

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS, CARACTERIZACION Y DETERMINACION
DE LA CAPACIDAD CATALITICA DE COMPLEJOS
FOSFINICOS DE NIQUEL

T E S I S

(MANCOMUNADA)

Que para obtener el título de
Q U I M I C O
INGENIERO QUIMICO

Presenta:
Ma. Enriqueta de la Parra Escandón
Francisco Arias Ibarra

25

1 9 7 6



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1946
FECHA 11.7.28
PROC. 29



QUIMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE: Prof. EDUARDO ROJO Y DE REGIL
VOCAL: Prof. FRANCISCO ESPARZA HERRADA
SECRETARIO: Prof. CIRA PIÑA PEREZ
1er. SUPLENTE: Prof. JOSE LUIS HERCE
2do. SUPLENTE: Prof. JOSE FCO. GUERRA RECASENS

Sitio donde se desarrolló el tema:

División de Estudios Superiores,
Facultad de Química.

SUSTENTANTES:


Ma. Enriqueta de la Parra Escandón


Francisco Arias Ibarra

ASESOR DEL TEMA:


Dr. Francisco Esparza Herrada.

A NUESTROS PADRES ,
con cariño y agradecimiento .

A NUESTROS HERMANOS .

A

NUESTROS

AMIGOS

y

MAESTROS

Nuestro profundo agradecimiento al Doctor

FRANCISCO ESPARZA HERRADA ,

por la dirección de esta tesis .

C O N T E N I D O

I.- Introducción.

II.- Fundamentos y Generalidades:

- 1.- Catálisis, Catálisis Homogénea.
- 2.- Catálisis Homogénea por Compuestos de Coordinación.
 - a) Hidrogenación y deshidrogenación.
 - b) Oxidación.
 - c) Polimerización.
- 3.- Atomo Central: Níquel
- 4.- Ligandos.
- 5.- Compuestos Fosfinicos de Níquel.

III.- Desarrollo del Trabajo Experimental.

- A) Material.
- B) Síntesis:
 - a) Materia Prima.
 - b) Ligandos.
 - c) Complejos.
- C) Caracterización.
- D) Determinación de la Actividad Catalítica de los Complejos:
 - a) Polimerización.
 - b) Hidrogenación.

IV.- Conclusiones y Recomendaciones.

V.- Bibliografía.

VI.- Apéndice.

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

Debido al aumento constante en el consumo de productos químicos y fuentes de energía, y la necesidad de reducir la formación de productos industriales de des-hecho, es importante el estudio y desarrollo de nuevos procesos catalíticos, los cuáles, en el futuro tomarán un lugar predominante dentro de la Industria Química.

Durante los últimos tres lustros, la catálisis homogénea en base a compuestos de coordinación, ha tenido un fuerte impulso debido a su alta actividad, gran selectividad y versatilidad y la naturaleza poco usual de los productos obtenidos.

El número de procesos industriales que utilizan la catálisis homogénea es muy limitado en la actualidad, (entre ellos: poliolefinas, oxoalcoholes y acetatos de vinilo,) pero es de esperarse, que debido al descubrimiento de cierto tipo de complejos de coordinación con propiedades catalíticas, este número aumente.

Los estudios existentes sobre catálisis homogénea en base a compuestos de coordinación, están orientados hacia:

- Los que tratan sobre avances en el entendimiento teórico de los enlaces y estructura electrónica

de los compuestos de coordinación.

- Los que reportan el descubrimiento de nuevos compuestos de coordinación, sobre todo, los que poseen propiedades catalíticas poco usuales y,
- Los que reportan la cinética y posibles mecanismos en una reacción específica.

Considerando que este tipo de compuestos es de sumo interés, para su estudio teórico como en un futuro cercano, su implementación práctica, el *OBJETIVO DE ESTA TESIS ES EL PRESENTAR UN PANORAMA GENERAL SOBRE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION EN CATALISIS HOMOGENEA, ESTUDIANDO EN UN ELEMENTO DE TRANSICION (EL NIQUEL) LA SINTESIS DE ALGUNOS COMPLEJOS, SU CARACTERIZACION Y HACIA DONDE ESTAN DIRIGIDAS SUS PROPIEDADES CATALITICAS.*

En el presente estudio, se sintetizaron y caracterizaron siete complejos fosfínicos de níquel (II) (teniendo como ligandos: halógenos y fosfinas); se intentó la síntesis de otros complejos (variaciones en los ligandos fosfínicos); en reacciones de polimerización (dos monómeros y su mezcla) e hidrogenación (tres sustratos), se probó la actividad catalítica de los complejos sintetizados, sobresaliendo uno de ellos.

II. - FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES.

1.- *Catálisis. Catálisis Homogénea.*

El término catálisis (del griego: *κατάλυσις* que significa soltar) fue introducido por J. J. Berzelius alrededor del año 1836, quién observó, en diversas reacciones efectuadas desde años atrás, una substancia que no se alteraba durante el proceso y que ejercía cierta influencia sobre la reacción; Berzelius, definía esa influencia, como una fuerza catalítica, considerándola una manifestación de la afinidad electroquímica. Esta definición es esencialmente válida, pero existen definiciones más claras.

En 1902, W. Ostwald definió los catalizadores como agentes modificadores de la velocidad de reacción química, pero que no efectan el equilibrio químico; la precisión y validez de esta definición la han convertido en la más citada. Sin embargo, solamente es válida para reacciones reversibles y no incorpora ninguna forma de autocatálisis.

P. Sabatier, consideró la catálisis como un mecanismo acelerante de ciertas reacciones químicas, por medio de sustancias no alteradas irreversiblemente; esta definición es menos restrictiva que la de Ostwald.

Con el desarrollo de las teorías de velocidad de reacción (la teoría de colisiones y la del complejo activado) se postuló, que en general, los catalizadores tienen la función de reducir la energía de activación de la reacción. En principio, esta definición es bastante útil a pesar de que no engloba los múltiples aspectos y lo complejo del fenómeno catalítico.

En la actualidad, las funciones del catalizador se entienden como sigue :

- 1) El catalizador incrementa la velocidad de reacción debido a su habilidad para disminuir las restricciones impuestas al proceso.
- 2) El catalizador logra que los participantes de la reacción interaccionen energéticamente y estereoscópicamente de una manera favorable.
- 3) El catalizador introduce alternativas de reacción eficientes en virtud de las interacciones específicas con el sustrato.

Desde el punto de vista termodinámico, para que cualquier reacción sea posible, su cambio de energía libre debe ser negativo. Sin embargo, a pesar de que ΔG sea negativa, la velocidad de reacción puede ser muy lenta; en tales casos, el propósito del catalizador será aumentar la velocidad de reacción permitiendo un acercamiento más rápido a las condiciones de equilibrio (20, 26).

Los catalizadores no modifican las relaciones energéticas del sistema (energía libre, calor de reacción y entropía), tampoco modificarán la constante de equilibrio.

Aunque frecuentemente, un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces, también se encuentra, que para muchas reacciones la característica más importante del catalizador es su selectividad. Entendemos por selectividad, la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad 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 (31).

En la CATALISIS HOMOGENEA, el catalizador se halla disperso en una solución líquida o gaseosa y en consecuencia, actúa como una molécula individual y distinta. Debido a esta dispersión molecular, cada molécula del catalizador tiene la misma actividad.

Las moléculas del catalizador se combinan con las del compuesto reaccionante formando un producto intermedio; éste se descompone dando los productos de -

reacción y regenera al catalizador que así puede actuar de nuevo.

Dentro de las reacciones homogéneas catalizadas, la mayor parte se llevan a cabo en fase líquida, dentro de ésta los ejemplos más estudiados son los incluidos bajo el título de catálisis ácido-base; recientemente, se ha empezado a estudiar la catálisis por compuestos de coordinación.

2.- CATALISIS HOMOGENEA POR COMPUESTOS DE COORDINACION.

Los compuestos de coordinación de metales de transición (cuyo número atómico esta comprendido entre 22 y 78), juegan un importante papel como catalizadores en reacciones homogéneas, heterogéneas y biológicas, incluyendo procesos de oxido-reducción, reacciones de hidrólisis, de sustitución, hidrogenación, y una gran variedad de reacciones de isomerización y adición con moléculas insaturadas.

