-estilbeno de 87.56 % y para el *cis*-estilbeno de 12.44%, por las causas explicadas anteriormente.

4.5.5. Etanol – sin reductor adicional

Estudios previos mostraron que al utilizar etanol no se puede lograr una reducción de la sal de paladio agregada, por lo que en la disolución final sólo se tienen nanopartículas formadas por materia prima²³.

A pesar de que el etanol no puede reducir al Pd(II) por sí mismo, al ser llevado a 200 °C durante 18 horas, el paladio(II) se reduce a nanopartículas de Pd(0), que son las responsables de actuar como catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C, dando una conversión del 100 %, probablemente debida a la formación lenta de estas nanopartículas y a que, al agregar la disolución de paladio en etanol a la mezcla de reacción, la concentración de paladio es mucho menor, lo cual impide que se formen agregados grandes y por lo tanto se tenga una mayor área superficial.

Para comprobar el hecho de que el paladio(II) se reduce a Pd(0) en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo de investigación de manera experimental, se sometió a la muestra de catalizador a las condiciones de la reacción, es decir, a 200 °C durante 18 horas. A continuación se obtuvieron los espectros de absorción obtenidos antes y después del experimento (**Gráfica 15**).

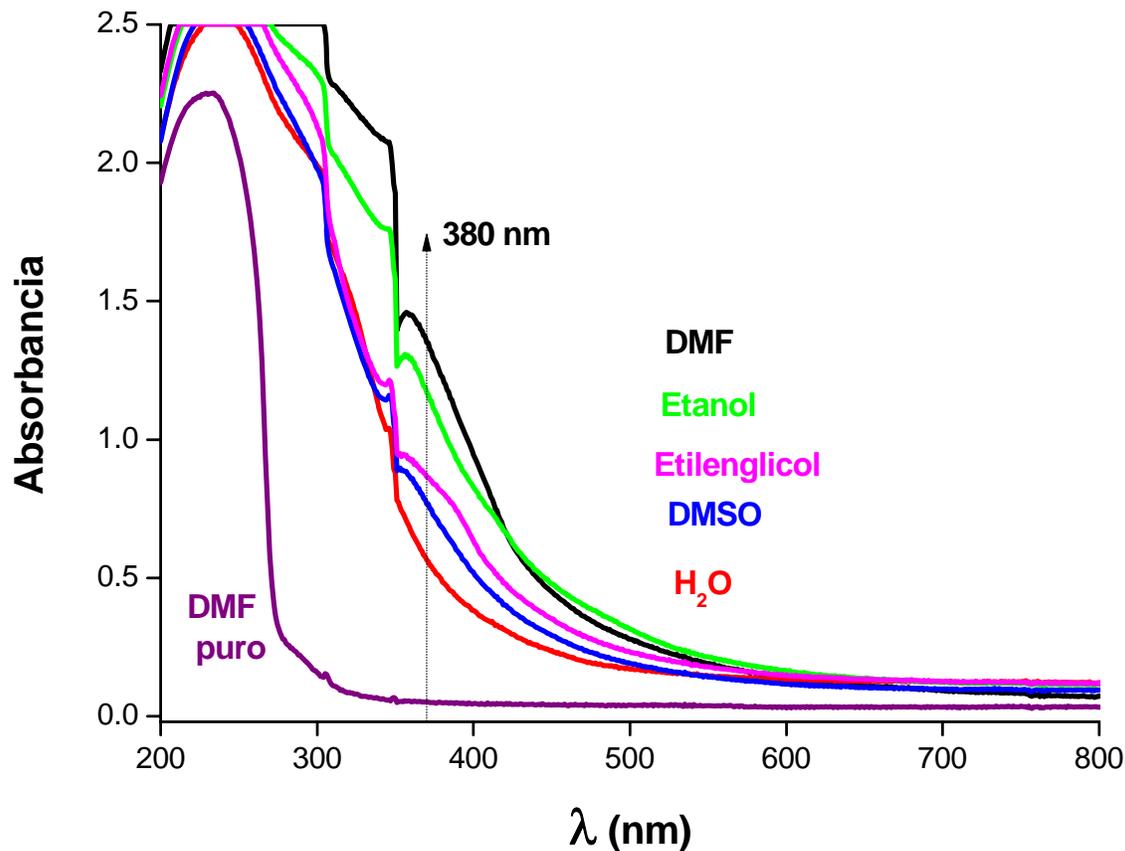


Gráfica 15. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en etanol como disolvente en una concentración de 1.7×10^{-4} M. En color azul se muestra el espectro del disolvente puro DMF, en color negro se tiene el espectro de la dispersión coloidal antes del calentamiento en color rojo se muestra el espectro de la dispersión coloidal después del calentamiento durante 18 horas.

En la gráfica se puede apreciar que, al someter la muestra a las condiciones de la reacción se forman nanopartículas de Pd(0) que presentan una señal en el espectro a 380 nm ^{8,17}. De donde podemos concluir que, al utilizar etanol como disolvente, cualquier resto de materia prima que esté presente en la mezcla reactiva va a formar nanopartículas de Pd(0) *in situ*, promoviendo su acción.

4.6. Resultados de la experimentación para determinar la formación de nanopartículas en las condiciones de reacción catalíticas empleadas en este trabajo de investigación

Se realizó un espectro de absorción electrónica de cada uno de las muestras sometidas a las condiciones de reacción, es decir, 200 °C durante 18 horas. A cada una de las cuales, se le determinó su espectro de absorción electrónica, de donde se obtuvo la **gráfica 16**. Donde se puede observar claramente que todos los espectros muestran una señal alrededor de los 380 nm⁸ lo que implica la formación de nanopartículas de Pd(0)²⁰, como se ha mencionado en cada una de las muestras sin reductor adicional para cada disolvente.



Gráfica 16. Espectros de absorción de las dispersiones coloidales en cada uno de los disolventes trabajados (DMF, H₂O, DMSO, etanol y etilenglicol) en una concentración de 1.7×10^{-4} M después del tratamiento de 200 °C durante 18 horas. De color rojo se muestra el del agua, de azul el del DMSO, de verde el de etanol, rosa el de etilenglicol, negro el de DMF, y en color morado es el del disolvente puro.

Cabe mencionar que estos experimentos se realizaron con una concentración de Pd mayor a la que se utilizó en la reacción de Heck estudiada; puesto que la concentración utilizada en la reacción analizada no está dentro de los parámetros de detección del espectrofotómetro utilizado.

El hecho de que se tenga una dispersión de nanopartículas metálicas homogénea a las condiciones de reacción empleadas en la catálisis, puede estar facilitando la reacción de acoplamiento, por lo que las conversiones que se alcanzan, superan el 94 %.

El inconveniente que presenta la catálisis homogénea es que resulta difícil de separar el catalizador una vez que la reacción ha alcanzado un estado de equilibrio, lo que implica problemas de costo elevado y, sobre todo, problemas de pureza del producto formado. Sin embargo, el empleo de nanofiltros puede ayudar en la recuperación y reutilización del nanocatalizador, pero esto es tema de otros trabajos de nuestro grupo de trabajo.

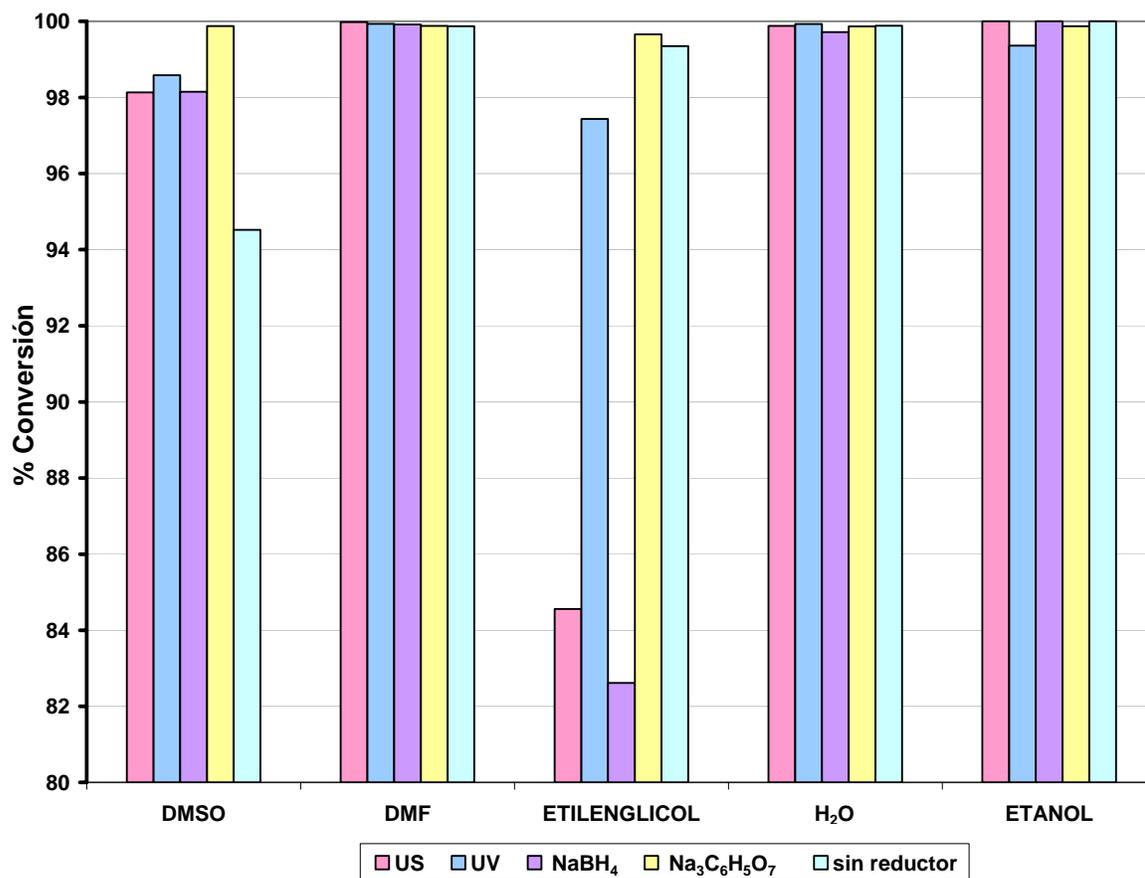
De la **Gráfica 16**, se puede observar que la señal asignada a la formación de nanopartículas de Pd(0) alrededor de 380 nm ⁸, es mas apreciable en la dispersión de DMF, seguida por Etanol, Etilenglicol, DMSO y finalmente agua; lo que nos lleva a la conclusión de que se tiene una mayor concentración de nanopartículas de Pd(0) dispersas en dimetilformamida, que va disminuyendo en los disolventes mencionados hasta llegar al agua. Por otro lado, el mayor precipitado óptico corresponde al agua y el menor a la dimetilformamida, que coincide con la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0) de mayor tamaño que salen de la dispersión de agua comparado con dimetilformamida que presenta el precipitado óptico menor y por lo tanto una menor concentración de cúmulos de nanopartículas que salen de la dispersión.

