

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

TRIARIL FOSFINAS COMO LIGANTES EN LA HIDROFORMI
LACION DE DOBLES LIGADURAS, CATALIZADA EN FASE -
HOMOGENEA Y SU ESTUDIO EN ESPECTROMETRIA DE -
MASAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)
PRESENTA ARMANDO CABRERA ORTIZ.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS SE REALIZO BAJO LA DIRECCION
DEL DR. JACOBO GOMEZ LARA EN EL INSTI
TUTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NA
CIONAL AUTONOMA DE MEXICO, CON UNA
BECA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRO
LEO.

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

Por espacio de setenta años se han realizado importantes estudios de catálisis heterogénea. En contraste -- con esto, tienen muy poco tiempo los estudios serios sobre catálisis homogénea con sales y complejos de metales de -- transición. No sorprende pues, que la catálisis heterogé-- nea ocupe una posición cardinal en la industria química.-- Sin embargo, la catálisis homogénea ha de lograr en los -- próximos años una posición aún más destacada.

Si bien la catálisis heterogénea ha tenido una ven taja cronológica¹, el entendimiento teórico de sus fenóme nos no ha progresado tan rápidamente. No es exagerado de-- cir que algunas reacciones catalizadas en fase homogénea-- han sido entendidas y elucidadas después de cinco años de estudio, mientras que algunas reacciones catalizadas en -- fase heterogénea sólo lo han sido después de cincuenta -- años. Las razones de esto no son difíciles de encontrar:-- se cuenta con la aplicación de métodos físicos modernos -- (particularmente espectroscópicos), así como con la sim-- plicidad y reproducibilidad de los sistemas homogéneos, -- lo que hace posible la determinación de los mecanismos -- de reacción en forma más clara que si se tratara de siste

mas multifásicos.

Una de las reacciones catalíticas en fase homogénea, que ha tenido un gran desarrollo es la llamada reacción oxo o reacción de hidroformilación de dobles ligaduras. En ella se utilizan como catalizadores compuestos -- carbonílicos de los metales de transición como Ni, Co, Fe, etc.

Recientemente, Osborn y Wilkinson² informaron sobre otros catalizadores que son efectivos para la hidroformilación en fase homogénea en condiciones suaves: éstos son complejos de metales del grupo del platino con -- fosfinas y arsinas terciarias como ligantes. El más utilizado es la llamada trifenil fosfina, principalmente³ por la naturaleza de la unión P-metal, las posibilidades de retrodonación y la magnitud de los efectos cis-trans, factores determinantes en la actividad y selectividad del catalizador. Por eso, una modificación del ligante dará cambios en los factores antes mencionados.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos al substituir sobre los grupos fenilos de la trifenil fosfina donadores de electrones como CH₃-

y OCH_3 en las posiciones orto y para. Dicha sustitución-
aumentará la densidad electrónica sobre el metal y dará -
como resultado una mayor estabilización del complejo for-
mado por el efecto llamado de retrodonación.

Los resultados preliminares en reacciones de hidro-
formilación de sustratos insaturados como 1-octeno indi-
can una polimerización, así como la formación de produc-
tos que aparentemente poseen al grupo carbonilo. Por ello,
se esperan buenos resultados del estudio del comportamien-
to de los complejos aquí citados así como de la modifica-
ción de los parámetros adecuados en la reacción.

Finalmente, se estudian todos los ligantes obteni-
dos por medio de la espectrometría de masas, y se propone
el mecanismo de fragmentación general, en virtud de no ha-
ber sido previamente reportado.

PARTE TEORICA

Puede afirmarse que la actividad catalítica óptima para sistemas tanto homogéneos como heterogéneos, reside en los elementos y compuestos del grupo VIII, particularmente ahí donde se involucra la activación de enlaces múltiples carbono-carbono. Entre los elementos más activos están los de la segunda y tercera series de los metales de transición, que pueden ser caracterizados con base en su comportamiento químico.

La configuración electrónica de los elementos antes citados⁴ es de gran importancia para entender las propiedades catalíticas de los complejos con ellos formados. Los ligantes usados pueden ser neutros, como H_2O , NH_3 , CO , $P(Ph)_3$, o cargados, como Cl^- , CN^- , OH^- , H^- , etc. Todos los ligantes son capaces de actuar como bases de Lewis, por lo cual el átomo que posee un par de electrones y se coordina con el metal central se llama átomo donador. Un ion metálico puede coordinarse simultáneamente con diferentes ligantes, ya sean neutros o aniónicos. La especie resultante tendrá una carga igual a la suma de las cargas de los componentes.

Un átomo de carbono saturado no puede servir como átomo donador, pero los átomos de carbono insaturados sí pueden hacerlo. Por ejemplo, la molécula de CO tiene una abundante química de coordinación; el átomo de carbono actúa como donador en complejos simples de carbonilo; en compuestos más complicados el CO actúa como puente entre un par de átomos metálicos.

La mayoría de los metales de transición puede formar compuestos con monóxido de carbono como ligante. Existen tres puntos de interés con respecto a estos compuestos.⁵

- 1.- El monóxido de carbono no se considera como una base fuerte de Lewis, y sin embargo forma enlaces fuertes con el metal en esos complejos.
- 2.- Los metales en estos complejos están siempre en un estado de oxidación bajo, a menudo en un estado de oxidación cero.
- 3.- La regla del (NAE) se observa con bastante frecuencia, quizás en el 99% de estos compuestos.

Ejemplos de aplicación de la regla a algunos carbo-

nilos metálicos simples:

<u>COMPUESTO</u>	<u>NAE</u>
Cr(CO) ₆	36
Fe(CO) ₅	36
Ni(CO) ₄	36

Los metales que poseen un número atómico non no -- pueden satisfacer la regla del (NAE) por adición de monóxido de carbono, en vista de que el compuesto resultante tendría un número non de electrones. Por tanto, la suma -- del número total de electrones no sería igual a 36, 54 u- 86.

Existen varias opciones para que en los metales an tes mencionados se cumpla la regla del (NAE). La más simple es la adición de un electrón por un agente reductor -- para originar un anión del tipo $[M(CO)_n]^-$. Alternativamente, la molécula deficiente en electrones puede formar un enlace covalente con un átomo o grupo que tenga también un electrón desapareado o disponible; por ejemplo, con hi drógeno o con cloro para dar $HM(CO)_n$ o $M(CO)_nCl$, respectivamente. Por último, si no hay otras especies disponi--

bles, dos moléculas, cada una con un número non de electrones, puede dimerizarse y dar una molécula con un número -- par de electrones.

Las opciones para Mn y Co, con número atómico non, - se observan en la tabla 1.

El hecho de que los metales de transición, (que poseen altos calores de atomización, y moléculas inertes como el CO) sean capaces de unirse para formar compuestos moleculares estables, debe ser considerado especialmente, ya que la molécula de CO permanece como tal en el compuesto - resultante, y además, la basicidad de Lewis del CO es despreciable. La explicación radica esencialmente en la naturaleza múltiple del enlace M-CO, de lo cual se tiene evidencia.

Es posible formular el enlace en términos de un híbrido de resonancia⁶ de la siguiente forma:



Pero es más detallado, más gráfico y adecuado hacer lo por orbitales moleculares⁶. La representación por orbitales moleculares es como sigue; en un primer término hay-

una sobreposición dativa de un orbital lleno del átomo de carbono, fig. 1-a. En segundo término, una sobreposición dativa de un orbital lleno del metal con un orbital de antienlace vacío del monóxido de carbono, fig. 1-b.

Este mecanismo de enlace es sinérgico, puesto que el desplazamiento de los electrones del metal hacia los orbitales del (CO) tenderá a aumentar la densidad de carga negativa en el mismo y, por lo tanto, a incrementar su basicidad vía el orbital (σ) del carbono. Al mismo tiempo, el desplazamiento de electrones hacia el metal en el enlace (σ) tenderá a hacer positivo al CO y se acrecentará la intensidad aceptora de los orbitales (π). Así, se llega a un punto en el que los efectos de formación del enlace (σ) fortalece el enlace (π) y viceversa.

Ultimamente se han estudiado reacciones catalíticas en fase homogénea utilizando compuestos de coordinación en los cuales existe como ligante carbonilo. Entre esas reacciones, la de mayor interés industrial es la llamada reacción oxo o de hidroformilación. Se basa en la adición de H_2 y CO a una olefina para formar un aldehído. Por ejemplo:



en presencia de un compuesto carbonílico como catalizador. La reacción de hidroformilación de alquenos ha sido exhaustivamente estudiada, cuando los catalizadores usados fueron hidrocarbonylos de cobalto, normalmente formado in situ por la acción de hidrógeno y de monóxido de carbono sobre cobalto o sus compuestos.⁷

Desde hace tiempo, por medio de patentes⁸, se sabe que el uso de Rh o Rh-Co permite que las rigurosas condiciones requeridas cuando sólo se usa Co pueden ser modificadas favorablemente. Es razonable suponer que un catalizador, como el $\text{HRh}(\text{CO})_4$, se produzca in situ por medio de la carbonilación reductiva, como en el caso del Co. La comparación directa⁷ de los carbonilos puros de rodio con los de cobalto como catalizadores de hidroformilación, muestra una mayor efectividad del rodio, preparado y usado en numerosos casos.

Se ha estudiado y patentado⁹ el uso de otros metales del grupo VIII para formar catalizadores solubles con ligantes tales como aminas, y fosfinas. El mecanismo de la hidroformilación de alquenos con catalizadores de Co ha sido sugerido por Heck y Breslow¹⁰. fig. 2.

Como se expresó anteriormente², existen otros catalizadores efectivos para la hidroformilación en fase homogénea en condiciones suaves. Estos catalizadores son complejos de metales del grupo del Pt con CO, fosfinas y arsinas terciarias como ligantes.

Los pasos básicos del mecanismo de Heck y Breslow pueden ser adaptados con un pequeño cambio a los catalizadores del tipo antes mencionado. Así, pues aceptarse que siempre hay transferencia cis de un hidruro hacia el alqueno coordinado; transferencia del grupo alquílico formado al monóxido de carbono coordinado para producir un grupo acilo y de un hidruro al grupo acilo para obtener el aldehído. Estas transferencias proceden a través de los estados de transición apropiados, de 3 ó 4 centros. Puede decirse que el paso determinante es el que involucra la adición cis del hidrógeno molecular a un complejo de cuadro plano, similar al mecanismo sugerido para la hidrogenación.

Uno de los mecanismos sugeridos se observa en la fig. 3, donde se aprecian los pasos antes mencionados para la obtención del aldehído correspondiente.