Esta extraordinaria versatilidad catalítica se debe a los siguientes factores:

- a) La habilidad que tienen los metales de transición para estabilizar una gran diversidad de ligandos a través de la coordinación: por medio

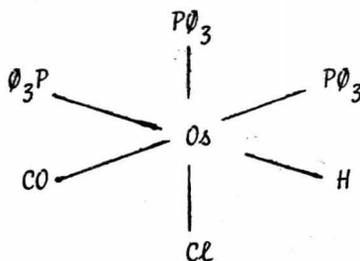
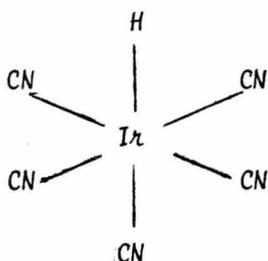
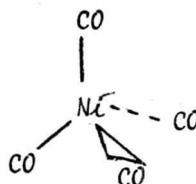
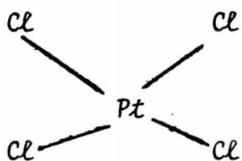
de enlaces sigma (σ) con ligandos como hidruros y enlaces pi (π) con olefinas, acetilenos, políenos, etc..

- b) La existencia, relativamente estable pero altamente reactiva, de complejos de alto spin de metales de transición, que permiten intermediarios reactivos como compuestos penta o tetracoordinados.
- c) La diversidad de estados de oxidación y números de coordinación que presentan los metales de transición.

Los catalizadores homogéneos, consisten de un metal central, átomo o ión, rodeado por un número de ligandos arreglados de una forma regular, la cuál, depende de la configuración electrónica del metal, tamaño y carga de los ligandos y otros factores.

El metal central, es un elemento de transición que se caracteriza por tener incompletas las capas electrónicas "d"; (presentan un particular interés los metales del grupo VII: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt). Los ligandos que rodean el átomo central pueden ser iones, radicales o moléculas.

Son ejemplos de catalizadores homogéneos:



Los complejos de los elementos del grupo VIII, presentan una reactividad especial ya que poseen propiedades que contribuyen a la actividad del catalizador como son la transferencia de electrones, la estabilidad del enlace y la sustitución de ligandos. La selectividad de un catalizador está asociada con: los sitios de coordinación favorables, la configuración electrónica y, el número de electrones transferibles. (17).

A continuación, se mencionarán en particular algunos tipos de reacciones, en las cuáles la Catálisis Homogénea por compuestos de coordinación ha sido estudiada:

a) Hidrogenación y Deshidrogenación.

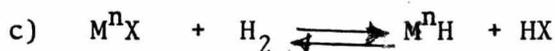
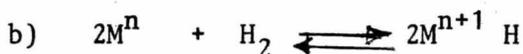
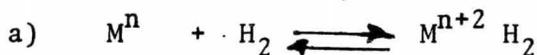
La hidrogenación y deshidrogenación, han sido de los principales tipos de reacciones catalizadas por metales desde hace mucho tiempo.

Durante muchos años, se han realizado importantes estudios para entender la naturaleza de las reacciones de superficie catalizadas (catálisis heterogénea) en las que hay una transferencia de hidrógeno. (16, 22).

El reciente desarrollo de los sistemas de hidrogenación homogénea, ha sido de gran ayuda para entender varios de los factores que envuelve la hidrogenación catalítica; por ejemplo, los productos intermedios de la reacción son más fácilmente identificables en catálisis homogénea que los productos quemisorbidos de la catálisis heterogénea.

La principal característica de la hidrogenación catalítica, es la activación del hidrógeno. La manera

precisa por la cuál el hidrógeno molecular es atacado - por la especie activa del catalizador no se conoce, aunque se han logrado distinguir tres tipos de activación de hidrógeno (dos homolíticas: a, b; y una heterolítica: c) :



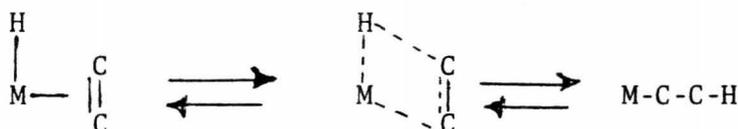
Dónde: M es el metal de transición,
n es la valencia de dicho metal,
H es el hidrógeno y,
X es un ligando aniónico.

La activación del sustrato (por ejemplo: una olefina) se lleva a cabo por medio de una coordinación de la olefina con el metal en el sitio adecuado para - que la hidrogenación proceda; esquematizando:



La transferencia del hidruro a la olefina coor-

dinada se representará entonces:

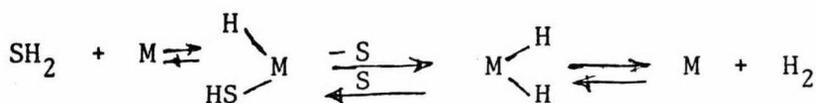


Los catalizadores que se utilizan en hidrogenaciones muestran cierto tipo de selectividad y son ejemplos (29, 44):

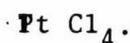
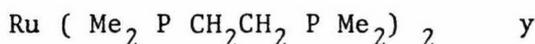
ESPECIES ACTIVAS (hidruros)	# COORD.	TIPO DE SELECTIVIDAD	SUSTRATO	PRODUCTO
$\text{RuClH}(\text{P}\emptyset_3)_2$	4	Estérica	1-alquenos	alcanos
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}\emptyset_3)_2$	4	Estérica	1-alquenos	alcanos
$\text{PdH}(\text{SnX}_3)(\text{P}\emptyset_3)_2$	4	Estérica	1-alquenos	alcanos
$\text{CoH}(\text{CN})_5^{3-}$	6	Activación	1,3-butadienos	butenos
$\text{RhH}(\text{dmgH})_2(\text{P}\emptyset_3)_2$	6	Activación	1,3-butadienos	butenos

Deshidrogenación.- Aunque la mayoría de los casos, una deshidrogenación, termodinámicamente es desfavorable existen algunos compuestos que pueden actuar como removedores o aceptores de hidrógeno.

Una deshidrogenación se lleva a cabo en presencia de un sustrato reducible:



Se conocen deshidrogenaciones de hidrocarburos, tanto saturados como insaturados. Los catalizadores más conocidos en deshidrogenaciones son:



b) Oxidación.

Una adecuada descripción de catálisis metálica en reacciones de oxidación, debe incluir la información sobre los intermediarios orgánicos e inorgánicos del proceso. Formalmente, la oxidación de un compuesto orgánico consiste en la abstracción de hidrógeno o la adición de un oxidante. El catalizador, primero debe ser removido por un sustrato: "activación"; la naturaleza de la activación depende del enlace en los intermediarios o complejo activado.

Todo esto, es función del metal: su estado de oxidación y el tipo y número de ligandos en la esfera

de coordinación.

La catálisis, también ^{pe} depende de la facilidad con la que el metal puede retornar a su estado activo de oxidación original. Esto también, depende de que el metal pueda reoxidarse a una velocidad razonable, ya sea, reduciendo a un componente de la mezcla de reacción o por la aplicación de un agente oxidante. La reoxidación del metal, debe ser posible bajo condiciones, en las cuáles el sustrato orgánico no se degrade o se produzcan reacciones laterales indeseables. También, la habilidad del metal para interaccionar con el sustrato y/o con el oxidante no debe ser irreversible, debido a la formación del complejos estables.

Lo mas importante de todo, para la catálisis homogénea, es que el metal se mantenga soluble,

Idealmente, estas condiciones se pueden encontrar, si es que el catalizador ha de funcionar solamente, como un puente que facilite la transferencia de electrones desde el sustrato orgánico hacia el oxidante.

Se encuentran en la literatura, varios ejemplos de catalizadores homogéneos de metales de transición, para reacciones de oxidación. A continuación, se citan los más importantes:

REACCION	CATALIZADOR
Oxidación de olefinas:	
$C_2H_4 \longrightarrow CH_3CHO$	$[PdCl_4]^{2-}$ (51)
Oxidación de Alcoholes:	
$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO$	$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ (48)
Acetoxilación de Alquilbencenos:	
$\emptyset-CH_3 + KOAc \longrightarrow \emptyset CH_2OAc + \emptyset CH(OAc)_2$	$[Pd(OAc)_2]$ (10)

c) *Polimerización:*

La gran importancia, tanto teórica como práctica, de la catálisis por coordinación en las reacciones de polimerización se debe al hecho de que estos catalizadores, imponen una particular orientación al monómero; así, en muchos casos, un mismo monómero puede polimerizarse de diferentes maneras, dando diferentes estructuras estéricas, que corresponden a diferentes propiedades físicas y químicas.

La catálisis por compuestos de coordinación,

se puede llevar a cabo por diferentes procesos, ya sea iónicos o por coordinación; en este último caso, el monómero entra en la esfera de coordinación del catalizador y dependiendo de la estereoquímica de éste, la reacción se llevará a cabo de una manera selectiva, permitiendo así, linealidad o ramificaciones en el polímero.

La coordinación del monómero, envuelve un traslapamiento de los electrones (π) del doble enlace con los orbitales "d" del metal de transición.