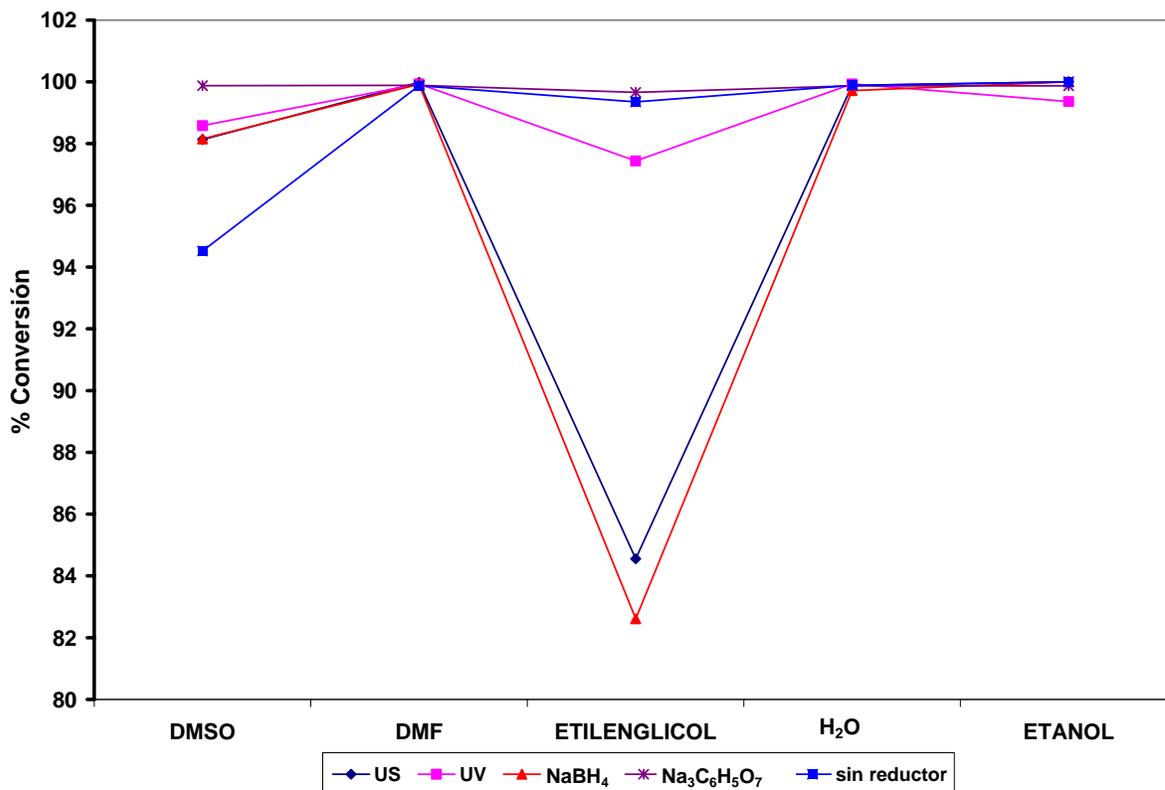
4.7. Comparación general de los métodos de reducción y los disolventes

Para evaluar la dependencia de las condiciones de reducción para la obtención de las nanopartículas metálicas de Pd(0), se analizaron los resultados gráficamente y se describen a continuación.

4.7.1 Conversión total (isómeros *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno) para cada disolvente de trabajo en cada método de reducción empleado (**Gráficas 17 y 18**);

Gráfica 17. Porcentaje de conversión en función del disolvente empleado.



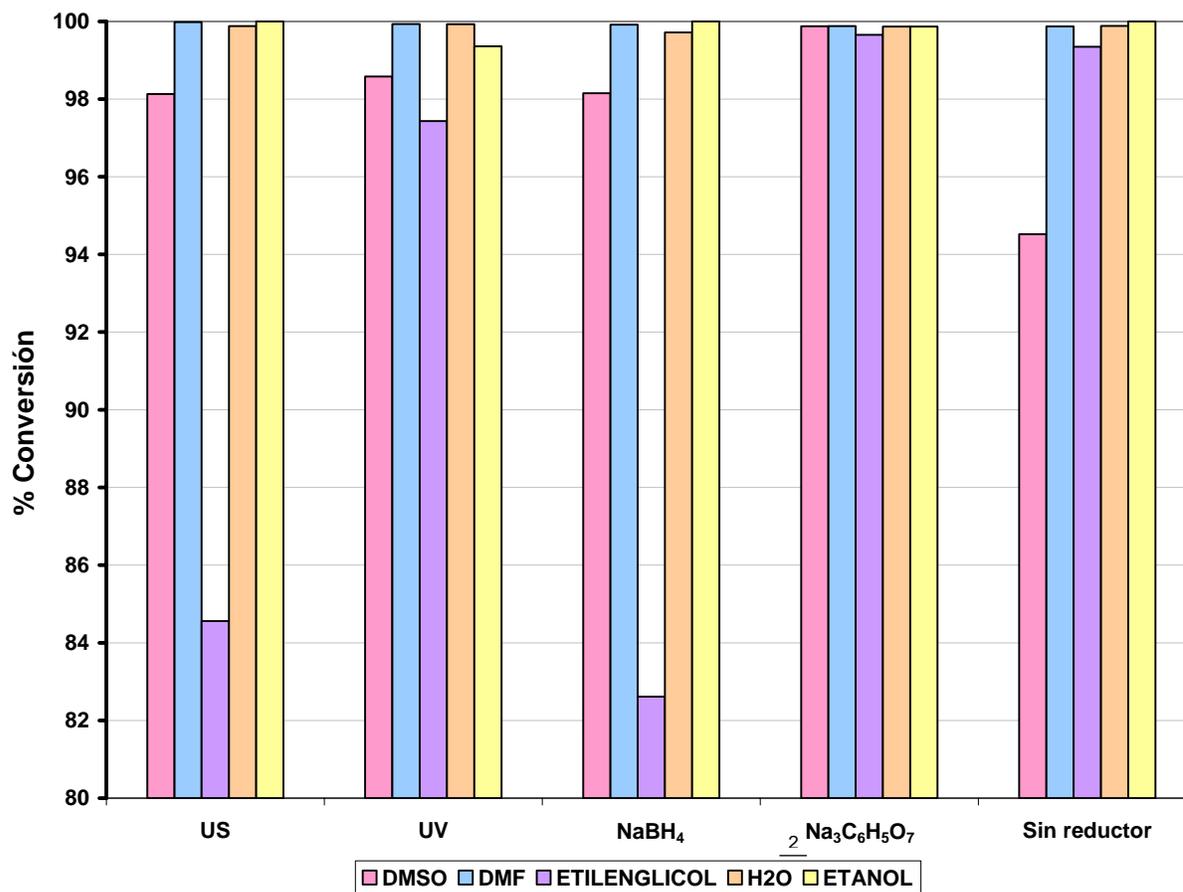


Gráfica 18. Porcentaje de conversión en función del disolvente empleado.

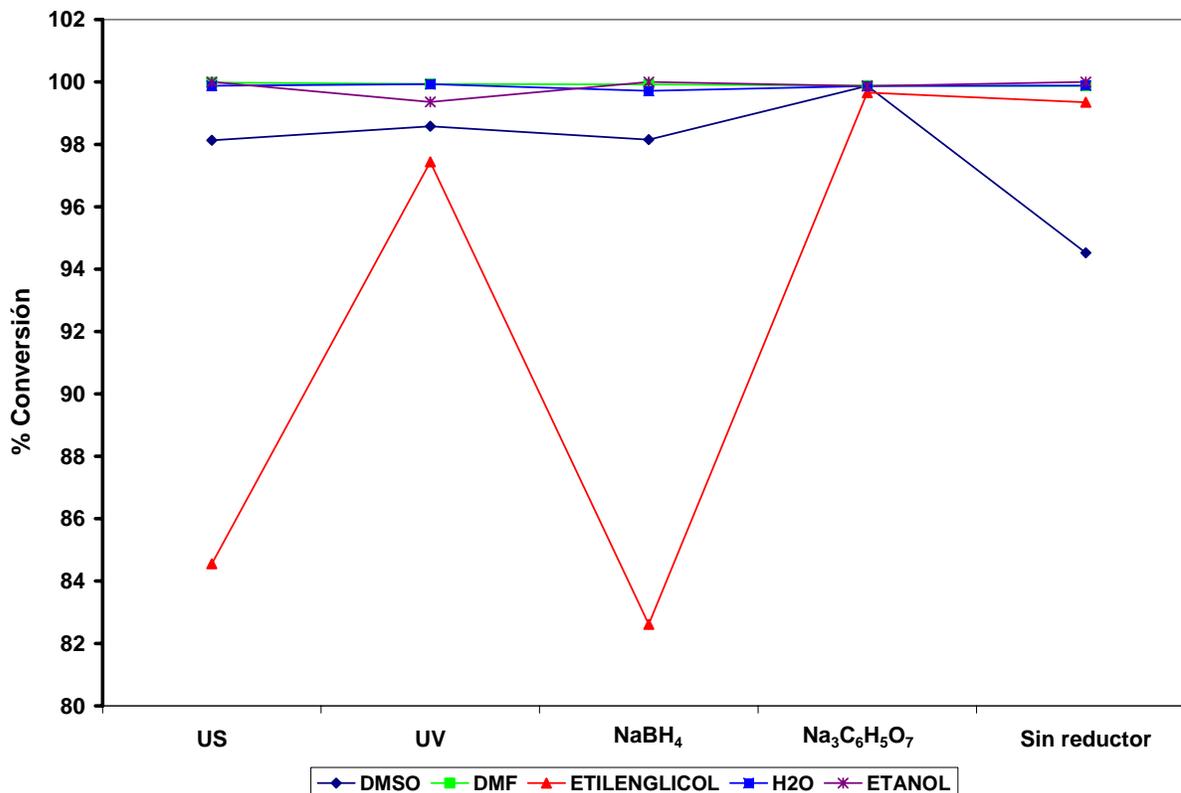
De manera general se observa que los resultados que presentan la mejor conversión total son los obtenidos al utilizar DMF, agua y etanol como disolventes para la formación de las nanopartículas con todos los métodos de reducción; ya que todos se encuentran muy cercanos al 100% de conversión; así como en DMSO con citrato de sodio como reductor.

De ésta misma gráfica, se puede observar que el etilenglicol es el disolvente en el que se obtiene una menor conversión total; esto puede explicarse en función de que éste es el disolvente que reduce al Pd(II), generando NPs de Pd(0) ²³ por lo que, al añadir un agente reductor externo, la producción de NPs de Pd(0) es más rápida y se forman cúmulos más grandes, que salen de la dispersión coloidal, disminuyendo la cantidad y eficiencia del mismo, que coincide con el análisis realizado en la **Gráfica 16**.

4.7.2 Conversión total (isómeros *cis*-estilbena, *trans*-estilbena) para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo (Gráficas 19 y 20);



Gráfica 19. Porcentaje de conversión en función del agente reductor utilizado.



Gráfica 20. Porcentaje de conversión en función del agente reductor utilizado.