En la adición reversible de L_n -M-H hacia el alqueno,

para dar el complejo alquílico, uno de los factores principales es el sentido de aquélla, que puede ser Markonikoff-
o antiMarkonikoff. Se puede suponer que al menos en parte,
depende de la polaridad del enlace M-H. Por ejemplo, la --
presencia de ligantes de alta acidez Π sobre el metal, ta
les como CO, pueden incrementar la polaridad en la direc--
ción M - H y, por tanto, aumentar la adición del tipo Mar-
konikoff. La presencia de ligantes con menor demanda de --
efecto Π pueden tener el efecto contrario, a este respecto
hay poca información cuantitativa, pero la experiencia cua
litativa esta de acuerdo con lo anterior.

En el presente trabajo se planeó la obtención de --
compuestos de coordinación de Pd y Pt para ser usados pos-
teriormente en la reacción oxo, tratada anteriormente. Los
ligantes fueron CO y variaciones arílicas de la trifenil -
fosfina.

Las fosfinas que fueron preparadas para su uso como
ligantes pueden verse en la fig. 4, la triortoanisilfosfi-
na, triparaanisilfosfina y triortotolilfosfina fueron pre-
paradas a partir de PCl_3 y el correspondiente reactivo de-
Grignard; la tri~~st~~tolilfosfina fue obtenida a partir del
para bromo tolueno en presencia de Na metálico a reflujo -

durante 55 horas.

La caracterización de los productos fue hecha por -
medio de sus constantes físicas y por el estudio espectros
cópico.

TABLA 1

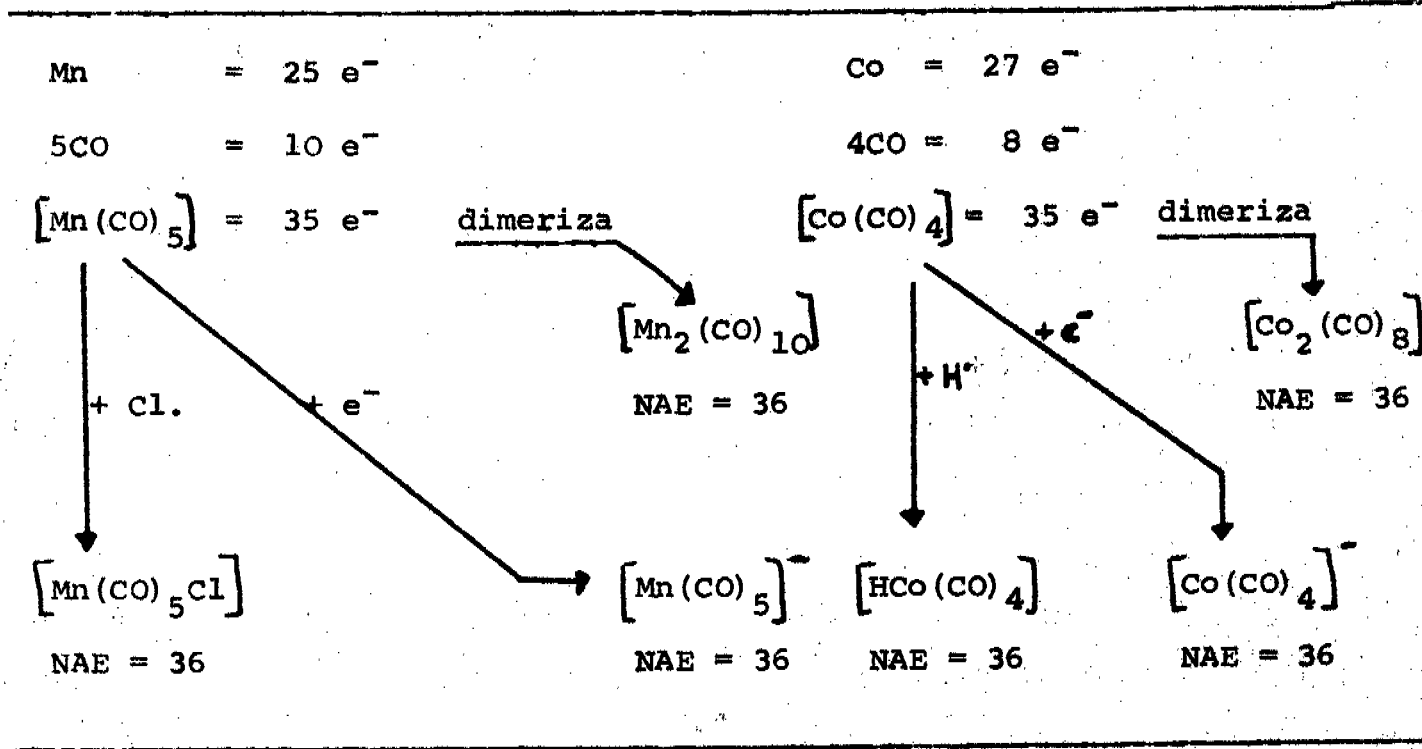


FIG. 1 (a)

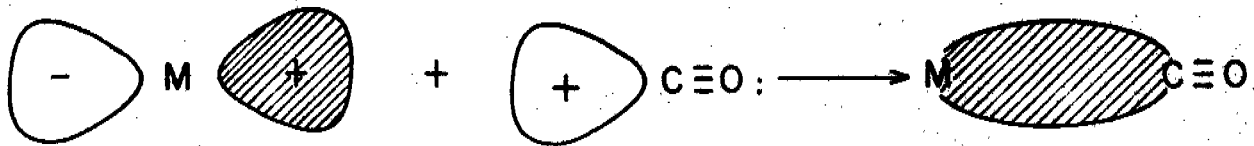


FIG. 1 (b)

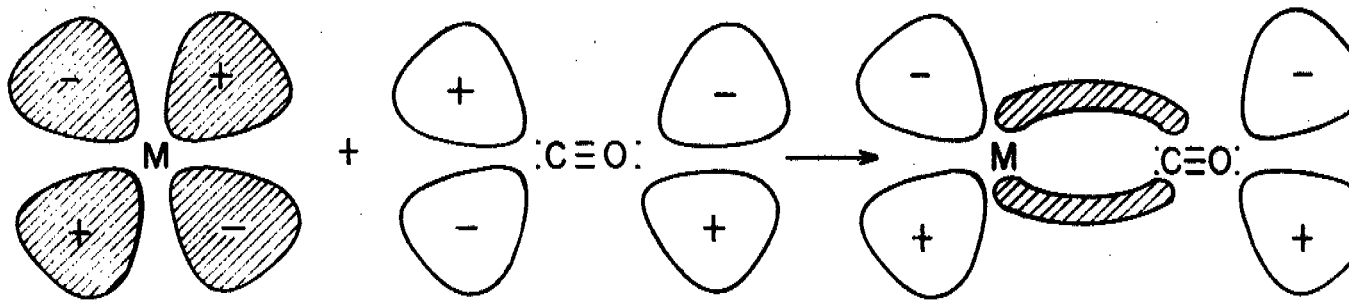


FIGURA 2

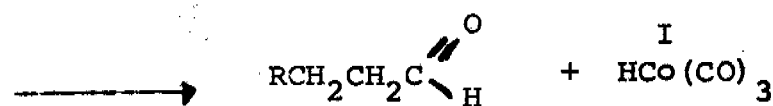
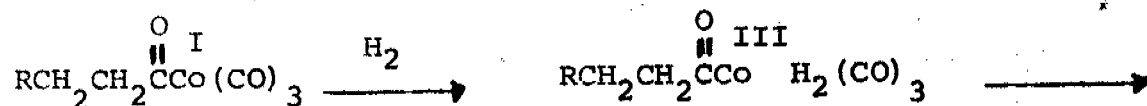
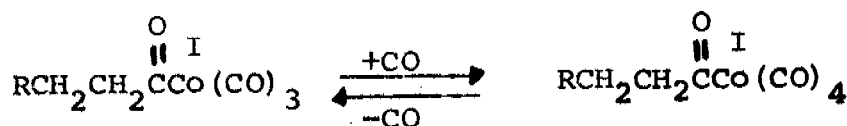
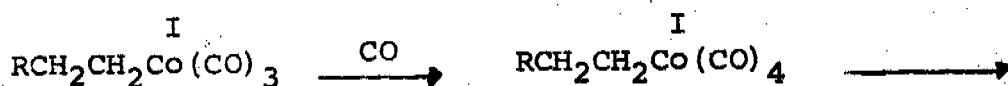
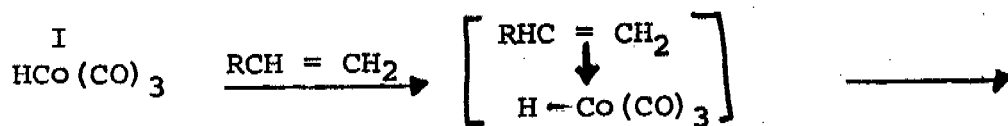
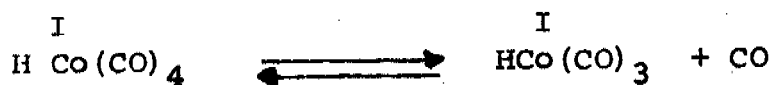