En la actualidad, dentro de catálisis por compuestos de coordinación en reacciones de polimerización en reacciones de polimerización sobresalen los llamados sistemas π -alílicos y complejos ziegler-natta.

Los sistemas π -alílicos, se han probado como catalizadores activos en: Oligomerizaciones de monoalquenos, alquinos, 1-3 dienos, 1-2 dienos; reacciones de isomerización y polimerización.

Existe un gran interés, especialmente en la industria, por la utilización de compuestos π -alílicos como posibles catalizadores en polimerizaciones.

La siguiente tabla, muestra una variedad de metales de transición de complejos π -alílicos, que se

han sintetizado y utilizado en las reacciones de polimerización de alquenos y alquinos:

SUSTRATO	METALES DE TRANSICION (ión metálico del catalizador)	
Alquenos	Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf	(5)
	Pd	(41)
	Ni	(41)
Monómeros de Vinilo	Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf	(6)
	Ni, Pd	(39)
Alquinos	Ni, Pd	(39)
1-3 Dienos	Ni, Pt, Pd	(47)
	Co, Rh, Ir	(43)
	Cr, Mo, W	(51)

Las investigaciones sobre el comportamiento de los complejos π -alílicos, han resultado de particular interés en las reacciones de polimerización este-

-reoespecíficas de dienos.

Probablemente, el descubrimiento más importante y sorprendente dentro del campo científico y tecnológico de los polímeros, ha sido el hecho de que Ziegler encontrara los catalizadores de coordinación formados por la interacción de alquil-aluminatos con compuestos de metales de transición, y el subsecuente descubrimiento de G. Natta, de la no esperada capacidad de estos catalizadores para producir polímeros estereoregulares lineales a partir de monómeros de olefinas, vinilos y acrílicos.

Los catalizadores del tipo ziegler-natta, resultan de la reacción de un catalizador y un cocatalizador, derivados de dos especies diferentes de compuestos metálicos: a) Compuestos como hidruros o alquiluros metálicos, generalmente de metales de los grupos I-III del sistema periódico, capaces de dar iones de hidruros o carbaniones, llamados el cocatalizador, y b) Compuestos de metales de transición de los grupos IV-VIII, llamados el catalizador.

El cocatalizador, actúa reduciendo al catalizador a un estado de valencia inferior y formando un complejo que contiene átomos de ambos elementos metálicos.

El hecho de que casi todo elemento del sistema periódico intervenga como cocatalizador o catalizador en los sistemas catalíticos del tipo ziegler-natta, hace posibles innumerables combinaciones. Sin embargo, un sistema catalítico que es efectivo en la producción de un efecto dado en cuanto a rendimiento, peso molecular, regularidad estructural, etc., en la polimerización de un monómero dado, no produce necesariamente los mismos resultados en la polimerización de un monómero diferente.

Es importante mencionar, que aunque los catalizadores eficaces del tipo ziegler son generalmente heterogéneos, la polimerización del etileno, se realiza con soluciones homogéneas de catalizadores solubles.

3 . - ATOMO CENTRAL : NIQUEL

El NIQUEL, con número atómico 28 y peso atómico de 58.71, pertenece a la primera serie de transición; su configuración electrónica es : $[Ar] 3d^8 4s^2$. Este metal se encuentra en el grupo VIII-b, que consta de tres triadas :

1a. Fe Co Ni

2a. Ru Rh Pd

3a. Os Ir Pt

Todos estos elementos tienen incompleta la penúltima de sus capas electrónicas (d), y presentan mas de una valencia; debido a su estereoquímica, existen diferencias entre sus propiedades químicas, por ejemplo, los elementos de la primera triada forman iones hidratados mas rápidamente que los de la tercera y no presentan estados de oxidación mayores de tres, excepto cuando se combinan con elementos muy electronegativos, como Flúor y oxígeno (50).

El Fierro y el Cobalto presentan compuestos con valencias dos y tres indistintamente, mientras que el Níquel presenta generalmente un estado divalente, por

esta característica se le considera semejante al Cobaltobromuro.

El ión Níquel II está normalmente hexacoordinado (por ejemplo: Cloruro de Níquel, Sulfato de Níquel, Nitrato de Níquel, todos ellos como complejos con moléculas de hidratación), sin embargo, también presenta complejos con cuatro enlaces (ejemplo: tetracarbonilo de Níquel).

A continuación, considérase la química estructural del NIQUEL, tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- i).- Estados de Oxidación.
- ii).- Estructura del Níquel Divalente, y
- iii).- Complejos tetraédricos.

i).- *Estados de Oxidación :*

El Níquel, presenta los siguientes estados de oxidación : Cero, uno, dos, tres y cuatro ; los compuestos de Níquel cero y uno, son muy escasos. Los estados trivalente y tetravalente se presentan únicamente bajo

condiciones especiales: por oxidaciones extremas o por la interacción de ciertos ligandos electronegativos, por ejemplo: $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaNiO_3 , $[\text{Ni}(\text{Diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$, La estabilidad del níquel, en sus estados de oxidación altos, disminuye, por lo que se tratará con su estado de oxidación mas estable: Níquel (II).

ii).- *Estructura del Níquel Divalente:*

En estado divalente, el níquel forma gran diversidad de compuestos, además de ser el único estado de oxidación importante en la química de las soluciones no acuosas.

Debido a la versatilidad de dicho estado de oxidación del níquel, se usaron diversas sales como materia prima en la síntesis de los complejos de coordinación, como son: Acetato de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel y nitrato de níquel.

La estructura de los complejos de níquel (II), puede ser de varios tipos: octaédrica, tetraédrica y cuadrado planar. Algunas veces, un complejo puede cambiar de estructura dependiendo de factores como temperatura y concentración (14).

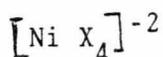
Para un compuesto cristalino del tipo: $[\text{NiX}_2\text{R}_2]$ (dónde X = ligando aniónico y R = ligando neutro), las posibles estructuras son las mencionadas anteriormente (tetraédrica, octaédrica o cuadrado planar). Si los ligandos aniónicos no son lo suficientemente electronegativos, se favorece la configuración planar. Para ligandos mas electronegativos se prefiere la estructura tetraédrica a la octaédrica por dos razones:

Primera: Por el volumen de los ligandos, éstos pueden ser acomodados mas facilmente en un tetraédro, como es el caso del Dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel II $[\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2]$ (Fig. 1).

Segunda: La mayoría de los ligandos aniónicos no pueden funcionar como puentes entre dos átomos de metales, esto requeriría un cambio en el complejo.

iii).- *Complejos tetraédricos:*

Dentro de los complejos tetraédricos de níquel (II), existen varias clases de estequiometría, las principales son;



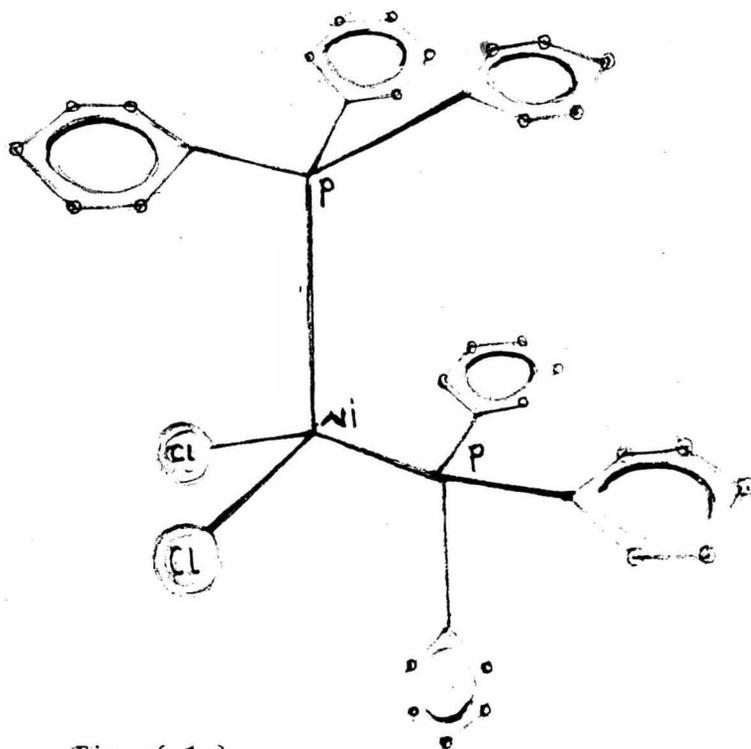
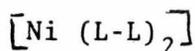
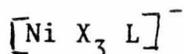
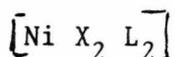


Fig. (1)

DICLORO BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II).



donde X representa un halógeno y L un ligante neutro (13)

Los enlaces tetraédricos aparentemente se forman solo cuando :

1°. Los ligandos no han perturbado suficientemente el apareamiento del spin y 2° requerimientos estéricos o de enlace de los ligandos que no permiten un arreglo octaédrico.