En las **Gráficas 19 y 20** se observa, a grosso modo, que el citrato de sodio es el mejor reductor adicional, independientemente del disolvente que se utilice, ya que para cada uno de los disolventes se formaron nanopartículas de paladio capaces de catalizar la reacción de Heck, dando conversiones sumamente cercanas al 100 %. De forma general, esto sugiere que, el citrato de sodio lleva a cabo la reducción de Pd(0) y la formación de nanopartículas de manera más lenta, obteniendo nanopartículas más pequeñas y por lo tanto con mayor área superficial para realizar la catálisis. Cabe mencionar que el citrato de sodio no funciona como reductor en todos los disolventes, como ya se mencionó para el caso del agua.

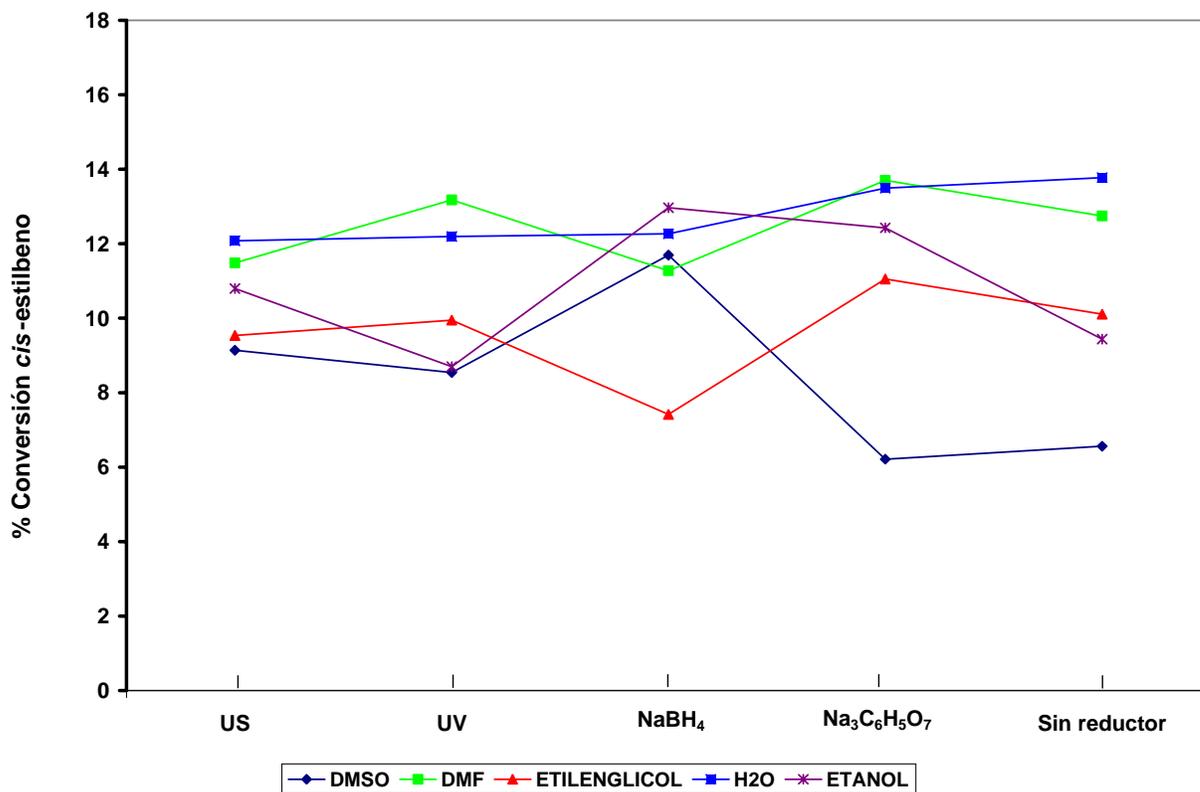
En general, para el resto de los métodos de reducción empleados, se puede observar la importancia del disolvente utilizado; donde las dispersiones en etilenglicol presentan los valores más bajos de conversión.

El realizar la reducción del paladio(II) con radiación ultravioleta permitió conversiones superiores al 97 %.

Finalmente, las muestras que no fueron sometidas a ningún agente reductor adicional, muestran conversiones mayores al 94 %. Excepto en el caso de etilenglicol, que es capaz de reducir a la sal de paladio(II) agregada por sí mismo y formar nanopartículas de Pd(0), el resto de los disolventes no forman Pd(0) en cantidades medibles y, el paladio es introducido a la mezcla reactiva en estado de oxidación 2+ mayoritariamente.

Se ha sugerido que cuando el paladio(II), se somete a las condiciones de la reacción de Heck, es decir, a 200 °C durante 18 horas, es reducido a Pd(0) ¹⁷, por lo que se realizó un experimento en el que se puso una cantidad de cada una de las dispersiones coloidales en los diferentes disolventes en DMF y ésta mezcla se dejó a reflujo a 200 °C durante 18 horas, como se explica en el método experimental. Se obtuvo el espectro de absorción de cada una de las dispersiones y se observó que si se obtienen nanopartículas de Pd(0). Los resultados de esta experimentación se encuentran en cada uno de los apartados de discusión referentes a los sistemas en los que no se tiene reductor adicional al disolvente y al final del análisis de resultados.

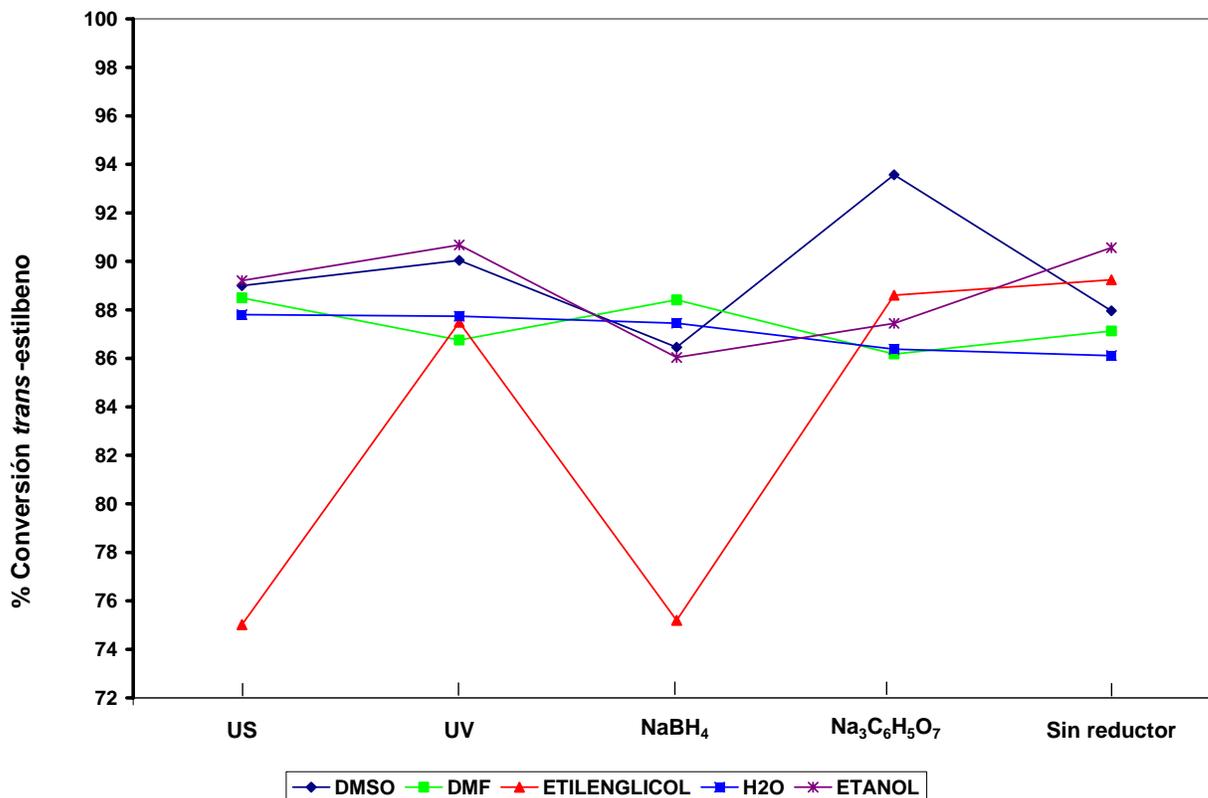
4.7.3 Conversión hacia el isómero *cis*-estilbena para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo **Gráfica 21**.



Gráfica 21. Conversión hacia el isómero *cis*-estilbena para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo

Se observa que, de manera general, la conversión de *cis*-estilbena es baja, es decir, no supera el 14 % de conversión, sin embargo cabe mencionar que todas las muestras presentaron un porcentaje de éste compuesto. Si lo que se pretende es tener una menor cantidad de *cis*-estilbena, el disolvente utilizado y el método de reducción serían DMSO con citrato de sodio. Por otro lado, si lo que se busca es una mayor conversión de *cis*-estilbena, a partir de los resultados obtenidos en esta tesis, el disolvente óptimo sería agua sin la necesidad de tener un método de reducción adicional.

4.7.4 Conversión hacia el isómero *trans*-estilbeno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo **Gráfica 22**

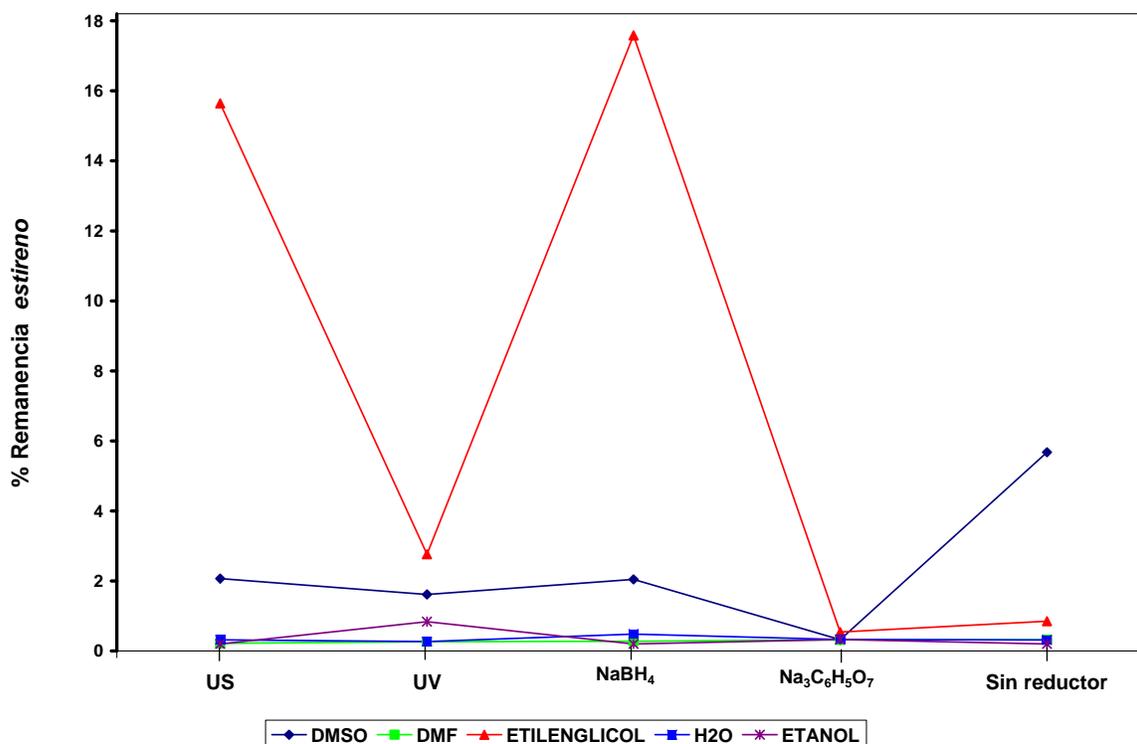


Gráfica 22. Conversión hacia el isómero *trans*-estilbeno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo

Se puede observar en la **Gráfica 22**, que en general el disolvente que tuvo los valores más bajos de conversión para el *trans*-estilbeno fue el etilenglicol, llegando a presentar valores cercanos al 74 % de conversión para el ultrasonido y el borohidruro de sodio. Las razones de estos comportamientos fueron explicadas en sus respectivas secciones, es decir, la formación de cúmulos de gran tamaño.