FIG. 3

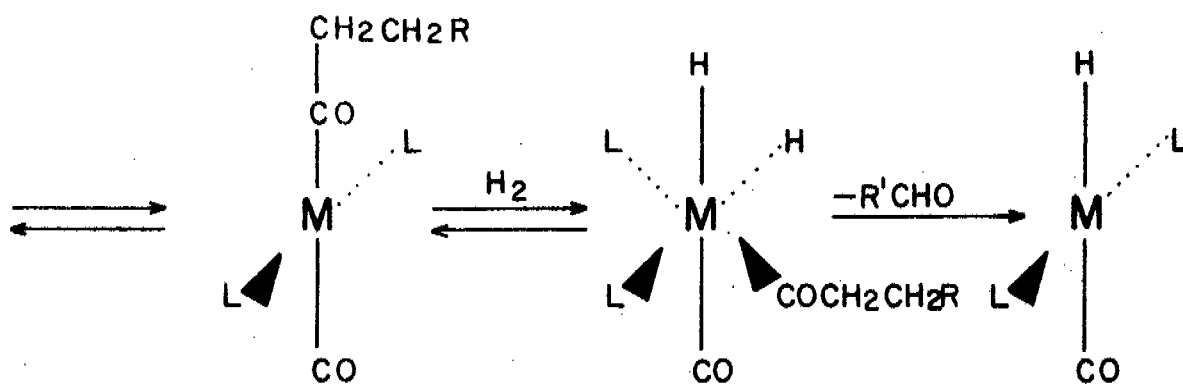
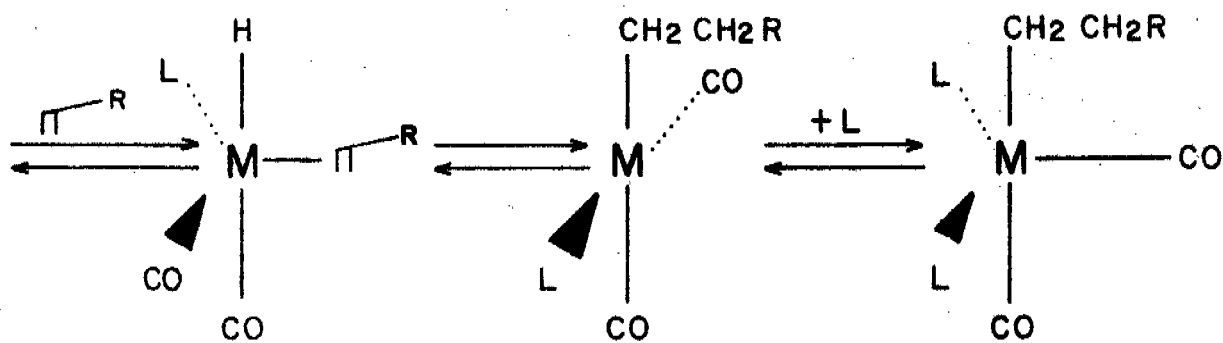
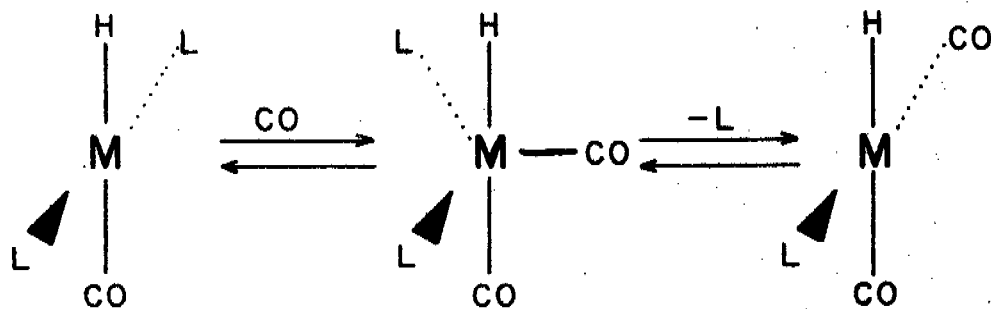
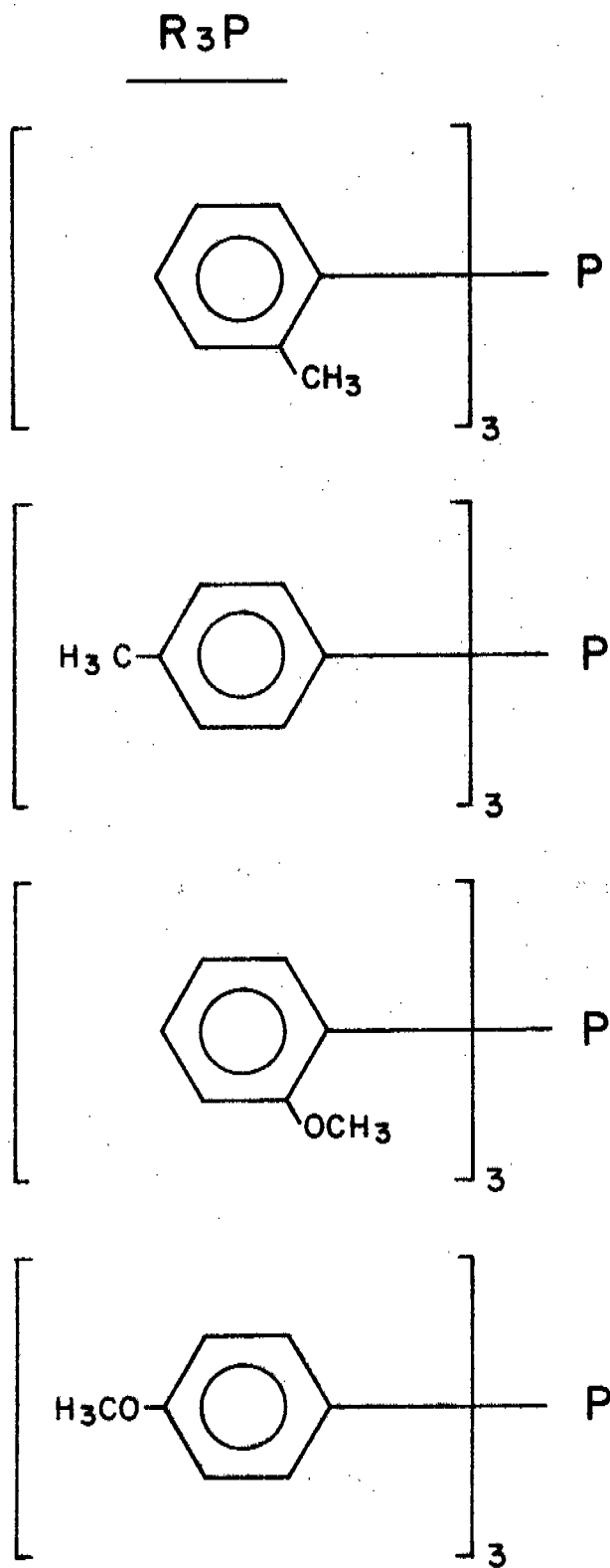
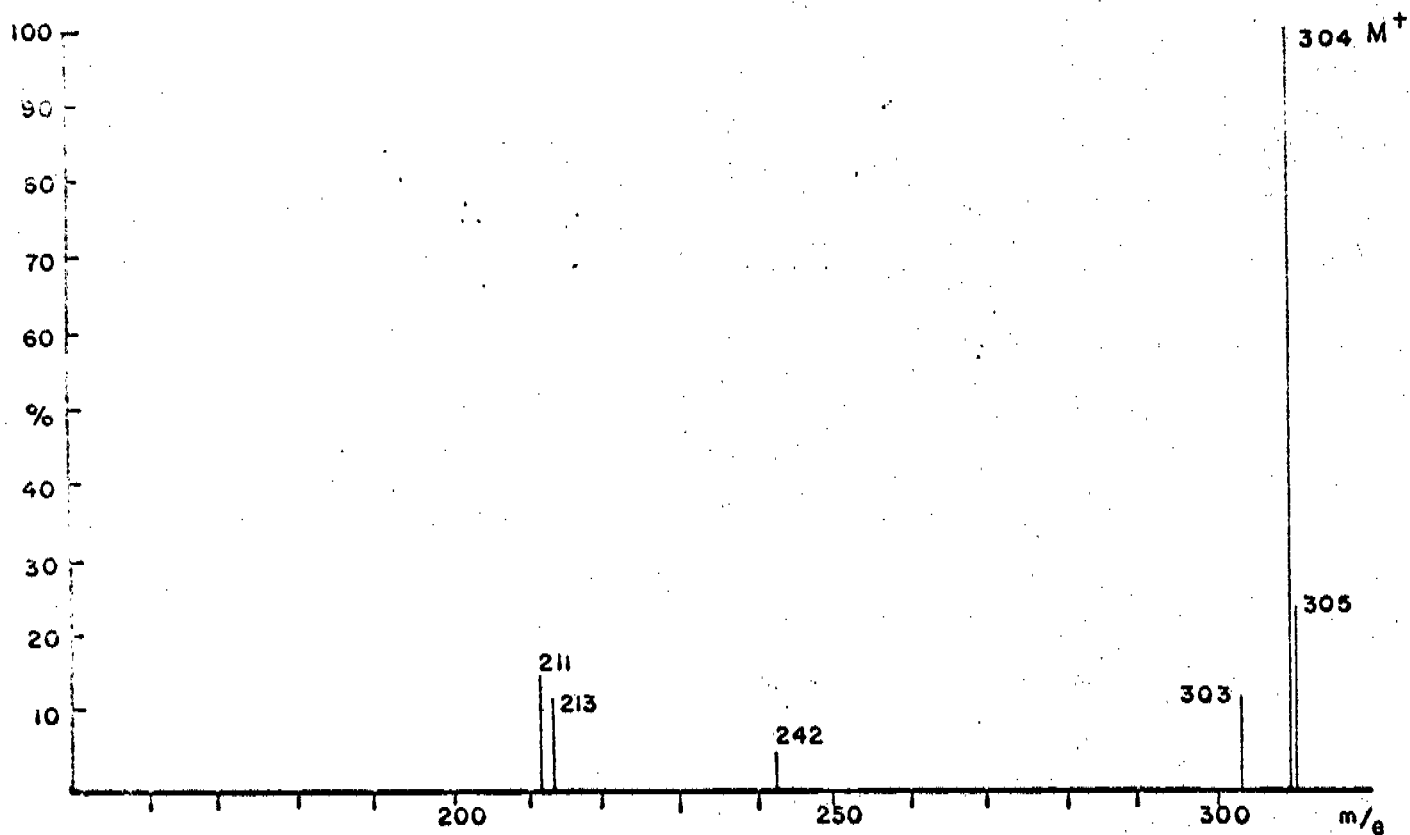
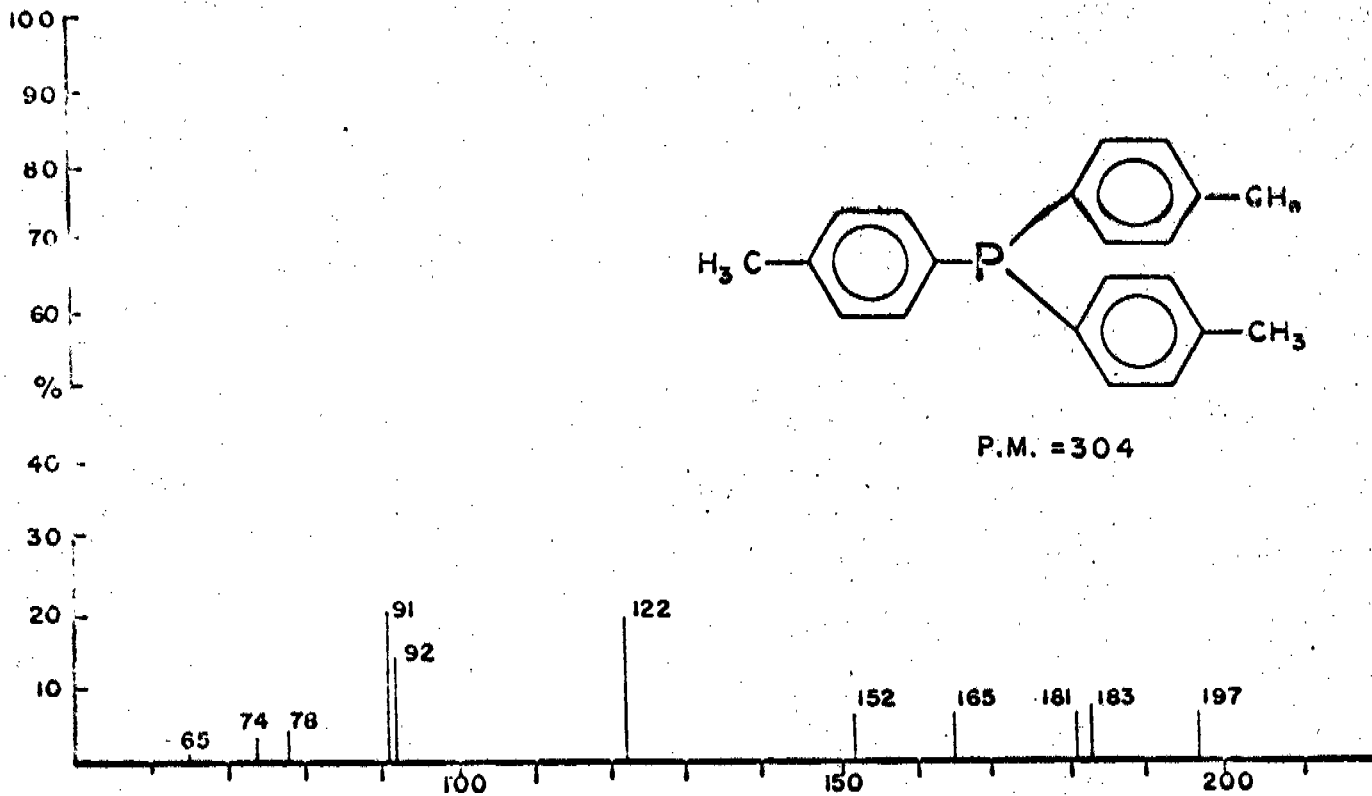
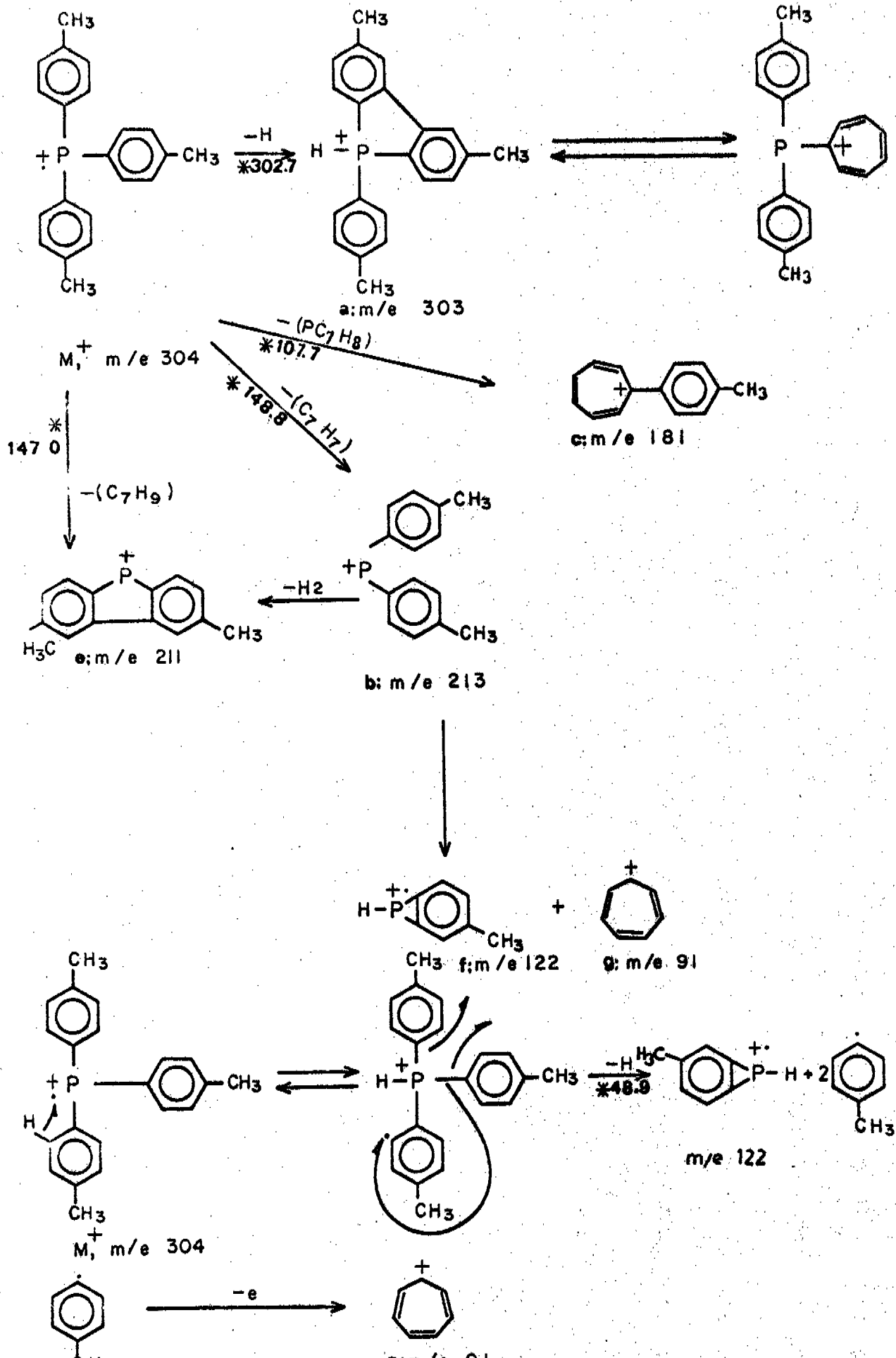