Existen tres características que identifican a los complejos tetraédricos de Níquel (II):

a).- Los espectros presentan una banda de absorción en la parte roja del espectro visible ya que son de un color azul intenso. La aparición de un color verde o rojo se atribuye a la absorción de transferencia de carga, cuyo extremo llega a complejos que poseen iones yoduro o bromuro coordinados.

- b).- Los espectros de complejos tetraédricos de Níquel (II) tienen una intensidad relativamente alta en las bandas de absorción.
- c).- La última característica que distingue a estos complejos, es la frecuencia de spin alto.

4. - L I G A N D O S .

Los ligandos que rodean al metal de transición se pueden clasificar de la siguiente manera:

- a) átomos, iones o moléculas puestos deliberadamente
- b) Moléculas del solvente, las cuáles pueden ser desplazadas fácilmente por otro tipo de ligando.
- c) Moléculas del sustrato y,
- d) Moléculas de reactivo (agente oxidante, hidrógeno, etc.).

Cada uno de ellos tiene diferente afinidad por el metal central, dicha afinidad permite el intercambio de ligandos, que es un paso característico en catálisis homogénea ya que permite la formación de intermediarios en el proceso catalítico.

La naturaleza y arreglo de los ligandos determina el estado de oxidación del metal central y por lo tanto la estructura del complejo.

Fosfinas:

Los compuestos organo-fosfóricos del tipo fosfina, se utilizan como ligandos debido a sus propieda

-des donador-aceptor, las cuales permiten al complejo adquirir actividad catalítica.

Se eligieron fosfinas terciarias como ligandos neutros y en especial trifenilfosfina debido a la estabilidad del complejo ya que la densidad electrónica se estabiliza con los anillos aromáticos.

A continuación se presenta una breve relación de los diferentes métodos de síntesis de fosfinas terciarias (7, 34).

a).- Método de Grignard:

Este método es el que proporciona un rendimiento mayor del producto deseado, la reacción procede por la sustitución del halógeno utilizando un reactivo de Grignard; se pueden efectuar los siguientes tipos de sustitución:



b).- A partir de Fósforo y Haluros de Alquilo:

Se obtiene un rendimiento muy pobre al calentar una mezcla de yoduro de alquilo, fósforo y zinc en tubo

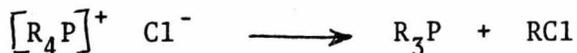
cerrado durante varias horas a 150°C, siendo la mayoría de los productos compuestos cuaternarios de fósforo.

c).- Por reducción de óxidos de fosfinas terciarias:

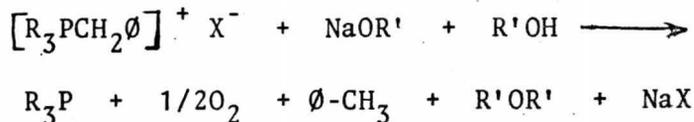
Los óxidos de fosfinas terciarias pueden ser reducidos con hidruro de litio y aluminio en dioxano.
(25).

d).- A partir de sales de fosfonio:

1) Por descomposición térmica (300°C)



2) Por eliminación con álcali:



3) Por reducción con sodio metálico:

Esta reacción se ha hecho con bromuro de tribenzilmetilfosfonio, con sodio y benceno como solvente dando un rendimiento de 77%.

e).- Reducción electrolítica:

Este procedimiento es el más viable para la reducción de sales de fosfonio de fosfinas terciarias, se utilizan cátodos de mercurio o plomo y ánodos de carbón. La reducción se realiza en solución acuosa a 70-90°C con 24 v. y de 2 a 6 amp.

De los métodos anteriormente mencionados el más factible para llevar a cabo en condiciones de laboratorio y facilidad de reactivos es el Método de Grignard.

Características de las Fosfinas:

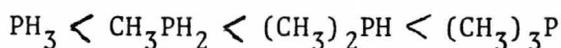
Los compuestos PR_3 , se comportan como donadores debido a la presencia de un par aislado de electrones:



Además, el fósforo posee orbitales d vacíos (de baja energía), lo cuál, es un factor importante para la estabilización de complejos con elementos de transición. Estos orbitales vacíos, aceptan la densidad electrónica de los orbitales metálicos llenos, formando una unión del tipo π , que complementa la unión σ obtenida por la donación del par aislado de electrones.

En consecuencia, una fosfina es donador por coordinar el par libre con el metal y aceptor por recibir la densidad electrónica del metal central.

La basicidad de las fosfinas se incrementa regularmente con el grado de sustitución:



Las fosfinas, son agentes reductores, debido a la facilidad que tienen de cambiar de tres enlaces a cinco (por el par electrónico libre); o sea, pueden añadir directamente: oxígeno, azufre, selenio, halógenos, etc..

Una de las principales características de las fosfinas es su actuación como ligandos neutros en compuestos de coordinación. Las fosfinas terciarias forman κ compuestos de coordinación con gran cantidad de haluros de metales; también, estabilizan los hidruro-complejos de metales de transición como: Níquel, osmio, rutenio, iridio y fierro.

Se ha reportado (4, 23, 32, 42) que ciertos compuestos de coordinación de trifenilfosfina poseen propiedades catalíticas, como ejemplo en reacciones de : hidrogenación, isomerización, carbonilación, hidroformilación, oxidación, etc..

5.- COMPLEJOS FOSFINICOS DE NIQUEL.

Desde 1948, se han sintetizado compuestos de coordinación que incluyen fosfinas terciarias como ligandos monodentados, o dterciarias como ligandos bidentados. Los complejos mas estudiados han sido los del tipo $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$, donde X = ligando aniónico (halógenos, nitrato, cianuro o tiocianato) y R = grupo alquilo.

Con respecto a los complejos con *arilfosfinas* al efectuarse una revisión bibliográfica (18, 33, 37, 38, 9, 46 y 49); observamos que éstos se habían sintetizado, sin embargo, las síntesis no eran reproducibles y la actividad catalítica había sido poco explorada.

Dentro de los compuestos con arilfosfinas, uno de los tipos menos estudiados es el de los *dihalo-bis(triarilfosfina) Níquel (II)*; en general estos compuestos presentan las siguientes características:

1. Su estructura es tetraédrica o pseudotetraédrica
2. Tienen propiedades donador aceptor, que permiten al complejo interaccionar con un sustrato
3. Son compuestos solubles en solventes orgánicos.

Se sintetizaron los siguientes complejos:

- Dihalo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)
- Hidrurohalo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)
- Dicloro-bis(fosfacendifenilfosfina) Níquel (II).

Sobre algunos de estos complejos se han reportado los siguientes datos:

COMPUESTO	COLOR	PUNTO DE DESCOMP.	ESPECTRO DE ABSORCION(nm)	MOMENTO MAGNETICO
$[\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2]$	Azul	247°C	565	3.07
$[\text{NiBr}_2(\text{P}\phi_3)_2]$	Verde oscuro	222°C	425	2.97
$[\text{NiI}_2(\text{P}\phi_3)_2]$	Café violeta.	218°C	475	2.92

Aclaración .- La bibliografía existente sobre dichos complejos, es escasa y en la mayoría de los caso, los datos son contradictorios; la tabla anterior se basa en los datos más citados.

El propósito de estudiar estos complejos de níquel es dar un método de síntesis reproducible, y variando el tipo de ligandos, establecer un patrón de com-

-paración para determinar si existe actividad catalítica y de que manera puede influir el tipo de ligando en el catalizador.

III. _ DESARROLLO DEL TRABAJO

EXPERIMENTAL

A) M A T E R I A L .

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico, los solventes de grado técnico y analítico fueron previamente destilados y secados según : Perrin, A. Purification of Laboratory Chemicals. (1968).

Durante las manipulaciones, con el fin de evitar que los reactivos se oxidaran o hidrataran por el medio ambiente se utilizó corriente de nitrógeno.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se hicieron en un espectrofotómetro "Variant-Anaspect" EM - 360.

En los espectrómetros Perkin-Elmer Mod. 521 y 337 de doble haz y rejilla se determinaron los espectros de Infra-Rojo, utilizandose: pastilla de bromuro de potasio, película o solución disolvente según fuera el caso.

Los espectros de ultravioleta-visible, fueron hechos en los espectrómetros Perkin-Elmer Mod. 202 y UNICAM S.P. 800, los dos de doble haz con rejilla.

Las purificaciones por sublimación se efectuaron en línea de alto vacío.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

Para la determinación de viscosidades se utilizó un viscosímetro Ubbelohde, tamaño 1-C, # A-21.