También es notable que cuando se utiliza DMSO como disolvente y citrato de sodio como agente reductor, se obtiene la mayor conversión de *trans*-estilbeno. De manera general la conversión para este compuesto para el resto de los disolventes y métodos de reducción se encontró alrededor del 88 %.

4.7.5 Remanencia de estireno para cada método de reducción empleado, en cada uno de los disolventes de trabajo **Gráfica 23**.



Gráfica 23. Remanencia de estireno en función del método de reducción utilizado para cada disolvente.

Se observa claramente que el disolvente que propició una mayor remanencia de estireno es el etilenglicol, especialmente cuando se utilizó ultrasonido y borohidruro de sodio como agentes reductores. Como se explicó anteriormente esto se debe a que el etilenglicol es capaz de reducir al paladio sin la necesidad de añadir otro reductor, por lo cual se obtienen nanopartículas de mayor tamaño e incluso cúmulos, que reducen la superficie del catalizador y además salen de la reacción de catálisis homogénea.

Por otro lado, los disolventes que tuvieron menor remanencia de estireno fueron DMF, agua y etanol. Ésto está directamente relacionado con los porcentajes de conversión que se mostraron anteriormente, pues tomando en cuenta que la reacción es 1:1 entre el estireno y el bromobenceno, la cantidad de estireno representa la cantidad de bromobenceno que consumida en la reacción y, por lo tanto, la conversión que se tuvo en la reacción.

5. Conclusiones

- ✓ Las nanopartículas de Pd(0) sí mostraron actividad catalítica presentando variaciones dependiendo de los distintos métodos de reducción utilizados en los diferentes disolventes.
- ✓ El disolvente en el que se obtuvieron los mejores resultados de conversión total, fue el etanol, al ser el único disolvente que presentó valores de conversión de 100% empleando como métodos de reducción adicional; ultrasonido, borohidruro de sodio y sin agente reductor.
- ✓ Al utilizar DMF como disolvente, se obtuvieron valores muy cercanos al 100% de conversión total, en especial cuándo se utiliza ultrasonido como agente reductor adicional.
- ✓ El disolvente que mostró los resultados más bajos de conversión fue el etilenglicol, por ser el único disolvente capaz de llevar a cabo la reducción por sí mismo y por lo tanto al añadir otro método de reducción se forman cúmulos de gran tamaño, que disminuyen el área superficial del catalizador.
- ✓ En cuanto a la selectividad de la reacción, se determinó que es prácticamente igual para todos los casos, independientemente del método de reducción o el disolvente utilizado.
- ✓ Se obtuvieron los valores de conversión de las reacciones obtenidas mediante la actividad catalítica de las nanopartículas de Pd(0), mostrando que las nanopartículas que generaron una mejor conversión fueron las que se obtuvieron mediante una reducción lenta, es decir, las que se obtuvieron con citrato de sodio, que permitió la formación de nanopartículas más pequeñas que aumentan considerablemente la superficie del catalizador.

- ✓ El sistema que presentó la mayor conversión de *cis*-estilbeno fue en el que se utilizó agua sin reductor adicional, y el que presentó la menor conversión de *cis*-estilbeno fue utilizando DMSO como disolvente y citrato de sodio como reductor.
- ✓ El sistema donde se obtuvo la mayor conversión de *trans*-estilbeno fue el conformado por DMSO como disolvente y citrato de sodio como reductor, y en el que se obtuvo la menor conversión de *trans*-estilbeno fue con etilenglicol como disolvente y borohidruro de sodio como reductor.
- ✓ Se determinó que al someter el Pd(II) a las condiciones de reacción empleadas en este trabajo para la reacción de acoplamiento C-C (200 °C y 18 horas), éste se reduce a Pd(0), lo cual contribuye a que se lleve a cabo la reacción catalítica, al realizarse una reducción *in situ*, por lo cual las reacciones donde no se utilizó ningún agente reductor también mostraron conversiones altas (mayores al 99 %).
- ✓ Se observó que la formación de nanopartículas en dispersión de Pd(0), al someter la muestra a 200 °C durante 18 horas, fue mayor cuando se utilizó DMF como disolvente, seguida de etanol, etilenglicol, DMSO y finalmente agua.
- ✓ Al realizar la experimentación para determinar la formación de nanopartículas en las condiciones de reacción, se observó que el mayor precipitado óptico corresponde al agua y el menor a la dimetilformamida, que coincide con la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0).

6. Referencias

1. Cinética Química, <http://www1.uprh.edu/inieves/macrotema/CINETICA_macrotema.htm> [consulta: 25 de Marzo de **2008**].
2. Smith, J.M. Ingeniería de la Cinética Química, Ed. Mc Graw-Hill, México, **1991**.
3. Levenspiel, Octave, Ingeniería de las Reacciones Químicas, Ed. Reverté, S.A., México, **1987**.
4. Astruc, Didier. Química organometálica. Ed. Reverté, S.A., España: **2003**. pp: 249-429.
5. van Leeuwen, Piet W. N. M. Homogeneous catalysis. Understanding the art. Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands: **2004**. pp:1-10, 271-290.
6. de Vries, Johannes G., The Heck reaction in the production of fine chemicals, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 1086-1092.
7. Choo, Hwaipeng; He, Baolin; Liew, Kong Yong; Liu, Hanfan; Li, Jinlin. Morphology and control of Pd nanoparticles. *J. Mol. Cat. A*. **2005**, 244, 217-228.
8. Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.
9. Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru, and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nano. Mat.* **1999**, 11, 1277-1284.
10. Cárdenas, G.; Segura, R; Reyes, José. Palladium nanoparticles from solvated atoms-stability and HRTEM characterization. *Colloid Polym Sci.* **2004**, 282, 1206-1212.

- ¹¹. Yagi, S.; Sumida, H.; Miura, K.; Nomoto, T.; Fabrication and characterization of Pd Nanoparticles. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. **2006**, 4, 258-262.
- 12.** Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009-3066.
- 13.** Astruc, Didier; Lu, Feng; Aranzaes, Jaime Ruiz. Nanoparticles as recyclable catalysis: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852-7872.
- 14.** Y. Zhao, K. Aoki., Transition From heterogeneous catalytic reaction to homogeneous one by variation of palladium particle size, *Chemical Physics Letters*. **2006**, 430, 117–120.
- 15.** Schlosser, Manfred. Organometallics in Synthesis: A Manual. Ed John Wiley & Sons Ltd, EUA, **2002**, Capitulo X Organopalladium Chemistry , pp 1125-1128.
- 16.** Tsuji, Jiro, Palladium Reagents and Catalysts, innovations in Organic Synthesis. Ed. John Wiley & Sons, New York, **1995**.
- 17.** Didier Astruc, Forum: Palladium Nanoparticles as efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 1884-1894.
- 18.** Trzeciak, A.M.; Ziolkowski, J.J. Structural and mechanistic studies of Pd-catalyzed C-C bond formation: The case of carbonylation and Heck reaction. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2308-2322.
- 19.** Cotton, F. Albert; Wilkinson, Geoffrey; Murillo, Carlos A., Bochmann, Manfred. Advanced inorganic chemistry. 6th. ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA: **1999**. pp.: 1265.

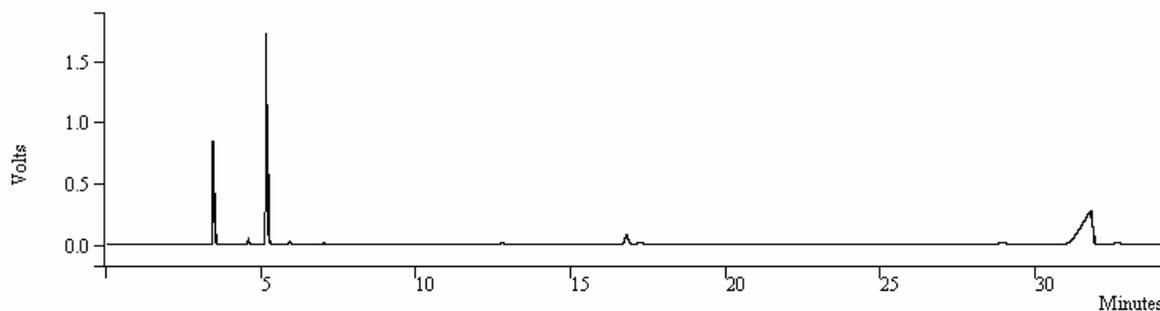
- 20.** de Vries, André H.M. A Practical Recycle of a Ligand – Free Palladium Catalyst for Heck Reactions. *Adv. Synth Catal.* **2002**, 344, 996 – 1002.
- 21.** Cassol, Umpierre, Machado, Wolke, Dupont. The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3298-3299.
- 22.** Franco, L. M., Degradación del (2,2' – estilbeno disulfonato, 4,4' – bis ((4 – anilino – 6 – morfolino - s – triazinil) amino) - , por fotocatalisis, *Scientia et Technica* Año XII, **2006**, 32.
- 23.** Rendón Lara, S.K., “Síntesis de Nanopartículas de Paladio, un estudio en diferentes disolventes” *Tesis para obtener el título de Química Farmacéutica Bióloga*, Facultad de Química, UNAM, **2008**
- 24.** Narayan, Radha; El-Sayed, Mostafa A. Catalysis with metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 12663-12676.
- 25.** G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 60-63.
- 26.** Pil K: Ji Bong J.; Wooyoung K., NaBH₄- assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 987-990.
- 27.** Atkins, P., et.al., Química Inorgánica, Mc Graw-Hill, México, **2008**, pp 692-693
- 28.** M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein *Chem. Commun.* **1999**, 357

Apéndice

Cromatogramas correspondientes a las pruebas catalíticas de la reacción de Heck:

DMSO – ultrasonido

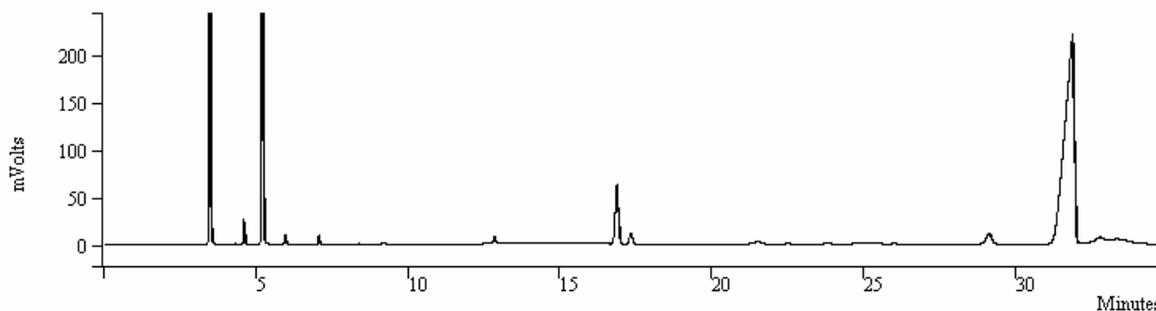
Data File:	d:\Morena\serie	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	22/04/08 10:21:52 PM
Sample ID:	Lore11-	Times Calculated:	1
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth
Injection Date:	22/04/08 09:47:30 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	34.398	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	1.0760	4.574	-0.024	142320	0.00	BB	2.7		0
2	bromobenceno	42.3487	5.149	-0.001	5601139	0.00	BB	3.0		0
3	cis-estilbeno 2	5.2677	16.784	-0.431	696725	0.00	BB	6.7		0
4	trans-estilbeno	51.3075	31.774	0.283	6786059	0.00	BB	24.1		0
Totals		99.9999		-0.173	13226243					

DMSO – ultravioleta

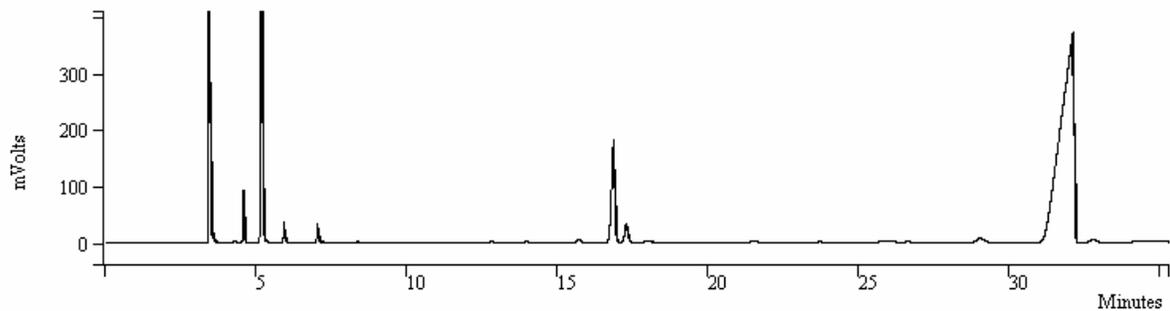
Data File:	d:\lorena\lore21-23-04-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:13:31 PM
Sample ID:	CH2Cl2	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth
Injection Date:	23/04/08 10:57:49 AM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	35.075	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	1.3516	4.584	-0.014	72193	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	8.4693	16.866	0.123	452377	0.00	BB	6.8		0
3	trans-estilbeno	90.1791	31.869	0.378	4816808	0.00	BB	21.3		0
Totals		100.0000		0.487	5341378					

DMSO – Borohidruro de sodio

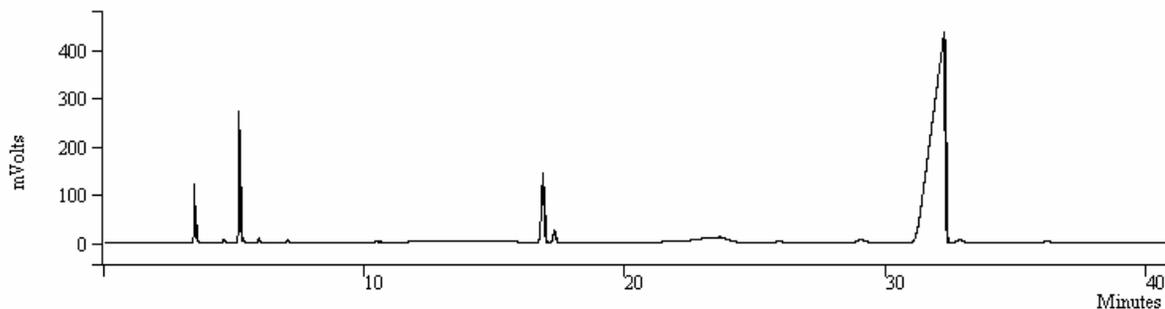
Data File:	d:\lorena\lore31-23-04-080001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:17:22 PM
Sample ID:	CH2Cl2	Times Calculated:	4
Operator (In):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quirai.mth
Injection Date:	23/04/08 01:02:44 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quirai.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	35.372	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (In):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	2.8189	4.581	-0.017	259933	0.00	BB	2.6		0
2	cis-estilbeno 2	15.2430	16.862	0.119	1405554	0.00	BB	7.2		0
3	trans-estilbeno	81.9381	32.114	0.118	7555522	0.00	BB	23.4		0
Totals		100.0000		0.220	9221009					

DMSO – Citrato de Sodio

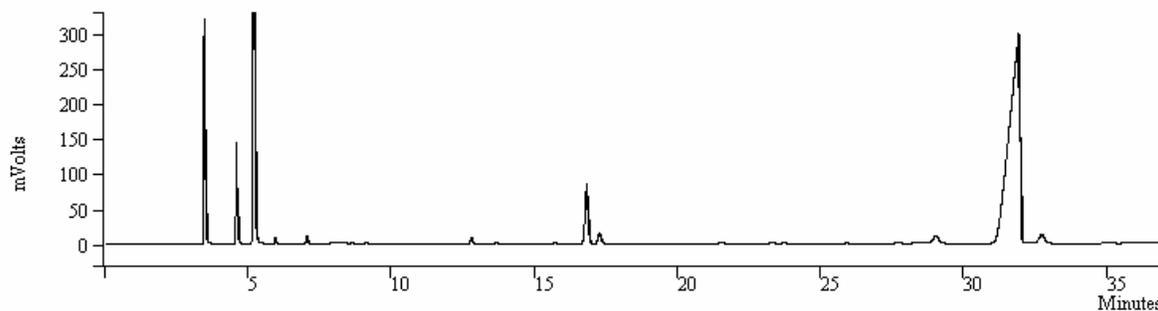
Data File:	d:\lorena\serie 1\lore41-23-04-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:25:08 PM
Sample ID:	Lore41	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth
Injection Date:	23/04/08 04:37:29 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	40.920	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1150	4.573	-0.025	19242	0.00	BB	3.1		0
2		0.0068	10.442	0.000	1145	0.00	BV	5.6		0
3	cis-estilbeno 2	6.3690	16.837	0.094	1065917	0.00	BB	7.0		0
4	trans-estilbeno	93.5091	32.261	0.050	15649624	0.00	BB	35.6		0
Totals		99.9999		0.119	16735928					

DMSO – sin reductor adicional

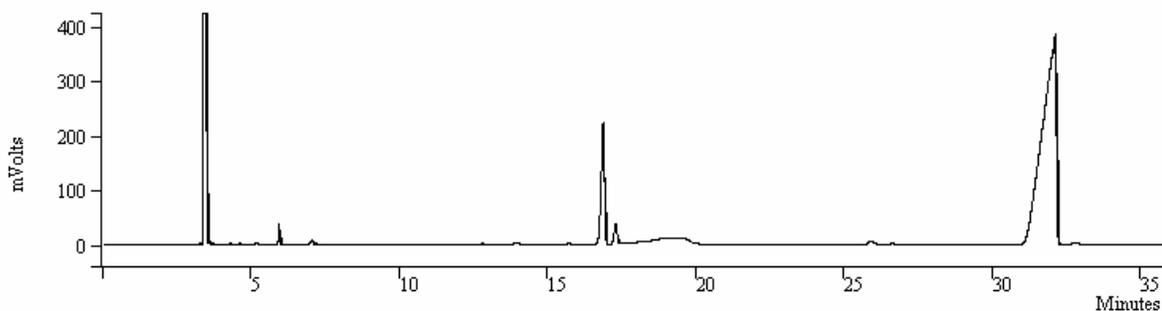
Data File:	d:\lorena\serie 1\lore51-23-04-08.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:30:23 PM
Sample ID:	Lore51	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quirai.mth
Injection Date:	23/04/08 05:34:20 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quirai.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	37.242	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	5.4187	4.576	-0.022	485209	0.00	BB	3.0		0
2	cis-estilbeno 2	6.9389	16.817	0.074	621334	0.00	BB	6.8		0
3	trans-estilbeno	87.6424	31.911	-0.300	7847814	0.00	BB	25.5		0
Totals		100.0000		-0.248	8954357					

DMF – ultrasonido

Data File:	d:\lorena\serie 2\11216-04-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:37:19 PM
Sample ID:	L12	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth
Injection Date:	16/04/08 12:37:06 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	35.955	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

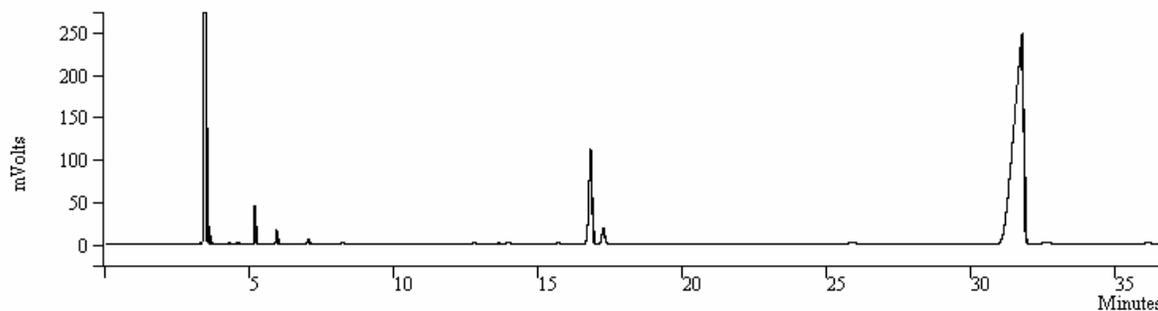


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.0180	4.574	-0.024	2587	0.00	BB	2.1		0
2	cis-estilbeno 2	12.2612	16.859	0.203	1765966	0.00	BB	7.4		0
3	trans-estilbeno	87.7208	32.118	0.240	12634337	0.00	BB	32.3		0
Totals		100.0000		0.419	14402890					

DMF – ultravioleta

Data File: d:\lorena\serie 2\2216-04-08.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: L22
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 16/04/08 01:43:25 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Run Time (min): 36.940
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 06:45:10 PM
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