FIG. 4



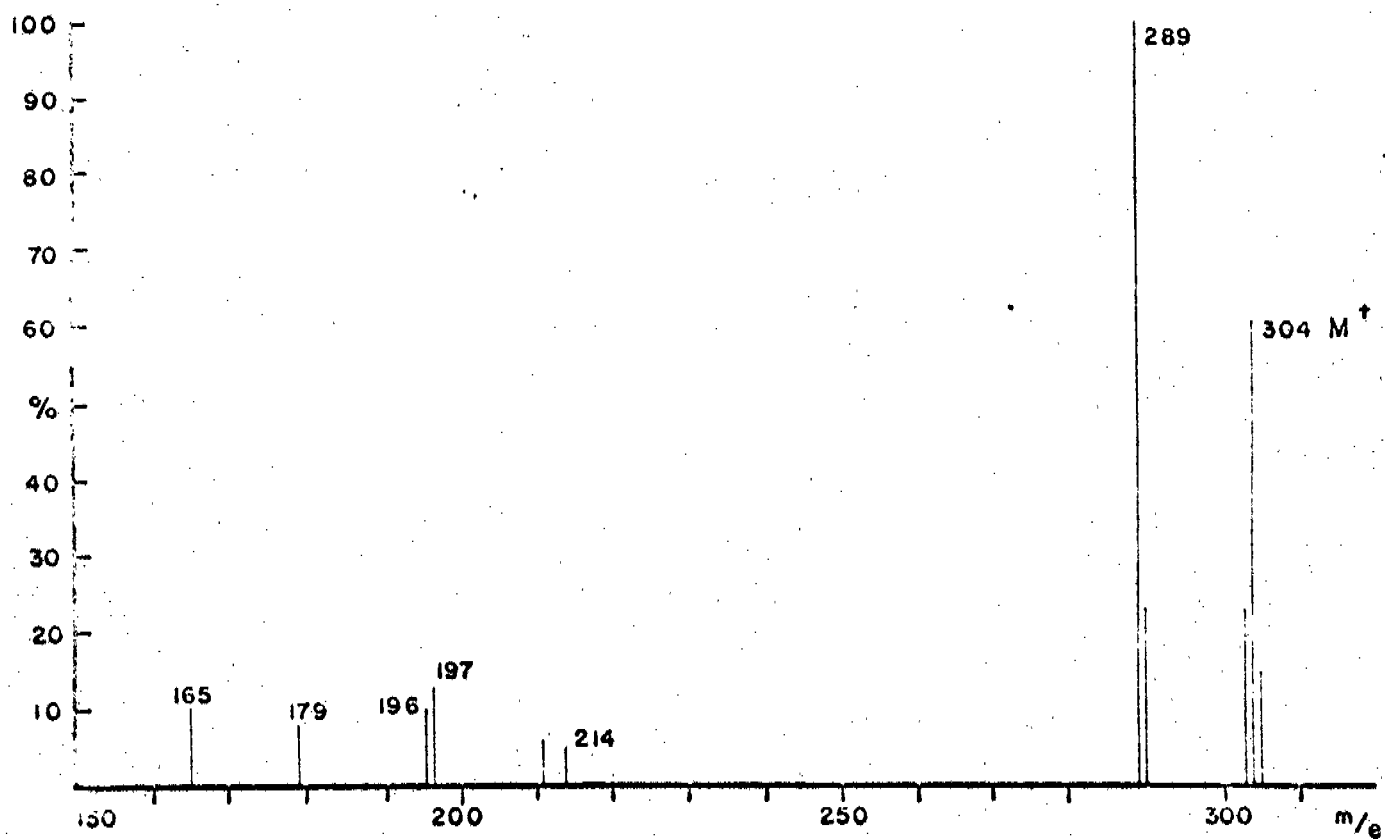
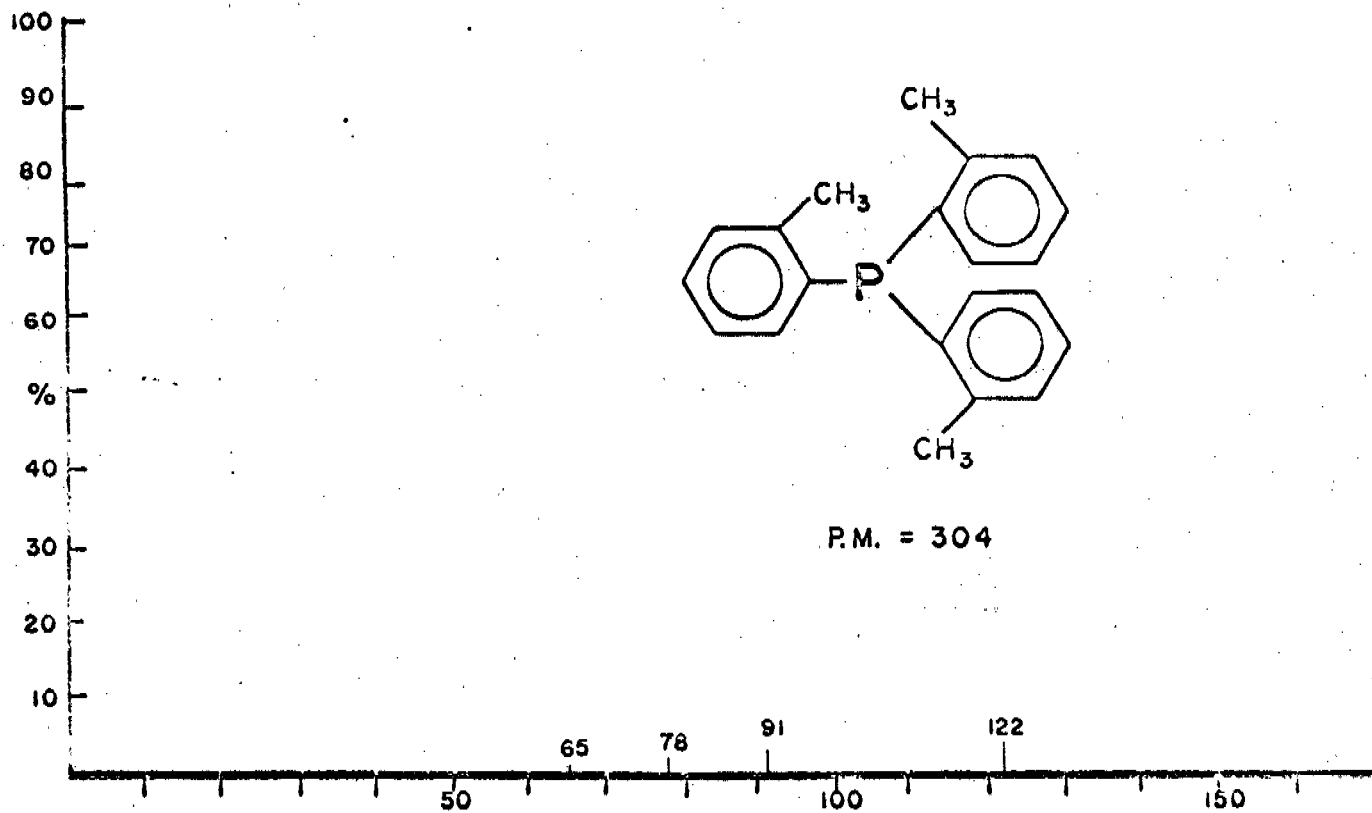