Para las separaciones se usó un Cromatógrafo de Gases Varian model 705 con las siguientes condiciones. Columna de Carbowax 1540 al 15%, cuyo diámetro es de 1/8"; el flujo de nitrógeno fue de 25 ml./ min., la temperatura de 100°C, el detector utilizado fue de ionización de flama.

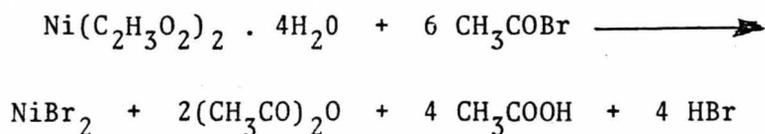
B) S I N T E S I S .

-a) MATERIA PRIMA:

Bromuro de Níquel.-

Existen diversos métodos para preparar este compuesto; a partir de níquel en polvo, bromuro de níquel hidratado, cloruro de níquel, o acetato de níquel. Se escogió acetato de níquel dada la viabilidad de los reactivos.

Reacción:



Método:

Primero se efectúa la reacción para obtener el bromuro de acetilo (agente bromante), el cuál se prepara haciendo reaccionar el pentabromuro de fósforo con ácido acético glacial, a reflujo y agitando constantemente durante dos horas, después se destila.

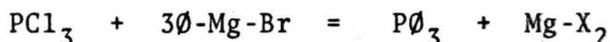
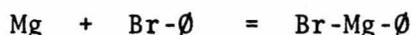
Para obtener el bromuro de níquel se procede en la forma siguiente: se colocan en un matraz 4 g. de acetato de níquel hidratado, se añaden 15 ml. de benceno y después se trata con bromuro de acetilo (10 % en exce-

-so), se agita durante una hora, al cabo de este tiempo precipita el haluro del metal. El precipitado se filtra de la solución madre y se lava de tres a cuatro veces con 20 ml. de benceno seco. Los cristales se secan bajo atmósfera de nitrógeno durante tres horas a una temperatura inferior a 200°C.

b) LIGANDOS:

b.1.- *Trifenilfosfina.*-

Reacción:



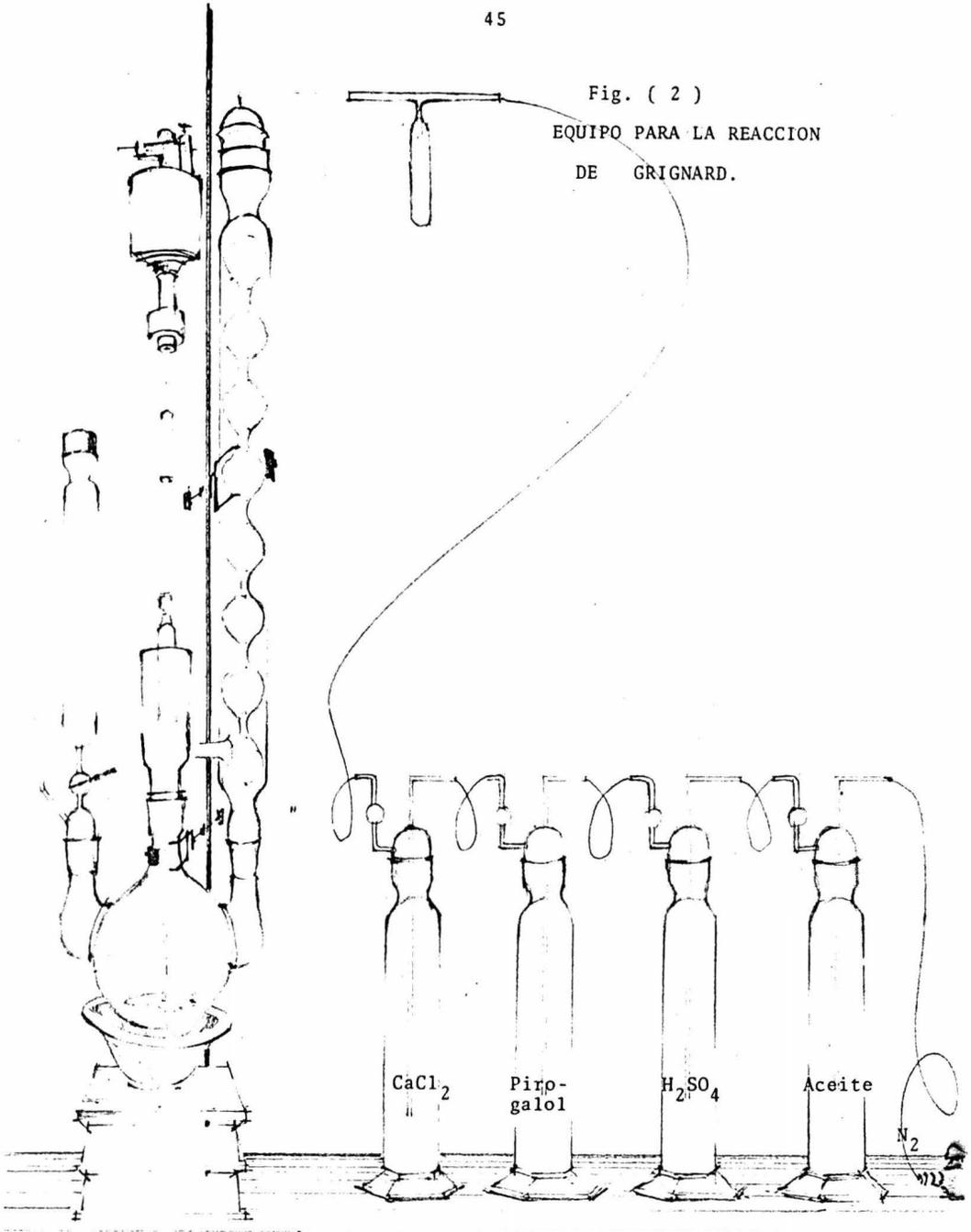
Método:

La reacción se efectúa en condiciones anhidras bajo corriente de nitrógeno. Se monta un aparato con un matraz de tres bocas como lo indica la figura 2.

Se seca el material perfectamente, se purga con corriente de nitrógeno caliente, se enfría el sistema sin interrumpir la corriente de nitrógeno.

Se agrega el magnesio (53 g.) calentando y agitando, se enfría y se añade el éter (450 ml.), agitar. Colocar el bromobenceno en el embudo de adición con un

Fig. (2)
EQUIPO PARA LA REACCION
DE GRIGNARD.



cristalito de yodo, añadir alrededor de 10 gotas de bromobenceno, controlando la reacción con baño de hielo.

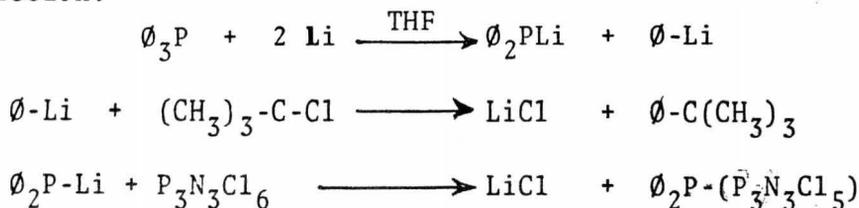
Una vez que la reacción arrancó, añadir lentamente el bromobenceno, cuidando la temperatura, si es necesario se añade más éter.

Se cambia el baño por hielo seco, se añade el tricloruro de fósforo "muy lentamente" procurando que no se formen nata ni piedras incorporando todo perfectamente. Dejar a reflujo en baño de hielo media hora, retirar el baño y dejar media hora más. Se deja con agitación y cloroformo hasta el día siguiente.

Se filtra bajo atmósfera de nitrógeno el haluro de magnesio y se procede a concentrar la solución que contiene la fosfina, hasta que se haya evaporado el solvente y se procede a sublimar.

b.2.- Fosfacen-difenilfosfina.-

Reacción:



Método:

Primero se prepara el cloruro de terbutilo: en un embudo de separación se colocan 20 ml. de alcohol ter-butílico y 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado, se agita durante cinco minutos y una vez separadas las dos fases se deshecha la fracción ácida; se lava dos veces con una solución de carbonato de sodio al 10% (aproximadamente 10 ml.) se seca con sulfato de sodio anhidro y se destila recogiendo la fracción entre 42 y 45°C.

Se monta un aparato como lo indica la figura 3, se purga el sistema con nitrógeno y calor, se añaden 6.5 g. de trifenilfosfina y 50 ml. de T.H.F. previamente seco, se añade (0.2 g.) litio en lámina muy delgada, se agita continuamente, bajo corriente de nitrógeno, al cabo de media hora tomará un color rojo rubí (2).