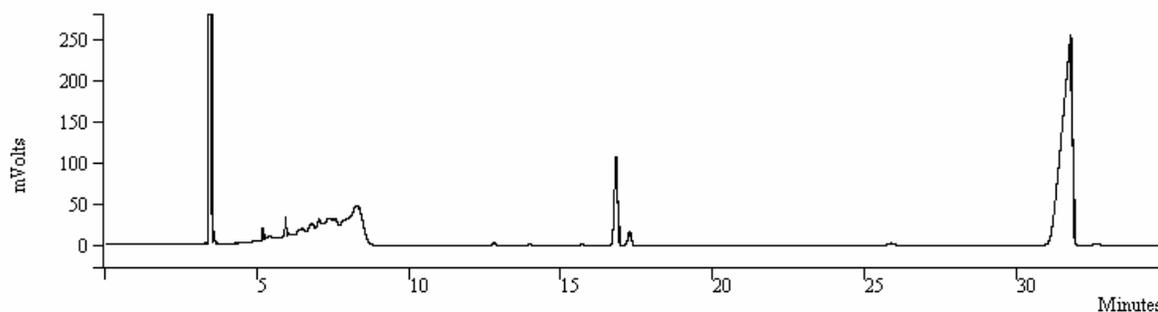


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.0684	4.581	-0.017	4577	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	12.2582	16.814	-0.037	820727	0.00	BB	6.8		0
3	trans-estilbeno	87.6734	31.774	-0.103	5870008	0.00	BB	22.7		0
Totals		100.0000		-0.157	6695312					

DMF – borohidruro de sodio

Data File: d:\lorena\serie 2\3216-04-08.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: L32
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 16/04/08 03:26:32 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Run Time (min): 35.090
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

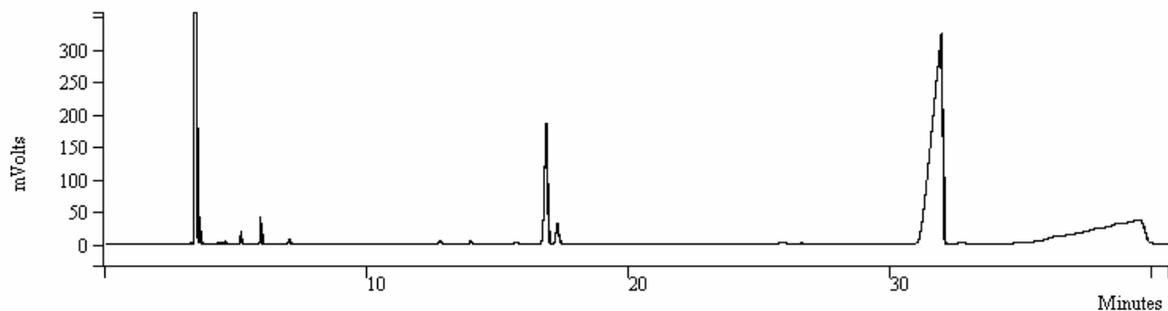
Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 06:49:25 PM
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.0812	4.581	-0.017	5565	0.00	BB	7.8		0
2	cis-estilbeno 2	11.4099	16.811	-0.040	782069	0.00	BB	6.8		0
3	trans-estilbeno	88.5089	31.794	-0.083	6066664	0.00	BB	23.3		0
Totals		100.0000		-0.140	6854298					

DMF – Citrato de sodio

Data File:	d:\lorena\serie 2\14216-04-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 06:51:36 PM
Sample ID:	L42	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quiralmth
Injection Date:	16/04/08 05:36:46 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quiralmth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	40.737	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

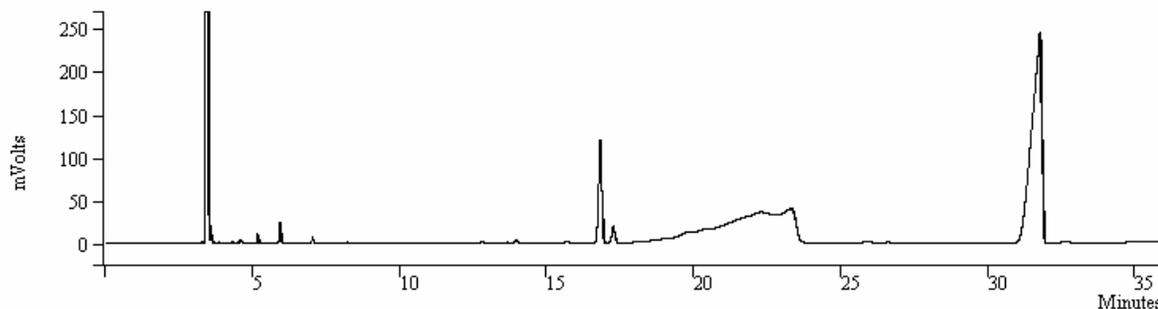


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1223	4.581	-0.017	12987	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	13.5090	16.347	-0.003	1434130	0.00	BB	7.2		0
3	trans-estilbeno	86.3686	31.961	0.084	9168968	0.00	BB	27.5		0
Totals		99.9999		0.064	10616085					

DMF – Sin reductor adicional

Data File: d:\lorena\serie 2\15216-04-08.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: L52
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 16/04/08 06:36:28 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Run Time (min): 36.217
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 06:54:42 PM
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

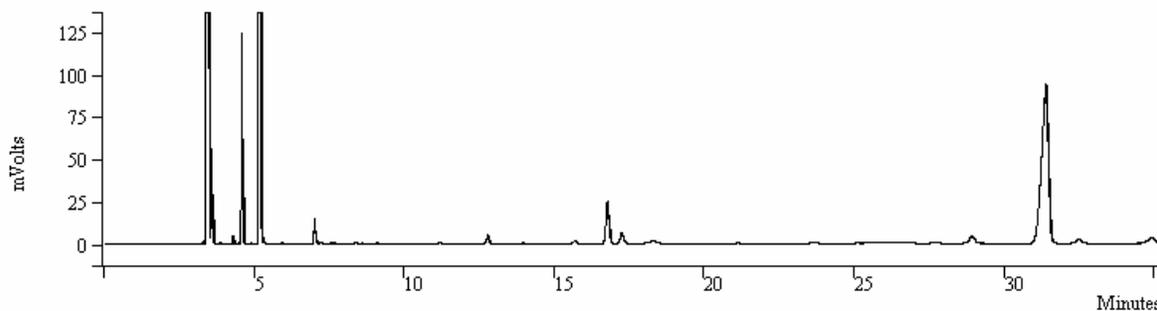


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1385	4.581	-0.017	9385	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	13.0379	16.817	-0.034	883658	0.00	BB	6.9		0
3	trans-estilbeno	86.8237	31.766	-0.111	5884583	0.00	BB	23.3		0
Totals		100.0001		-0.162	6777626					

Etilenglicol – ultrasonido

Data File: d:\lorena\serie 3\lore13-.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: Lore13-
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 22/04/08 12:23:01 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Run Time (min): 35.515
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 06:58:25 PM
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

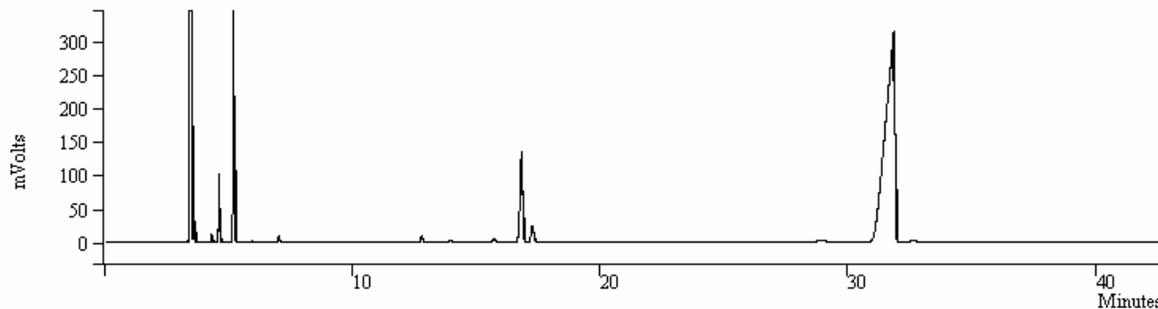


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	15.9809	4.577	-0.021	326361	0.00	BB	2.4		0
2	cis-estilbeno 2	8.6857	16.764	-0.087	177379	0.00	BB	6.7		0
3	trans-estilbeno	74.2479	31.382	0.003	1516288	0.00	BB	15.2		0
4		1.0855	32.473	0.000	22168	0.00	BB	13.6		0
Totals		100.0000		-0.105	2042196					

Etilenglicol - ultravioleta

Data File: d:\lorena\serie 3\lore23-001.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: Lore23-
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 22/04/08 03:05:46 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Run Time (min): 43.038
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

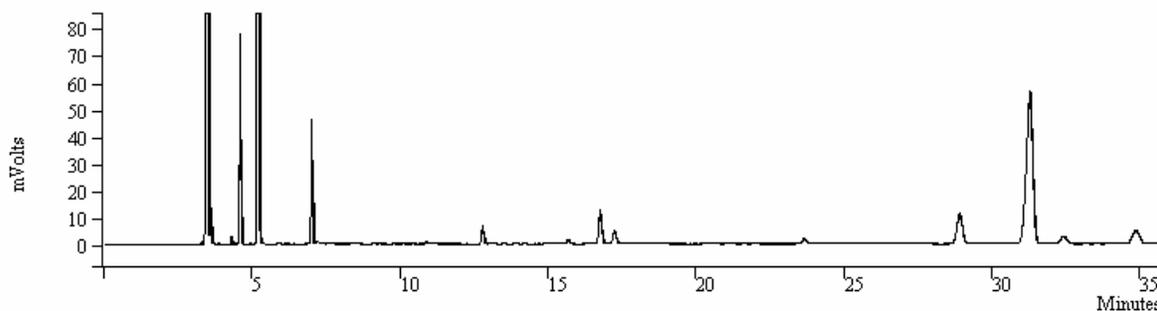
Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 07:02:43 PM
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quirai.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	2.7235	4.577	-0.021	264478	0.00	BB	2.4		0
2	cis-estilbeno 2	10.1931	16.801	-0.050	989840	0.00	BB	6.9		0
3		87.0834	31.841	0.000	8456568	0.00	BB	26.1		0
Totals		100.0000		-0.071	9710886					

Etilenglicol – borohidruro de sodio

Data File:	d:\lorena\serie 3\lore33-001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:08:16 PM
Sample ID:	Lore33-	Times Calculated:	3
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth
Injection Date:	22/04/08 04:51:22 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	36.007	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