ESQUEMA 1



Triortotolilfosfina. Fig. 6, esquema 2.

En este caso se muestra un patrón diferente de fragmentación; el pico base es el fragmento (b) m/e 289 $(M-15)^+$, mientras que en el espectro del isómero para este fragmento está presente apenas con una intensidad de menos de 1%. Por otro lado, la abundancia del fragmento (a) $(M-1)^+$ es mayor que la correspondiente al isómero para. Esas dos diferencias probablemente se deben a los efectos estereoquímicos de las posiciones orto. La comparación de los esquemas de fragmentación de ambos isómeros sugiere que la formación de nuevos enlaces C-C se realiza preferentemente en las posiciones orto al átomo de fósforo en el anillo fenílico, mientras que las posiciones para son inactivas, pues incluso la pérdida de los metilos no se observa en los correspondientes espectros.

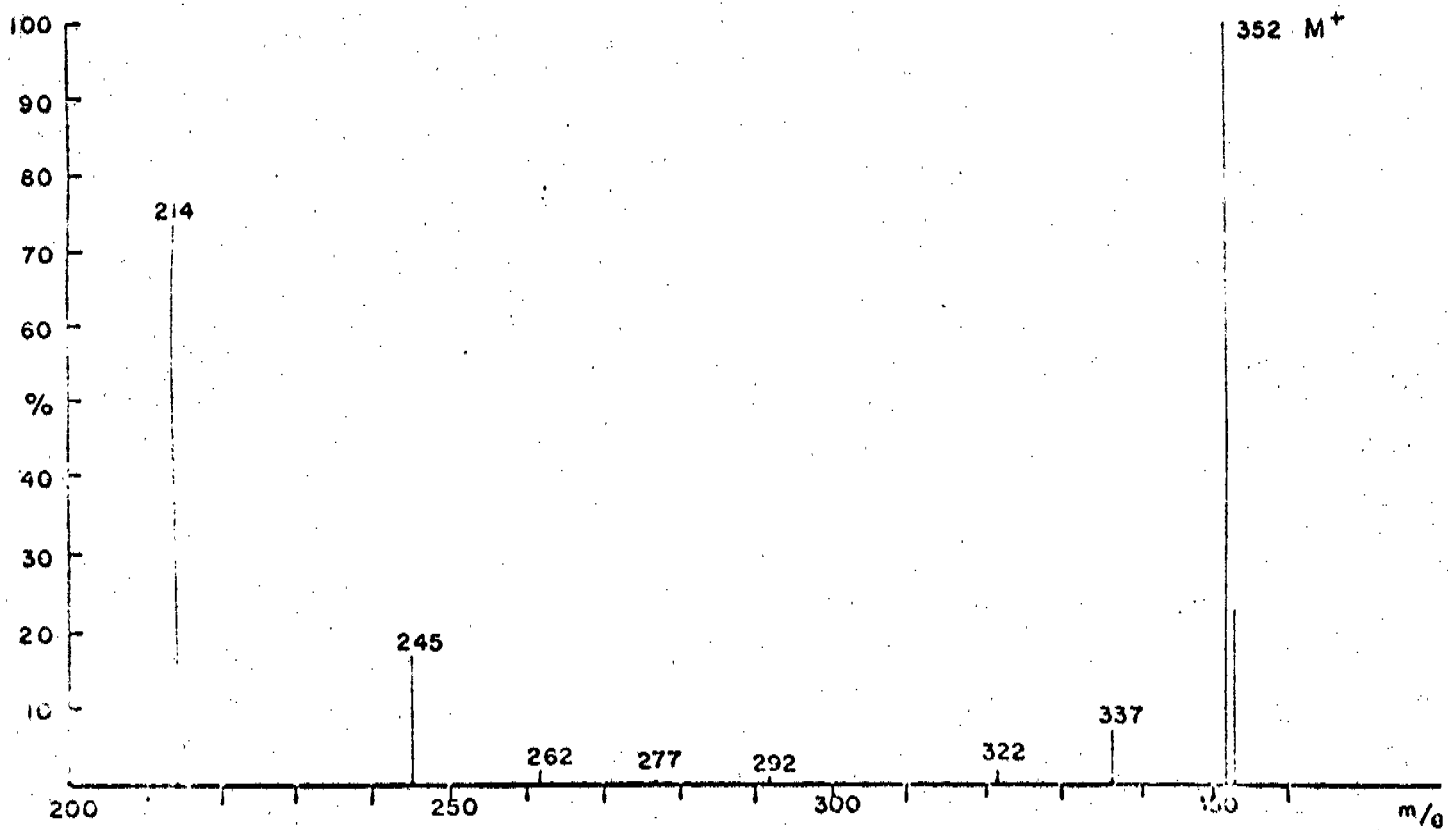
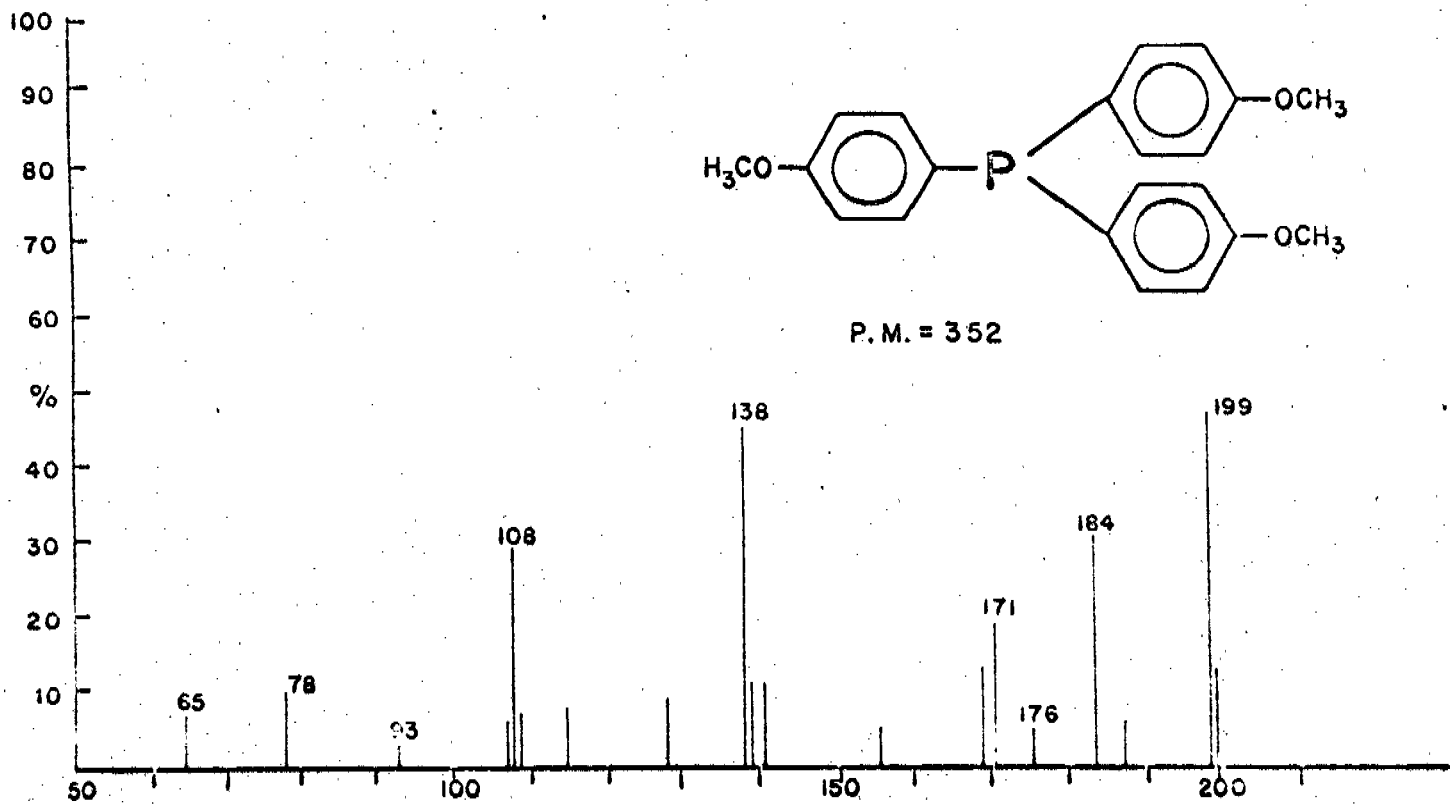


Triparaanisilfosfina. Fig. 7, esquema 3.