Se inyecta el cloruro de terbutilo 3.2 ml. agitando y enfriando la solución a 20°C, después de 10 min. se toman 25 ml. de la solución y se llevan al segundo matraz el cuál contiene fosfaceno disuelto en T.H.F., la adición debe ser lenta controlando la temperatura, la cuál debe permanecer entre 0 y 5°C.

Después de media hora se deja que la solución alcance la temperatura ambiente y se procede a filtrar, los cristales obtenidos se purifican por sublimación.

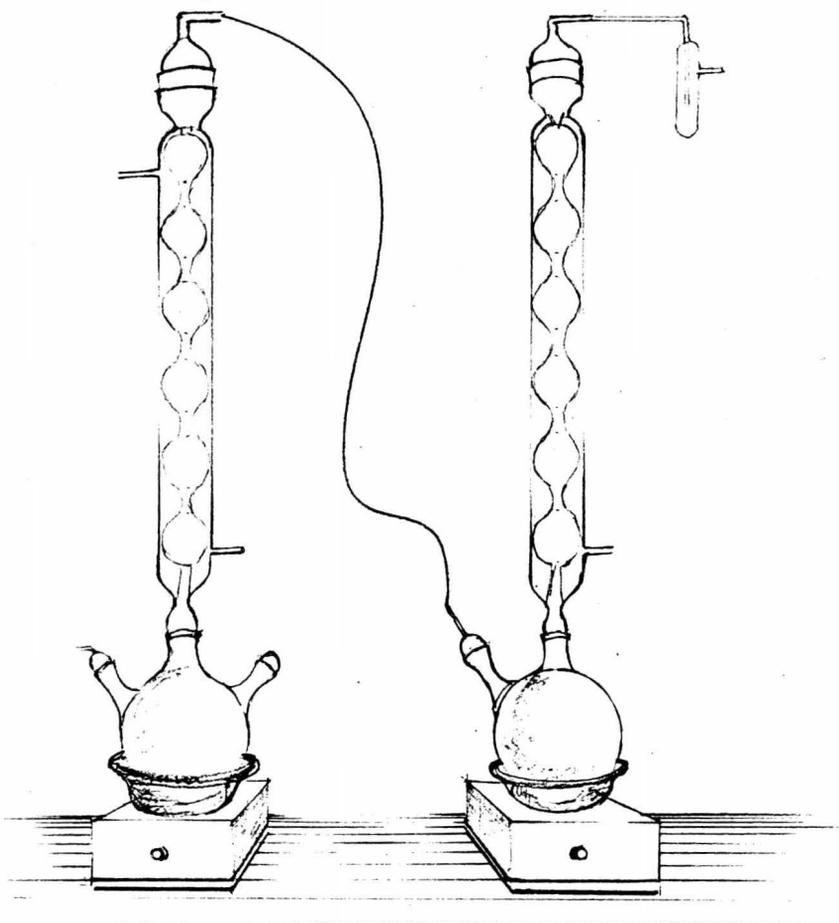


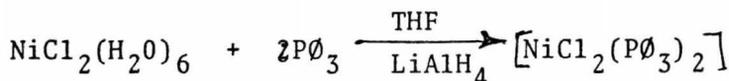
Fig. (3)

MATERIAL UTILIZADO EN LA SINTESIS DE
" FOSFACEN-DIFENILFOSFINA "

C) COMPLEJOS:

c.1.- *Dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II).*

Reacción:



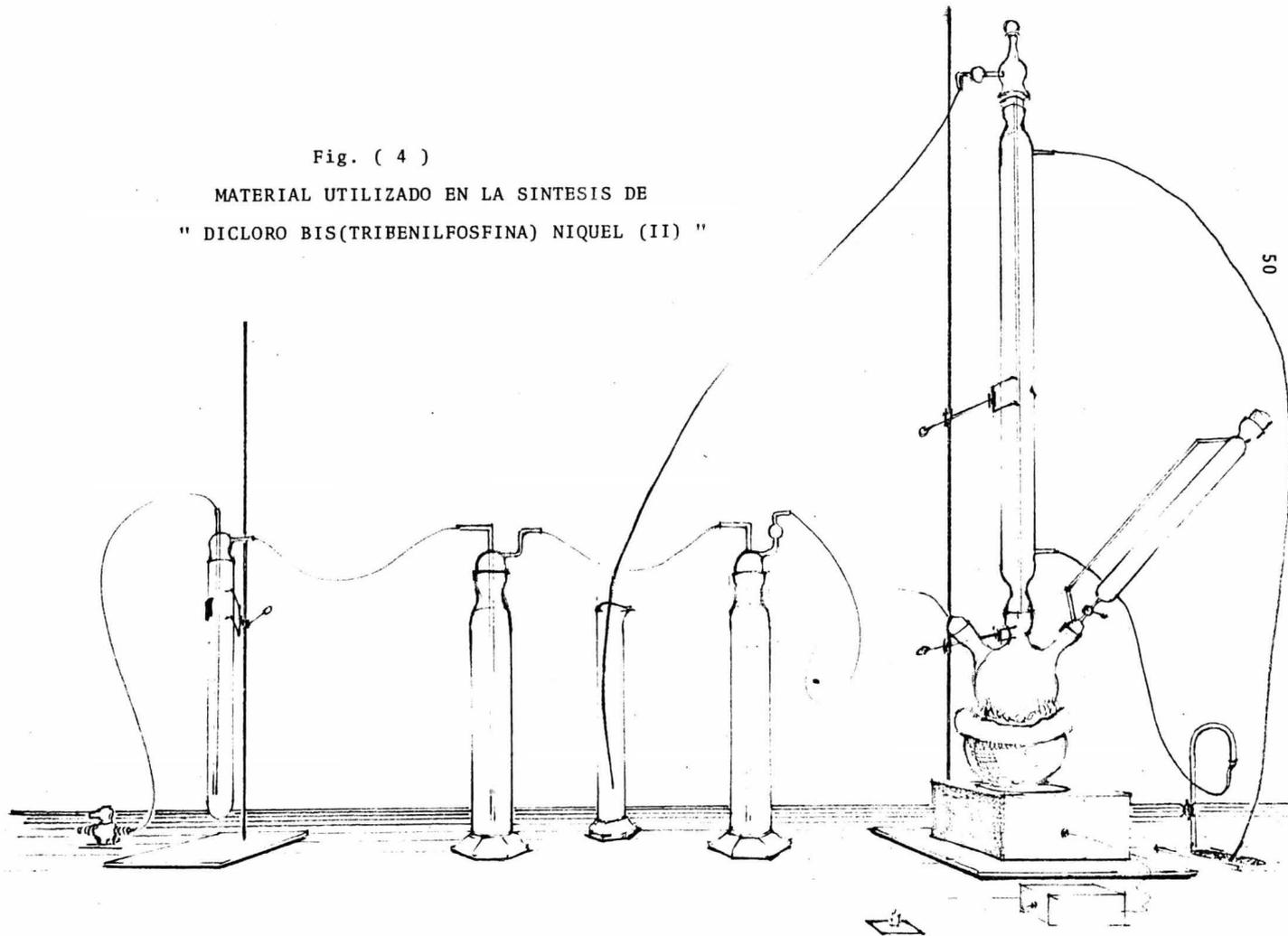
Método:

El cloruro de níquel utilizado para esta síntesis debe ser anhidro, con el fin, de que la sustitución se lleve a cabo con mayor facilidad.

Dicho cloruro, se coloca en un matraz de tres bocas (fig. 4); se purga el sistema con nitrógeno y calor, añadiéndose después el T.H.F. previamente destilado y seco y una cantidad equimolecular de hidruro de litio y aluminio. El sistema se deja a reflujo bajo corriente de nitrógeno, agitando continuamente; una vez disuelto el cloruro de níquel se procede a añadir la trifenilfosfina (en exceso) previamente disuelta en T.H.F.; al término de la adición de fosfina, se calienta el matraz a 40°C, quedando el sistema a reflujo, con agitación y bajo corriente de nitrógeno, durante 24 horas.

Se obtiene una solución de dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II), de color azul intenso; la fosfina en exceso precipita, por lo que se filtra la solución ba-

Fig. (4)
MATERIAL UTILIZADO EN LA SINTESIS DE
" DICLORO BIS(TRIBENILFOSFINA) NIQUEL (II) "



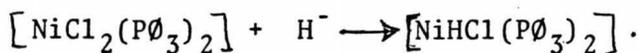
-jo atmósfera de nitrógeno y se concentra en rotavapor o al alto vacío.

NOTA:

Este complejo se preparó por diversas técnicas, utilizándose diversos solventes, como butanol, etanol, acético, mezclas de solventes y en diferentes condiciones, obteniéndose rendimientos bajísimos o casi nulos, por lo que la reacción anteriormente descrita, es la mas adecuada y se percibe un rendimiento mayor (80 %).

c.2.- Hidruro-cloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II).