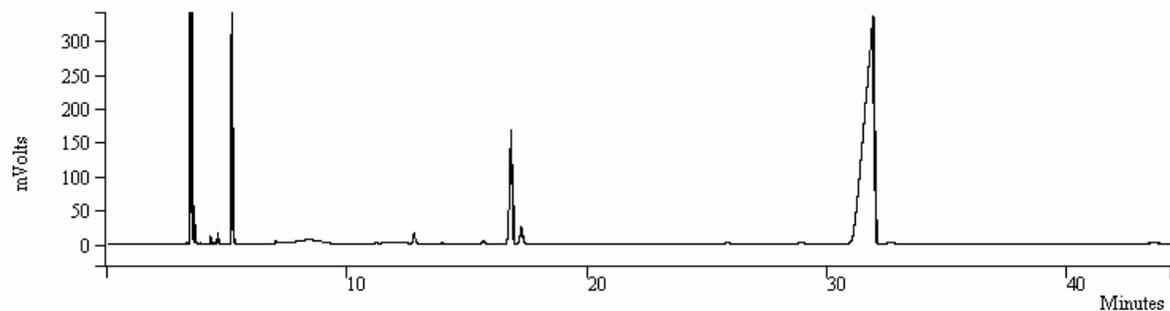


Peak No	Peak Name	Result (Q)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	18.5026	4.579	-0.019	214984	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	7.4667	16.747	-0.104	86756	0.00	BB	6.6		0
3	trans-estilbeno	74.0308	31.278	-0.021	860173	0.00	BB	14.2		0
Totals		100.0001		-0.144	1161913					

Etilenglicol – citrato de sodio

Data File: d:\lorena\serie 3\lore43-.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: Lore43-
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 22/04/08 05:49:46 PM
 Injection Method: c:\star\heck\clasica quiral.mth
 Run Time (min): 44.397
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 07:12:21 PM
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: c:\star\heck\clasica quiral.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

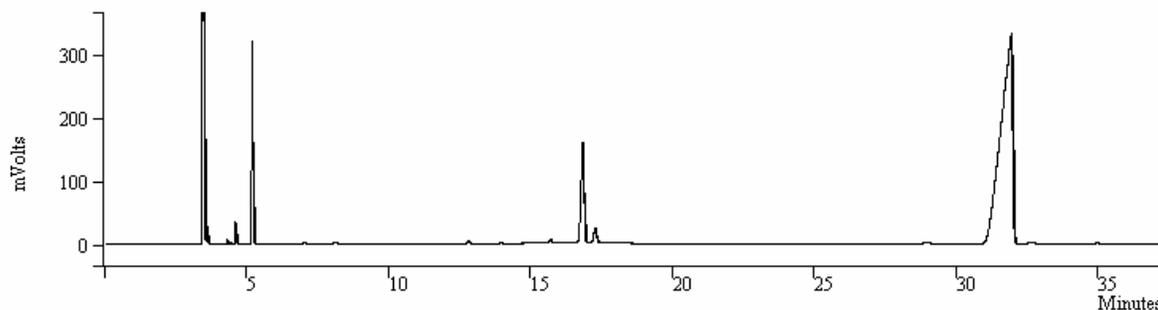


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.3696	4.579	-0.019	40576	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	11.5022	16.811	-0.040	1262913	0.00	BB	7.0		0
3	trans-estilbeno	88.1282	31.907	0.385	9676232	0.00	BB	28.3		0
Totals		100.0000		0.326	10979721					

Etilenglicol – sin reductor adicional

Data File: d:\lorena\serie 3\lore53-.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: Lore53-
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 22/04/08 07:36:56 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Run Time (min): 37.567
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

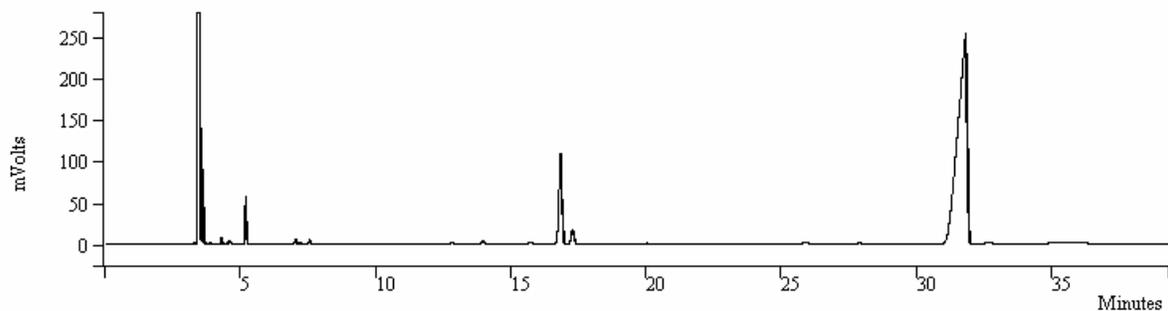
Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 07:15:25 PM
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quiral.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.8433	4.581	-0.017	93412	0.00	BB	2.6		0
2	cis-estilbeno 2	10.8931	16.824	-0.027	1206609	0.00	BB	7.0		0
3	trans-estilbeno	88.2636	31.941	0.419	9776808	0.00	BB	28.4		0
Totals		100.0000		0.375	11076829					

H₂O – ultrasonido

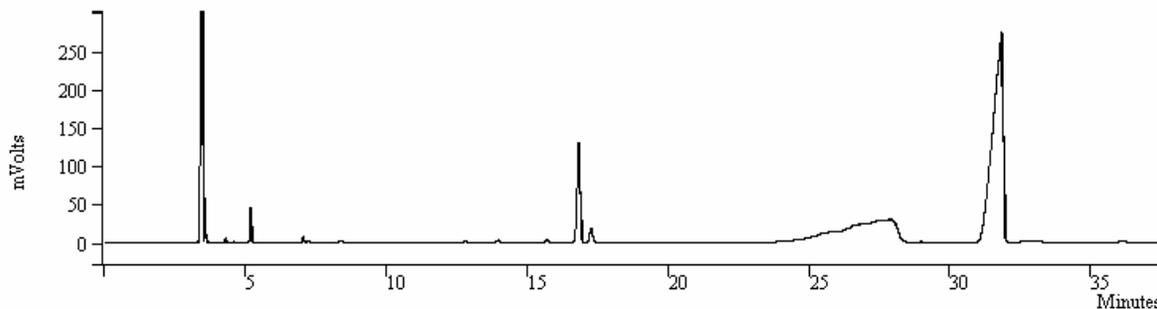
Data File:	d:\lorena\serie 4\More14-21-04-08.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:26:22 PM
Sample ID:	Lore14-	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth
Injection Date:	21/04/08 12:51:29 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	39.407	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1456	4.581	0.007	10033	0.00	BB	2.4		0
2	cis-estilbeno 2	11.5452	16.824	-0.027	795297	0.00	BB	6.8		0
3		88.3092	31.804	0.000	6083229	0.00	BB	23.0		0
Totals		100.0000		-0.020	6888559					

H₂O – ultravioleta

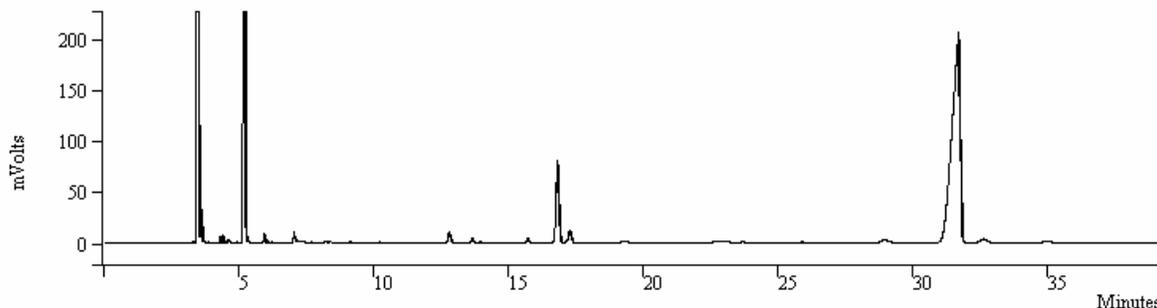
Data File:	d:\lorena\serie 4\lore24-21-04-08.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:32:14 PM
Sample ID:	Lore24-	Times Calculated:	3
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\heck\clasica quirral.mth
Injection Date:	21/04/08 03:08:14 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\heck\clasica quirral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	37.792	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.0616	4.581	0.007	4900	0.00	BB	2.4		0
2	cis-estilbeno 2	12.1433	16.821	-0.030	966297	0.00	BB	6.9		0
3	trans-estilbeno	87.7951	31.824	0.377	6986233	0.00	BB	24.3		0
Totals		100.0000		0.354	7957430					

H₂O – Borohidruro de Sodio

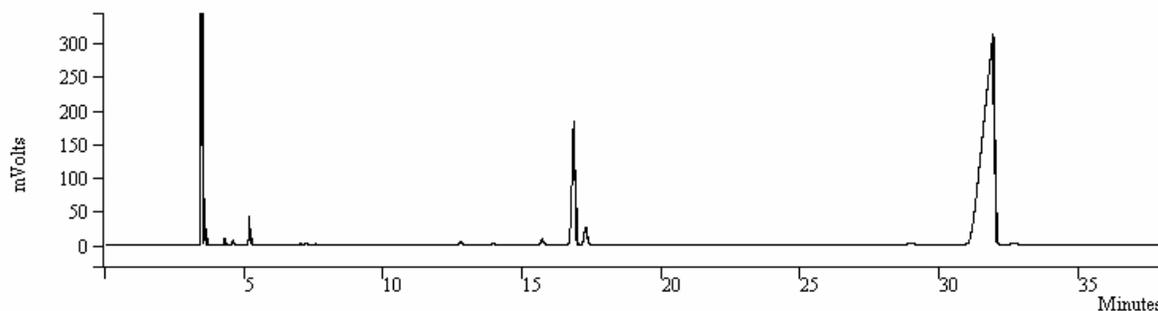
Data File:	d:\lorena\serie 4\More34-21-04-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:36:44 PM
Sample ID:	Lore34-	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth
Injection Date:	21/04/08 07:06:19 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quiral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	39.515	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.2939	4.403	-0.079	14563	0.00	BB	2.3		0
2	cis-estilbeno 2	11.8921	16.804	-0.047	589338	0.00	BB	6.8		0
3		87.8141	31.674	0.000	4351821	0.00	BB	20.2		0
Totals		100.0001		-0.126	4955722					

H₂O – Citrato de sodio

Data File:	d:\lorena\serie 4\lore44-21-04-08.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:41:30 PM
Sample ID:	Lore44-	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quirral.mth
Injection Date:	21/04/08 08:11:14 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quirral.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	38.337	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