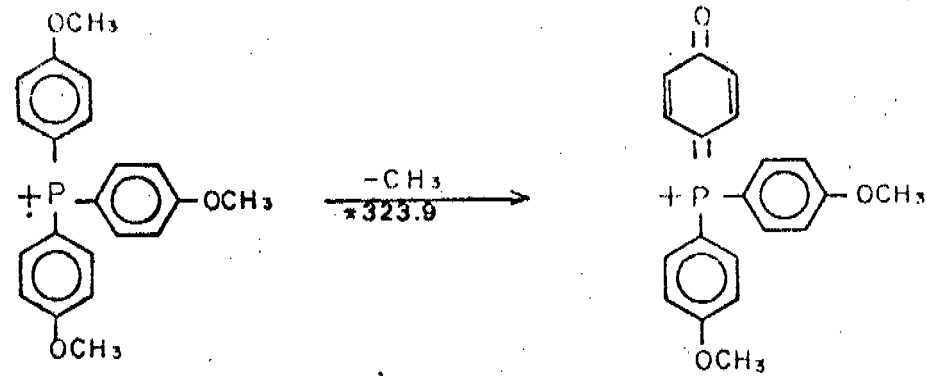
En este compuesto el pico base también corresponde al ion molecular, como en el caso de la triparatolilfosfina, pero su estabilidad es menor.

Un cuidadoso examen del espectro en alta resolución indica que el segundo fragmento más importante (d) m/e 214 es el resultado de dos contribuciones; una mayor debida a un nuevo enlace C-C entre dos anillos metoxifenilo, sin incluir al heteroátomo, fragmento (d), y la otra menor que incluye al heteroátomo, fragmento (e), ambos provenientes del fragmento (b) m/e 245 y de acuerdo con el fragmento metaestable M^* 187.9. El fragmento (d) da lugar a diferentes fragmentos, todos ellos con un enlace C-C entre dos anillos fenílicos.

FIG 7

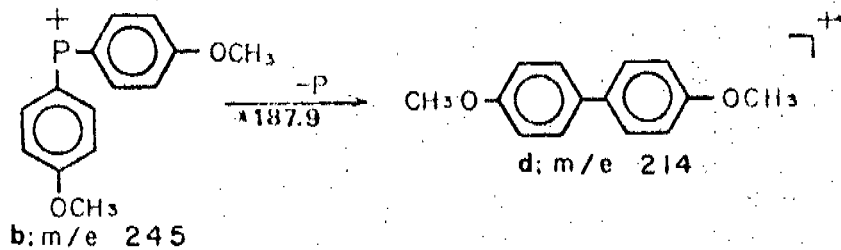


ESQUEMA 3



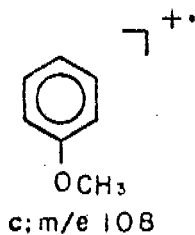
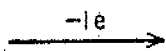
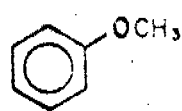
M^+ m/e 352

a: m/e 337

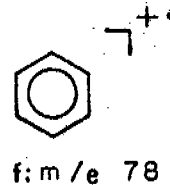
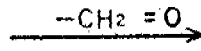


b: m/e 245

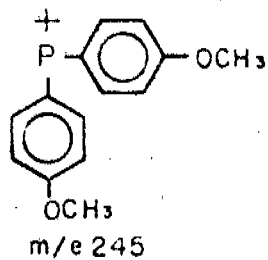
d: m/e 214



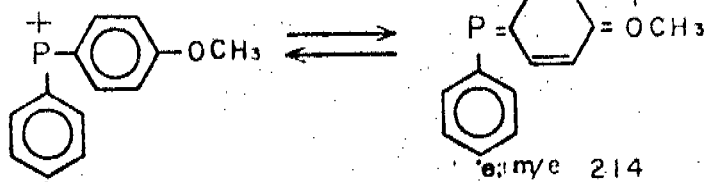
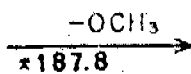
c: m/e 108



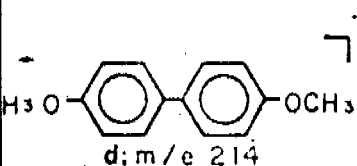
f: m/e 78



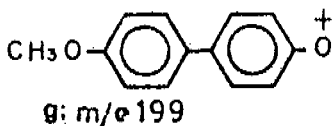
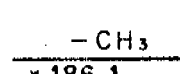
m/e 245



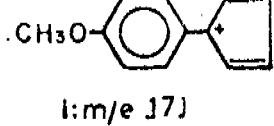
e: m/e 214



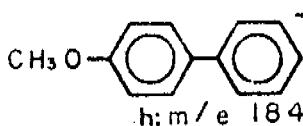
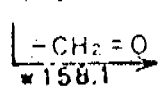
d: m/e 214



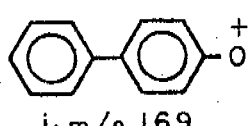
g: m/e 199



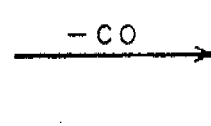
i: m/e 171



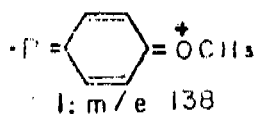
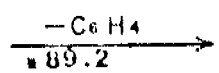
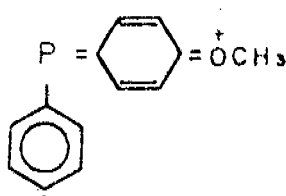
h: m/e 184



j: m/e 169



k: m/e 14



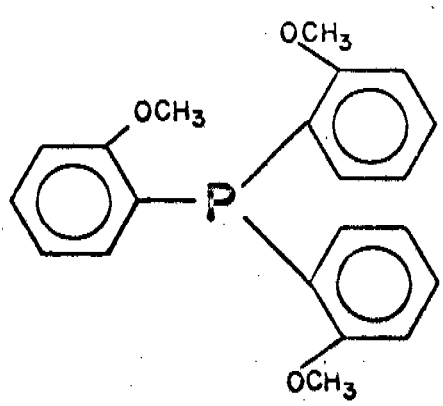
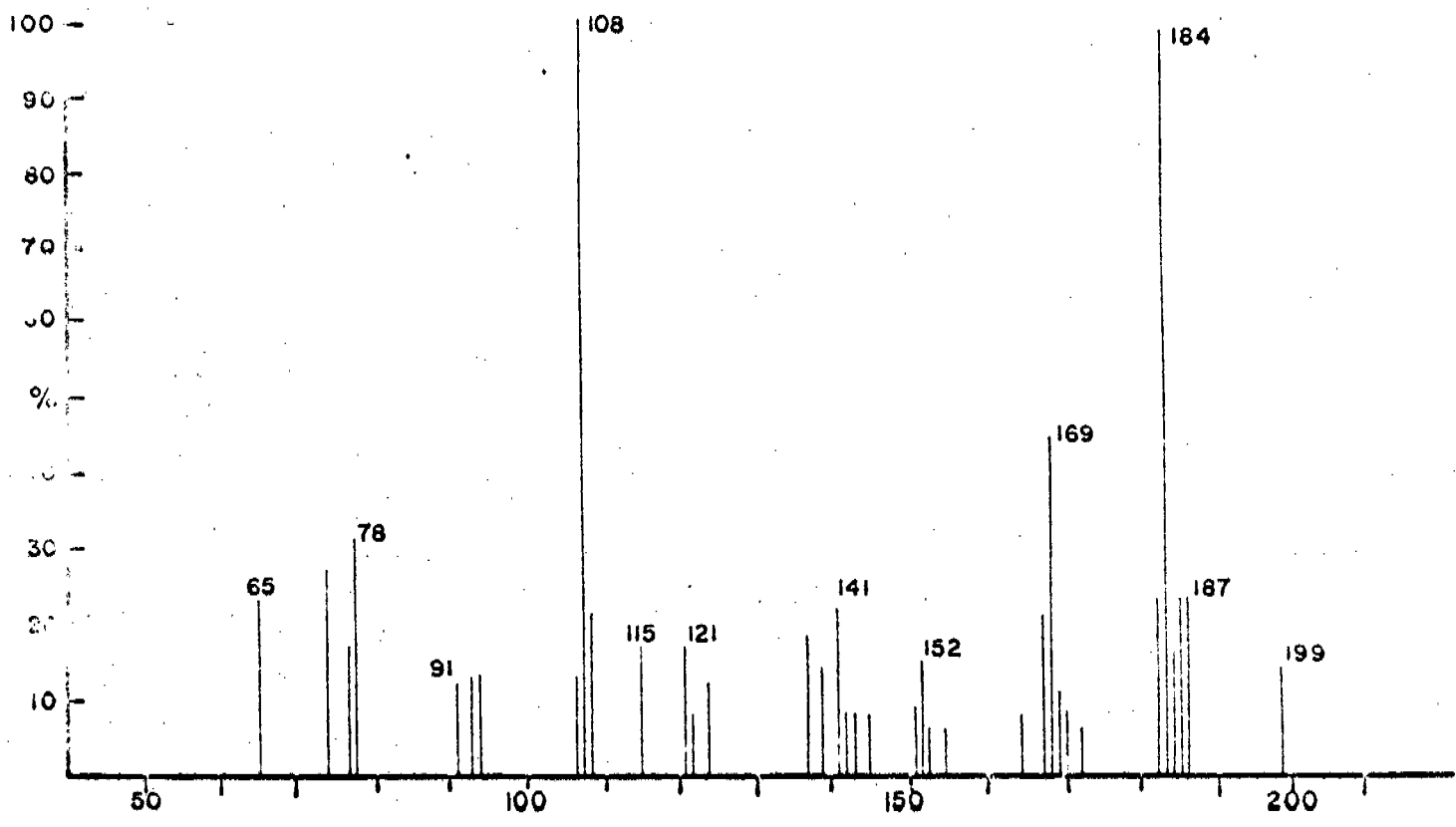
l: m/e 138

Triortoanisilfosfiná, Fig. 8, esquema 4.