Reacción:



Método:

A una suspensión de dos g. de níquel (dicloro-bis trifenilfosfina níquel II) en 30 ml. de T.H.F. - etanol (4 : 1), se añade una cantidad estequiométrica de boro-hidruro de sodio, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno; se agita hasta que dicha solución cambie de color; después la solución se concentra, se filtra y los cristales obtenidos se secan al alto vacío.

El residuo se lava con etanol y se seca; recristalizándose de éter de petróleo.

Debido a la inestabilidad de este complejo solo se preparó de la manera anterior, para determinar el hidruro; cuando se utilizó como catalizador, se preparó al momento, utilizándose en solución'

c.3.- *Dibromo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)*.

Reacción:

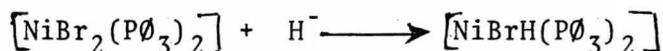


Método:

A una solución de 10 g. de trifenilfosfina en 150 ml. de T.H.F., colocada en un matraz, se le añaden 4.12 g de bromuro de níquel; la solución se deja a reflujo y con agitación durante siete horas, permitiéndosele a la solución enfriarse a temperatura ambiente, para después añadirle 150 ml. de éter etílico. (Si quedan residuos de fosfina en la solución, ésta debe filtrarse antes de agregar el éter). Dicha solución, se guarda en el refrigerador durante 12 horas, tiempo en el cuál, precipitará el complejo en forma de cristales verdes, los cuales se lavan con éter etílico frío y se secan al vacío.

c.4.- *Hidruro-bromo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II).*

Reacción:

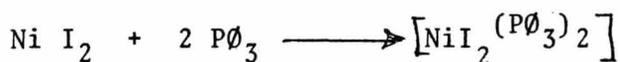


Método:

Una suspensión del complejo de níquel en benceno-etanol (4 : 1), se trata con borohidruro de sodio a temperatura ambiente manteniendo la agitación continua durante tres horas. Procediéndose, a continuación, como en la síntesis del compuesto c.2.

c.5.- *Diiodo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II).*

Reacción:



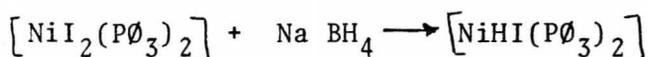
Método:

En un matraz de colocan: 1 g. de nitrato de níquel hexahidratado, 1.6 g de yoduro de potasio finamente dividido y pulverizado y 50 ml. de butanol; se dejan a reflujo con agitación durante dos horas. La solución se deja enfriar y se filtra, se vuelve a calentar hasta ebullición y se le añade la trifenilfosfina en exceso previamente disuelta en butanol caliente. Al irse enfriando la solución, lentamente se separa el complejo que es de

color café rojizo, el cuál se lava con butanol frío.

c.6.- Hidruro-yodo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II).

Reacción:

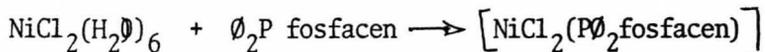


Método:

La formación del hidruro se lleva a cabo a partir del compuesto c.5. y el procedimiento que se sigue es mililar al procedimiento del compuesto c.4. variando únicamente el tiempo de agitación que es de 2 horas.

c.7.- Dicloro-bis(fosfacen-difenilfosfina) Níquel (II).

Reacción:



Método:

El procedimiento para sintetizar este complejo es similar al de c.1. variandose, la adición del ligando.

C) CARACTERIZACION .

Se describirán a continuación, los análisis particulares de cada compuesto sintetizado :

TRIFENIL FOSFINA .

Se obtuvieron dos variedades: escamas y cristales blancos, de olor característico. Se oxidan rápidamente con la luz e hidratan fácilmente al contacto con el aire. El punto de fusión de este compuesto fue de 78-80°C . Las pruebas de solubilidad dieron los siguientes resultados :

- a) Muy solubles : Cloroformo y benceno ,
- b) Poco solubles : (Solubles en caliente) Etanol, metanol y tetrahidrofurano.

Los espectros de infrarrojo (15) presentaron las siguientes bandas :

Alrededor de 450 y 550 cm^{-1} las bandas correspondientes a la unión fósforo-benceno y dos bandas típicas de trifenil fosfina localizadas entre 1475 y 1500 cm^{-1} .

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear presenta en 7.5 p.p.m. una banda afilada; este espectro se corrió en solución de benceno .

FOSFACEN DIFENIL FOSFINA .

Se obtuvo un polvo fino de color blanco, que fácilmente se descompone en contacto con el medio ambiente; presentó un punto de fusión (descomposición) de 200°C . Pruebas de solubilidad : soluble en cloroformo y benceno .

La caracterización por infra-rojo revela las bandas correspondientes al fosfaceno en 1100 cm^{-1} (vibración $d-\mathcal{H}$) y en 525 cm^{-1} vibración fósforo-cloro . En 1500 y 1475 cm^{-1} se observaron las bandas de trifenilfosfina .

DICLORO-BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II).

Se obtuvo una solución de este complejo en T.H.F. de color azul intenso, que concentrando en rotavapor precipita en forma de cristales, los cuáles, presentan un punto de descomposición de 180°C .

Espectro de Infra-rojo: Se observaron las bandas características de trifenilfosfina en 1450 y 1500 cm^{-1} ; también se observó una banda en 403 cm^{-1} que corresponde a la unión Ni-Cl y las bandas de unión fósforo- \emptyset en 450 cm^{-1} y 550 cm^{-1} .

El análisis de Ultravioleta-Visible fue cualitativo, debido a la descomposición del producto (por inestabilidad) en solución; este espectro, presenta una banda muy intensa en 565 nm.

DIBROMO-BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II).

El compuesto es un polvo verde oscuro cuyo punto de descomposición es de 165°C; es poco soluble en benceno y soluble en acetona y metanol.

El análisis por Infra-rojo, presentó las mismas bandas del compuesto clorado, cambiando únicamente, las correspondientes a la unión Ni-Br, las cuáles aparecen desplazadas hacia la derecha.

El análisis cualitativo por ultravioleta-visible (corrido en solución de acetona) presenta una banda en 425 cm^{-1} .

DIYODO-BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II).

Aspecto: microcristales de color café-violeta
punto de descomposición, alrededor de 180°C.

Este compuesto es soluble en benceno, acetona, T.H.F. y metanol.

El espectro de Infra-rojo mostró las bandas correspondientes a la unión halógeno-níquel entre 300 y 400 cm^{-1} ; también, se observaron las bandas de trifosfina en 1450 y 1500 cm^{-1} , y la vibración fósforo benceno está representada por las bandas localizadas entre 450 y 550 cm^{-1} .

El análisis cuantitativo para determinar la pureza del compuesto fue efectuado por ultravioleta-visible. Se utilizó una solución del compuesto en benceno ($4.9 \times 10^{-4} \text{M}$), presentándose dos bandas, una en 425 y otra en 475 nm; la absorbancia de la solución fue de 1.5 y el coeficiente de extinción de 3,058.54; con estos datos se determinó una pureza de 95.57 %.

ANALISIS CUANTITATIVO DE NIQUEL:

Se utilizaron dos métodos:

1) Semicuantitativo (Merck).- se prepararon soluciones ligeramente ácidas ($\text{pH} = 4$) de 50 p.p.m., y por medio de papel indicador para iones níquel²⁺, se determinó la concentración aproximada de la soluciones; el resultado fue el esperado, o sea, 50 p.p.m.

2) Cuantitativo.- Se efectuó por medio de una reacción complejométrica con E.D.T.A., retitulándose con sulfato de zinc. A continuación, se presenta una relación de los resultados obtenidos:

COMPUESTO	% Ni (observado)	% Ni (teórico)
$[\text{NiCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$	8.8	9.0
$[\text{Ni Br}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$	7.4	7.9
$[\text{Ni I}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$	7.0	7.0

COMENTARIOS:

El compuesto yodado demuestra ser el mejor tanto por el porcentaje de níquel obtenido como por el espectro cuantitativo de ultravioleta; el compuesto de cloro a pesar de su inestabilidad revela un porcentaje aceptable de níquel mientras que el complejo bromado, aunque se puede considerar dentro de límites, debe con-tener algunas impurezas o solvente incluido en la esfera de coordinación.

HIDRUROS:

Debido a la alta inestabilidad de los hidruros (reacciones: c.2, c.4, y c.6), no se pudo cuantificar el contenido de níquel en ellos, únicamente, se determinó su aspecto físico y su espectro de Infra-rojo.

La preparación de los hidruros fue "in situ" tanto en las reacciones de polimerización como en las de hidrogenación en las que fueron utilizados como catalizadores.