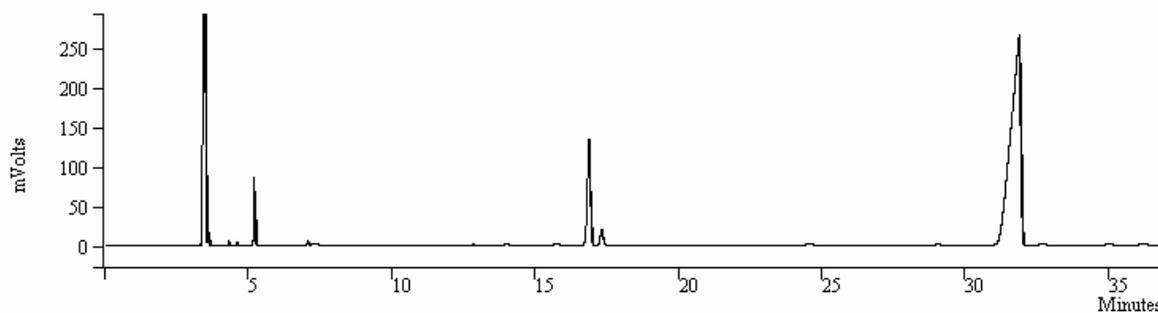


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1379	4.579	-0.023	13983	0.00	BB	2.4		0
2	cis-estilbeno 2	13.8356	16.844	-0.007	1403232	0.00	BB	7.2		0
3		86.0266	31.933	0.000	8725003	0.00	BB	27.3		0
Totals		100.0001		-0.030	10142218					

H₂O – Sin reductor adicional

Data File: d:\lorena\serie 4\lore54.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: Lore54
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 22/04/08 10:36:15 AM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quirial.mth
 Run Time (min): 37.165
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 07:47:56 PM
 Times Calculated: 5
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quirial.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

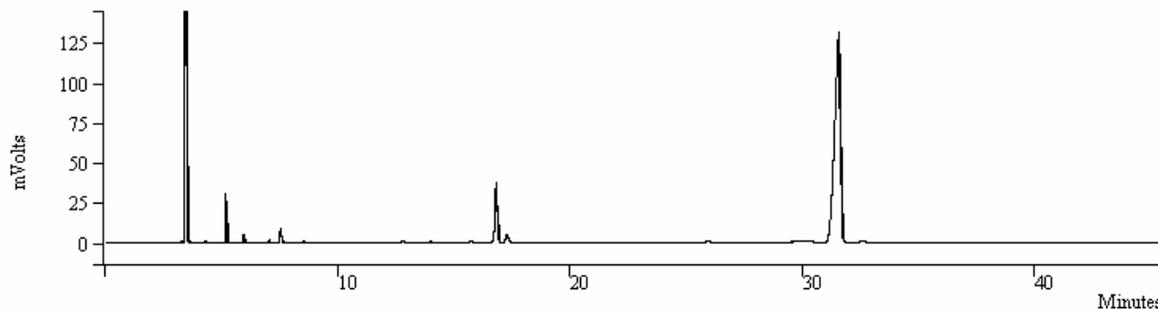


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1148	4.591	-0.011	8641	0.00	BB	2.3		0
2	cis-estilbeno 2	13.2821	16.866	0.015	999786	0.00	BB	7.0		0
3	trans-estilbeno	86.6031	31.866	0.354	6518871	0.00	BB	23.9		0
Totals		100.0000		0.358	7527298					

Etanol – ultrasonido

Data File: d:\lorena\serie 6\1631-03-08.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: L16
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 31/03/08 02:34:27 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quirral.mth
 Run Time (min): 45.835
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

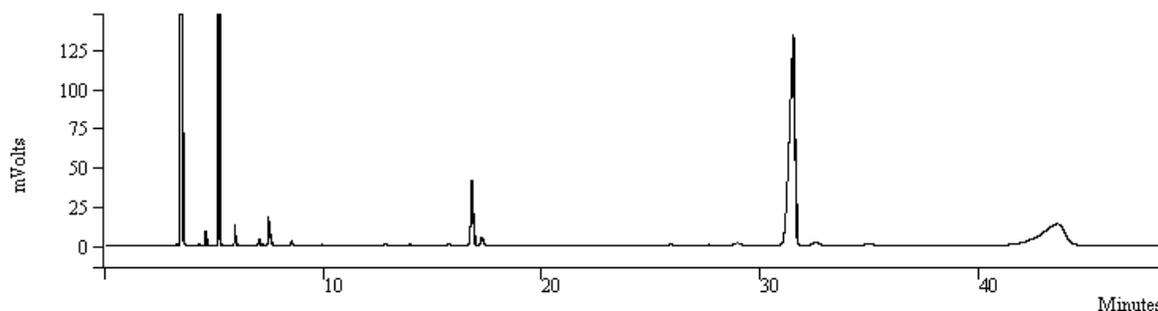
Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 05/05/08 07:53:45 PM
 Times Calculated: 4
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quirral.mth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	cis-estilbeno 2	10.3951	16.799	-0.052	267522	0.00	BB	6.6		0
2	trans-estilbeno	89.6049	31.538	0.026	2306016	0.00	BB	16.6		0
Totals		100.0000		-0.026	2573538					

Etanol – ultravioleta

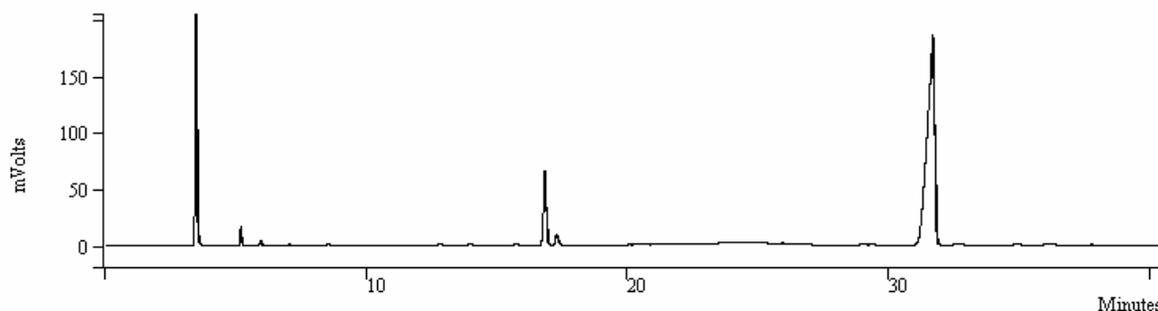
Data File:	d:\lorena\serie 6\2631-03-08001.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	05/05/08 07:56:27 PM
Sample ID:	L26	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quirai.mth
Injection Date:	31/03/08 05:18:50 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quirai.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	48.803	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.9352	4.576	-0.008	25001	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	10.7922	16.778	0.014	288500	0.00	BB	6.6		0
3	trans-estilbeno	88.2726	31.507	-0.004	2359731	0.00	BB	16.6		0
Totals		100.0000		0.002	2673232					

Etanol – Borohidruro de sodio

Data File: d:\lorena\serie 6\lore36--02-05-08001.run Operator (Calc): Lorena
 Channel: Front = FID RESULTS Calc Date: 06/05/08 12:13:05 PM
 Sample ID: Lore36- Times Calculated: 2
 Operator (Inj): Lorena Calculation Method: c:\star\heck\clasica quirai.mth
 Injection Date: 02/05/08 04:25:41 PM Instrument (Calc): Varian Star #1
 Injection Method: c:\star\heck\clasica quirai.mth Run Mode: Analysis
 Run Time (min): 40.793 Peak Measurement: Peak Area
 Workstation: USUARIOS Calculation Type: Percent
 Instrument (Inj): Varian Star #1 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

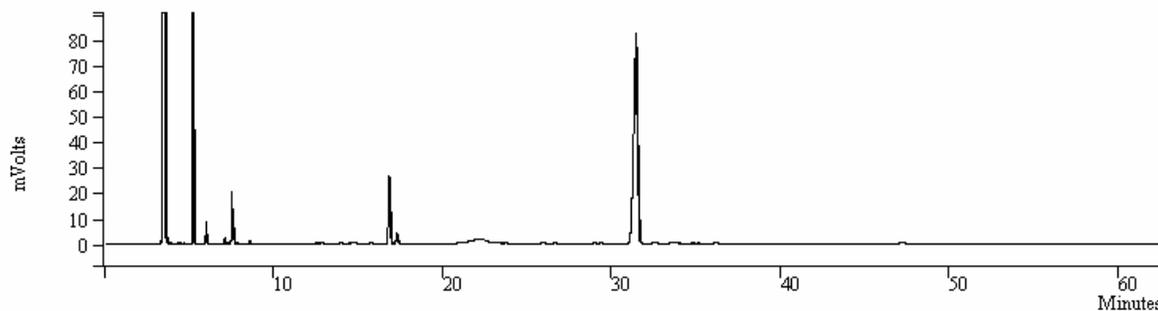


Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	cis-estilbeno 2	11.2895	16.321	0.029	474947	0.00	BB	6.7		0
2	trans-estilbeno	88.7105	31.671	0.159	3732019	0.00	BB	19.1		0
Totals		100.0000		0.188	4206966					

Etanol – Citrato de sodio

Data File: d:\lorena\serie 6\14631-03-08.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: L46
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 31/03/08 06:38:27 PM
 Injection Method: c:\star\check\clasica quiralmth
 Run Time (min): 63.108
 Workstation: USUARIOS
 Instrument (Inj): Varian Star #1

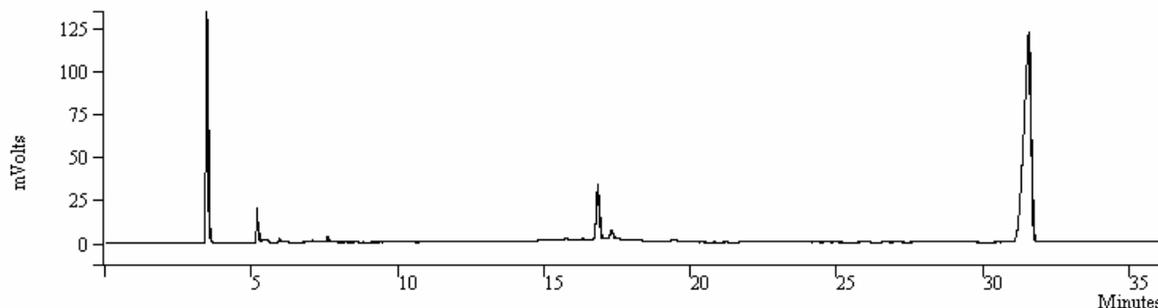
Operator (Calc): Lorena
 Calc Date: 06/05/08 12:27:49 PM
 Times Calculated: 7
 Calculation Method: c:\star\check\clasica quiralmth
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	estireno	0.1299	4.296	-0.031	1960	0.00	BB	2.5		0
2	cis-estilbeno 2	12.4259	16.801	-0.044	187466	0.00	BB	6.6		0
3	trans-estilbeno	87.4442	31.419	-0.093	1319245	0.00	BB	15.1		0
Totals		100.0000		-0.168	1508671					

Etanol – Sin reductor adicional

Data File:	d:\lorena\serie 6\More56-24-04-08.run	Operator (Calc):	Lorena
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	06/05/08 12:31:19 PM
Sample ID:	Lore56-	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	Lorena	Calculation Method:	c:\star\check\clasica quirai.mth
Injection Date:	24/04/08 02:26:06 PM	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\check\clasica quirai.mth	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	36.408	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	USUARIOS	Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	cis-estilbeno 2	9.7781	16.821	-0.024	226415	0.00	BB	6.8		0
2	trans-estilbeno	90.2219	31.558	0.046	2089125	0.00	BB	16.1		0
Totals		100.0000		0.022	2315540					