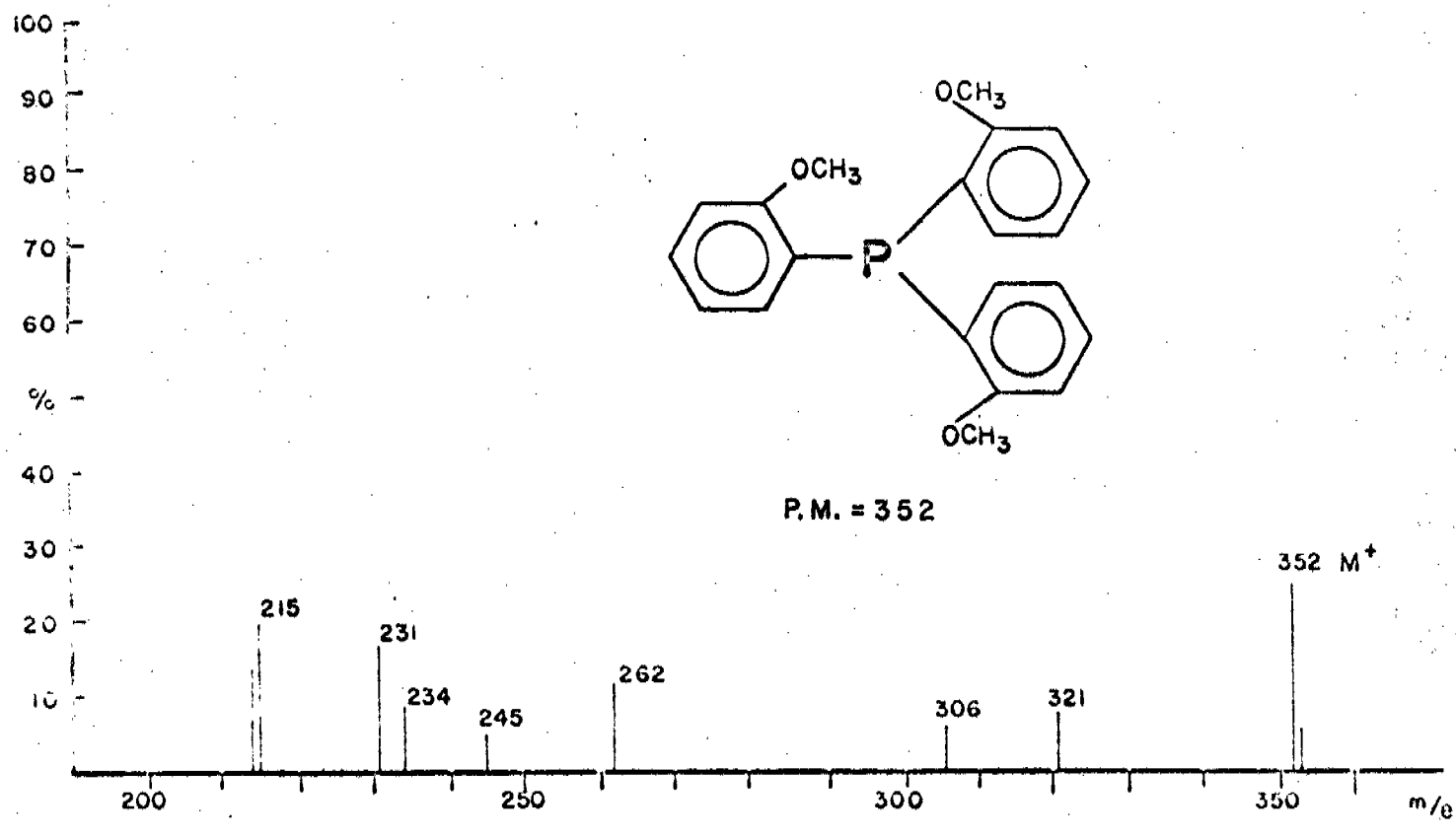
En este caso existe un patrón de fragmentación completamente diferente del isómero para.

Debido al alto punto de fusión, el pico base (c) - m/e 108 puede ser originado en su mayor parte por descomposición térmica y, por tanto, no puede tomarse en consideración. El segundo fragmento más importante (g) m/e 184 - (99%) se origina de acuerdo con el patrón de fragmentación, basado en los correspondientes picos metaestables.- La diferencia entre los segundos fragmentos más importantes para ambos isómeros es justamente un grupo metoxi debido, quizás, a los efectos estéricos de los derivados en posición orto. Así, la corriente de iones resultantes es menor en el fragmento (j) m/e 214 del esquema (4); por otro lado, el fragmento (g) m/e 184 se originó del fragmento (e) m/e 215.

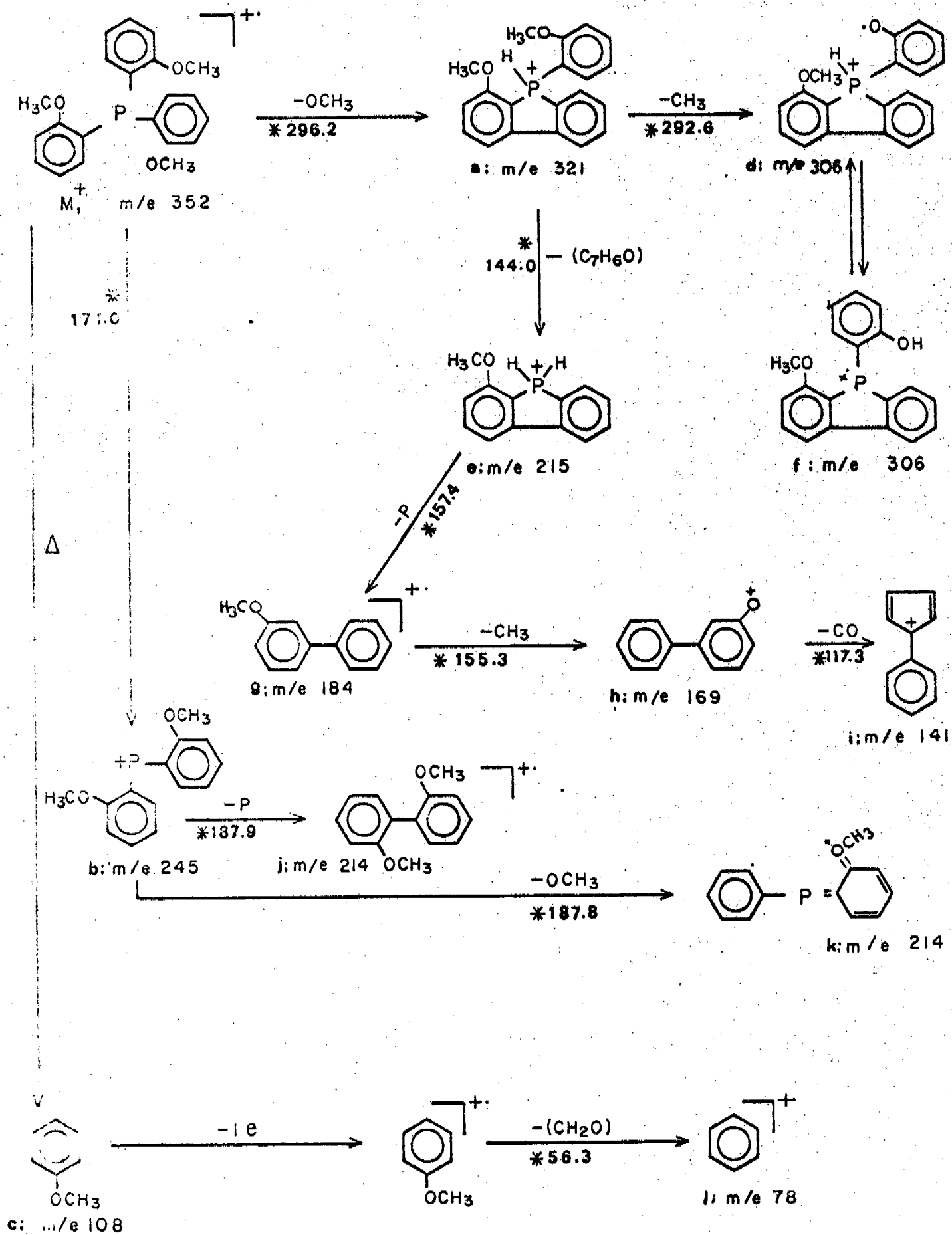
Al comparar los espectros de masa para los derivados orto por un lado, con los derivados para por otro, no se encuentra ninguna correlación entre los correspondientes patrones de fragmentación.



P.M. = 352

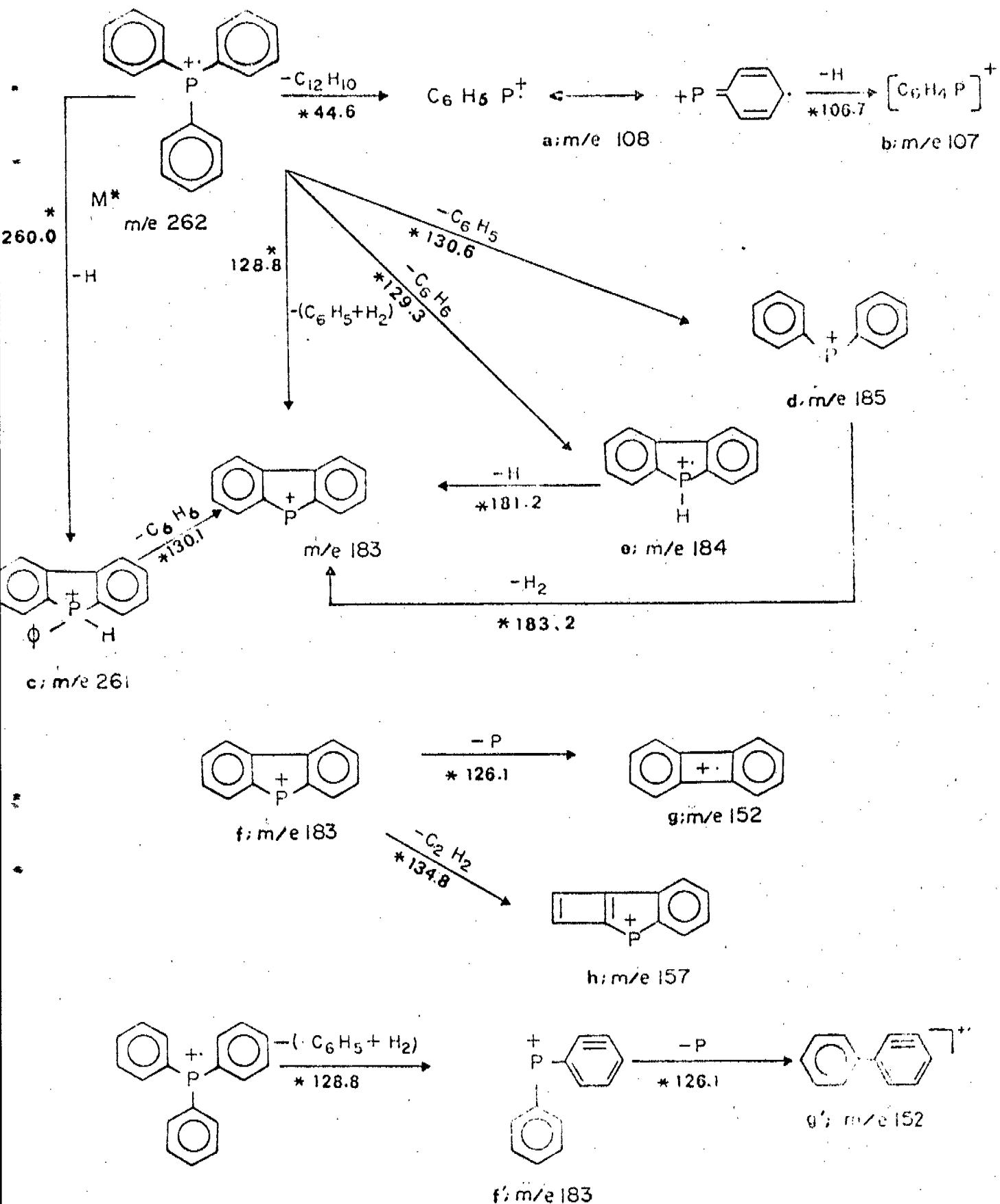


ESQUEMA 4



Aunque la fragmentación de la trifenilfosfina ha sido reportada¹¹, se sugiere un patrón diferente, especialmente con respecto al origen del fragmento (f) m/e -- 183 fig. (9) esquema (5), el cual fue postulado como proveniente del fragmento (d), transición que debe presentar un fragmento metaestable M* 183.2 que no se define claramente en el espectro, mientras que la presencia del fragmento metaestable M*128.8 indica que el fragmento (f) m/e 183 puede ser mejor interpretado como proveniente del ion molecular.

ESQUEMA 5



Con los compuestos antes mencionados plenamente identificados, se verificó la síntesis de complejos de coordinación de forma general MX_2L_2 , donde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{L} =$ fosfinas. Tales complejos habían sido previamente reportados, por lo cual su identificación se llevó a cabo en función de sus propiedades físicas. Dichos complejos fueron -- usados para efectuar pruebas de la llamada reacción Oxo o -- de hidroformilación en sustratos olefínicos; se utilizó una relación de monóxido de carbono a hidrógeno de 1:1 y en todas ellas se obtuvieron resultados que pueden considerarse -- satisfactorios, aunque incipientes.

La técnica de RMN mostró en todos los productos obtenidos la desaparición de protones vinílicos y en algunos de ellos la aparición de señales para protones vecinos a grupo carbonilo; estos grupos se comprobaron por medio de IR, ya que mostraron la señal característica. Sin embargo, la -- espectrometría de masas muestra que uno de los productos -- principales de la reacción es un polímero, dada la fragmentación típica observada. Las condiciones usadas para las -- reacciones mencionadas se ven en la figura 10.

FIGURA 10

Reacción	Catalizador	Sustrato	Temperatura (°C)	Presión (Psig)	Tiempo Hrs.	Producto Principal
Hidroformilación	Pd-2	octeno-1	125	1200	17	Polimerización
Hidroformilación	Pd-2	octeno-1	100	1200	17	Polimerización
Hidroformilación	Pd-2	octeno-1	55	1200	17	Polimerización
Hidroformilación	Pd-2	octeno-1	Temp. ambiente	1200	17	Polimerización



La relación molar catalizador a sustrato es $5 \times 10^{-3}:1$

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de masa se obtuvieron en un espectrómetro de masas de doble foco Hitachi-Perkin Elmer RMU-6D, operando con una energía de ionización de 75 e.v. y una temperatura en la fuente de 250°C.

Los espectros de RMN fueron realizados en un espectrómetro varian A-60 en CDCl_3 con TMS como referencia interna.

Todos los puntos de fusión fueron determinados en un aparato de Fischer y no están corregidos.

Triortoanisilfosfina¹⁴.

Una solución de orto bromoanisil magnesio, que se obtuvo a partir de 3.6 g de Mg y 25g de orto bromo anisol en 60 ml de eter anhidro, se enfrió y agitó bajo atmósfera de N_2 ; se agregó una solución de 4.2g de PCl_3 en 35 ml de éter anhidro durante veinte minutos; al término de la adición se hidrolizó la mezcla de Reacción con una solución acuosa al 30% de NH_4Cl , y se obtuvo un precipitado que fue filtrado, lavado con agua, secado y recristalizado de etanol. Fueron obtenidos 11.5 g del producto con un

P.F. de 203°C.

Triparaanisilfosfina.

Se hizo un reactivo de Grignard a partir de 3.54g - de Mg y 25g de parabromoanisol. El compuesto resultante -- fue colocado en un matraz con burbujeador y se le adicionó lentamente, con agitación y bajo corriente de hidrógeno, - 5g de PCl_3 disueltos en 35 ml de éter anhidro; al término de la adición, la mezcla de reacción fue enfriada e hidrolizada con una solución al 30% de NH_4Cl , se separó la capa etérea, se secó con Na_2SO_4 anhidro; el disolvente se separó por destilación (todas las operaciones fueron realizadas en corriente de hidrógeno) el residuo final se cristalizó de etanol y dió el producto de PF 131°C.

Triortotolilfosfina.

Se hizo el reactivo de Grignard a partir de 22g de ortobromotolueno con 3.6g de Mg en 60 ml de éter anhidro; el compuesto resultante se puso en un matraz con burbujeador y se adicionó lentamente, con agitación y bajo corriente de hidrógeno 5g de PCl_3 disuelto en 40 ml de éter anhidro; al término de la adición, la mezcla resultante fue en friada con hielo e hidrolizada con una solución de HCl di-

luido; se separó la fase etérea de la acuosa, se secó con Na_2SO_4 anhidro, se eliminó el disolvente por destilación, y el residuo fue tratado con etanol para obtener el producto de P.F. 122°C .

Triparatolilfosfina.

Se disolvieron 50g de parabromotolueno en 200 ml - de eter anhidro y se le agregaron 30g de Na cortado en -- alambre, 20g de PCl_3 y se calentó la mezcla a reflujo por espacio de 48 horas. Inmediatamente después de ese tiempo empezó la reacción, se dejó el calentamiento durante 6 horas más, con agitación, al término de las cuales se decantó un líquido de color rojo oscuro; se eliminó el disolvente por destilación, cristalizándose de etanol 12.5 g del- producto con P.F. de 146°C .

Bisdiclorotriortotolilfosfina de Pt (II).

Se disolvieron 50 mg de PtCl_4 en etanol caliente y se unieron con 300 mg de triortotolilfosfina disueltos en 17.5 ml de etanol; después, se puso la solución resultante a reflujo durante 5 horas, al cabo de las cuales fueron separados por filtración 67 mg de cristales de color amarillo con P.F. $262-265^\circ\text{C}$.

Bisdiclorotriortotolilfosfina de Pd (II).

Fue preparado de manera similar al compuesto anterior, se obtuvieron 95 mg de cristales de color verde oscuro que descomponen a 250-255°C.

Bisdiclorotriparatolilfosfina de Pt (II).

Se preparó de manera semejante a los anteriores y se obtuvieron 20 mg de cristales de color blanco con P.F. de 275-280°C.

Bisdiclorotriparatolilfosfina de Pd (II).

Se preparó de manera semejante a los anteriores y resultaron 110 mg de cristales de color verde con P.F. de 258-260°C.

Bisdiclorotriortoanisilfosfina de Pt (II).

Fue preparado de manera similar a los anteriores: el resultado fue 95 mg de cristales de color amarillo de P.F. 261-263.°C.

Bisdiclorotriortoanisilfosfina de Pd (II).

Con preparación similar, se obtuvieron 80 mg de cris

tales de color verde que descomponen a 280°C.

Bisdiclorotriparaanisilfosfina de Pd (II).

50 mg de PdCl_2 fueron disueltos en etanol caliente y añadidos a 300 mg de triparaanisilfosfina disueltos en 17.6 ml de etanol. La solución resultante se puso a reflujo durante 5 horas. Se obtuvieron aparentemente dos productos: uno de color verde y otro amarillo. Estos fueron puestos nuevamente a reflujo con agitación durante la noche y resultaron 96 mg de cristales de color verde con -- P.F. de 227-230°C.

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

1.- Se presentan los espectros de masas de fosfinas triarilicas por primera vez. Así mismo, se sugieren patrones de fragmentación fundamentados en los correspondientes picos metaestables.

2.- Se efectuaron varias pruebas de hidroformilación en diversas condiciones sobre 1-octeno. Los resultados preliminares obtenidos muestran que la reacción de hidroformilación se realiza así como la polimerización del sustrato como producto principal.

3.- Se sugiere continuar la investigación con vistas a la obtención de las actividades y selectividades catalíticas, así como a la experimentación de otros compuestos de metales de transición, tales como osmio, iridio, rodio y rutenio.

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

- 1.- G.C. Bond.
Homogeneous Catalysis,
Advances in Chemistry Series 70,
American Chemical Society (1969) p 25.
- 2.- J.A. Osborn, G. Wilkinson, and J.P. Young.
Chem. Comm. 2, 17, (1965).
- 3.- Espectrometría de masas de Dialquilarilfosfinas,
ligantes en complejos usados para la hidrogena--
ción de olefinas en fase homogénea. Tesis presen--
tada a la Facultad de Química por C. Alvarez. --
1973.
- 4.- L.F. Hatch.
Hydrocarbon Process. p 101 March 1970.
- 5.- J.E. Huheey "Inorganic Chemistry"
Harper and Row New York (1972) p 281.
- 6.- F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic
Chemistry"
Wiley (Interscience), New York, third edition, --
(1972) p 684.
- 7.- D. Evans, J.A. Osborn, and G. Wilkinson
J. Chem. Soc. (A), 3137, (1968).
- 8.- Ger. Pat. 953,605 (1956); Brit. Pat. 801,734 - --
(1959).
- 9.- U.S. Pat. 3,239,570 (1966) (Co, Rh, Ir, Pt, Ru).

- 10.- R.F. Heck and D.S. Breslow
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4023, (1961).
- 11.- D.H. Williams, R.S. Ward, and R.G. Cooks
J. Amer. Chem. Soc. 90, 966 (1968).
- 12.- C. Alvarez, A. Cabrera, E. Cortés, J. Gómez L.,
Trabajo mandado para su publicación a la Revis-
ta Organic Mass Spectrometry.
- 13.- J. Gómez L. E. Cortés, A. Cabrera, C. Alvarez,-
Trabajo mandado para su publicación a la Revis-
ta Organic Mass Spectrometry.
- 14.- F.G. Mann and E.J. Chaplin,
J. Chem. Soc. I 527 (1937).