COMPUESTO	ASPECTO	ABSORCION EN I-R
$[\text{NiHCl}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Amarillo-paja	1900 cm^{-1}
$[\text{NiHBr}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Amarillo	1915
$[\text{NiHI}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Verde claro	1950

DICLORO - BIS (FOSFACENDIFENILFOSFINA) NIQUEL (II) .

Se obtuvo un polvo verde claro, que se identificó por medio de un espectro de infra-rojo, que presentó las bandas características de trifenilfosfina en 1450 y 1500 cm^{-1} , y la banda característica del fosfaceno en 1100 cm^{-1} .

En el apéndice se anexan los espectros de los compuestos sintetizados .

D) DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS
COMPLEJOS :

Una vez sintetizados los complejos, se procedió a escoger las reacciones en las cuáles se pudiera observar la actividad catalítica de los mismos . Para tal decisión, se tomaron en cuenta los siguientes factores :

Tipos de reacciones generales, disponibilidad de reactivos, equipo experimental a disposición, condiciones de reacción, técnicas de análisis, etc. .(11, 19, 28, 30)

Los tipos de reacciones escogidos fueron :

a) Polimerización y b) Hidrogenación .

a) POLIMERIZACION :

Existen diversas condiciones que se requieren para efectuar una reacción de polimerización . Estas, dependen del tipo de monómero y del catalizador o iniciador que se utilice .

Se escogieron para la reacción dos tipos de monómeros diferentes : Isopreno y Acrilonitrilo, además,

- se decidió utilizar la mezcla de ambos, con el objeto de formar el copolímero .

Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones :

- Presión constante (atmosférica)
- Temperatura constante (25°C)
- Tiempo de reacción (3 horas)

Todas las pruebas se realizaron por duplicado, con el fin de controlar el error experimental y obtener así, un resultado mas preciso .

El método general que se siguió en estas reacciones, fue el siguiente :

En un baño a temperatura constante, se coloca un pequeño reactor de vidrio con tres bocas (sistemas de reflujo y adición, medición de temperatura interna); el reactor debe estar equipado con un sistema de agitación .

Seco el aparato, se añaden catalizador y solvente ; una vez perfectamente mezclados, se añade el monómero, hecho lo cuál se deja a reflujo durante tres horas .

Precipitación del Polímero :

Efectuada la reacción, debido a que el polímero es soluble en el medio, se procede a sustraerlo de la siguiente manera :

Se filtra la solución con el fin de eliminar el residuo de catalizador, agregándole después metanol para precipitar el polímero ; éste, se filtra y se lava con cloroformo, secándose al vacío durante cuatro horas. Se guarda para posteriormente determinar su peso molecular.

Reacciones Efectuadas

Se pusieron a reflujo durante tres horas, los monómeros (isopreno y acrilonitrilo) y su mezcla: 1o. solos, 2o. con solvente y 3o. con solvente y cocatalizador con el doble objeto de: Primero, cerciorarnos que no polimerizaban en estas condiciones y segundo, sacar los espectros que servirían de base o punto de comparación para más adelante.

A continuación enumerase las reacciones realizadas:

SUSTRATO	CATALIZADOR	COCATALIZADOR	SOLVENTE
1.- Isopreno 25 ml.	$[\text{NiCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 1.63 g.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.564 g.	Ciclohexano 25 ml.
2.- Acrilonitrilo 16.45 ml.	1.63 g.	" "	25 ml.
3.- Isop-Acrilon. (1:4) 18.13 ml.	3.41 g.	" "	18 ml.
4.- Isopreno 25 ml.	$[\text{NiI}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 1.045 g.	" "	30 ml.
5.- Acrilonitrilo 16.45 ml.	1.045 g.	" "	20 ml.
6.- Isop-Acrilon. (1:4) 18.13 ml.	2.1 g.	" "	20 ml.
7.- Isopreno 25 ml.	$[\text{NiBr}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 0.948 g.	" "	30 ml.

SUSTRATO	CATALIZADOR	COCATALIZADOR	SOLVENTE
8.- Acrilonitrilo 16.45 ml.	$[\text{NiBr}_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 0.948 g.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.564 g.	Ciclohexano 20 ml.
9.- Isop-Acrilon. 18.13 ml.	1.88 g.	" "	20 ml.
10.- Isopreno 12.5 ml.	$[\text{NiHI}(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 0.444 g.	, " " 0.141 g.	15 ml.
11.- Acrilonitrilo 8.23 ml.	0.444 g.	" "	10 ml.
12.- Isop-Acrilon. (1:4) 9.06 ml.	0.444 g	" "	10 ml.
13.- Isopreno 12.5 ml.	$[\text{NiHCl}(\text{P}\emptyset_3)_2]$ 0.772 g.	0.282	12 ml.
14.- Acrilonitrilo 8.23 ml.	0.772 g.	" "	10 ml.

SUSTRATO	CATALIZADOR	COCATALIZADOR	SOLVENTE
15.- Isop-Acrilon. 9.06 ml.	$[\text{NiHCl}(\text{P}\text{O}_3)_2]$ 0.772 g.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.282 0.28	Ciclohexano 10 ml.
16.- Isopreno 15 ml.	$[\text{NiCl}_2(\text{O}_2\text{Pfosfacen})]$ 0.243 g.	0.0565 g.	20 ml.
17.- Acrilonitrilo 9 ml.	0.243 g.	" "	10 ml.
18.- Isop-Acrilon. 10.5 ml.	0.243 g.	" "	10 ml.

CUADRO DE RESULTADOS

CATALIZADOR	Sin cocatalizador			Con cocatalizador		
	ISOPRENO	ACRILONITRILO	I - A	ISOPRENO	ACRILONITRILO	A - I
$\text{NiCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2$	-	-	-	+	+	+
$\text{NiHCl}(\text{P}\emptyset_3)_2$	-	-	-	-	-	-
$\text{NiBr}_2(\text{P}\emptyset_3)_2$	-	-	-	-	-	-
$\text{NiI}_2(\text{P}\emptyset_3)_2$	-	-	-	-	-	-
$\text{Ni HI}(\text{P}\emptyset_3)_2$	-	-	-	-	-	-
$\text{NiCl}_2(\text{Cl}_5\text{N}_3\text{P}_3\text{-P}\emptyset_2)_2$	-	-	-	-	-	-

(+) = Se obtuvo polímero .

(-) = No hubo reacción .

Como se ve en el cuadro de resultados anterior, el catalizador que parece funcionar es el "Dicloro-bis (trifenilfosfina) Níquel (II)", mientras que los otros no dieron ningún resultado positivo.

Dicho catalizador clorado ayudó a la polimerización del isopreno, del acrilonitrilo y de la mezcla de ambos; por lo cuál, a continuación se procedió a repetir las reacciones positivas, introduciendo variaciones en las concentraciones.

C A T A L I Z A D O R : $[\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2]$

MONOMERO	CANTIDAD ml.	CAT. CANTIDAD g.	SnCl_2 CANT. g.	SOLVENTE Ciclohexano	RESULTADO POLIMERIZ.
1A.- Isopreno	25	1.64	0.5641	25 ml.	POSITIVO
1B.- Isopreno	12.5	1.64	0.5641	12.5	POSITIVO
1C.- Isopreno	12.5	1.64	0.85	12.5	NEGATIVO
2A.- AcriloNitrilo	16.45	1.632	0.5641	16.45	POSITIVO
2B.- Acrilonit.	8.23	1.632	0.5641	8.23	POSITIVO
2C.- Acrilonit.	4.12	1.632	0.5641	4.12	POSITIVO
3A.- Mezcla*	5/13.17	1.632	0.5641	18.17	POSITIVO
3B.- Mezcla*	1.25/6.585	0.816	0.282	7.835	POSITIVO
3C.- Mezcla*	5/6.585	0.816	0.283	11.585	POSITIVO
3D.- Mezcla*	5/13.17	0.816	0.282	18.17	POSITIVO
3E.- Mezcla*	5/13.17	3.264	1.13	19.17	NEGATIVO

* Mezcla ISOPRENO / ACRILONITR

Los productos de reacción obtenidos (condiciones según el cuadro anterior), se analizaron comparando sus espectros contra los de los monómeros y además, obteniéndose su peso molecular . A continuación, se analizan los resultados :

Las reacciones 1A y 1B, dieron el mismo polímero, de aquí, que la concentración del catalizador puede disminuirse . En la reacción 1C se comprueba que el exceso de co-catalizador inhibe la polimerización, ya que el uso de éste, debe ser exclusivamente como activador del catalizador .

De los resultados de las reacciones 2A, 2B y 2C, se comprueba que la cantidad de catalizador no influye, ya que el polímero obtenido es el mismo; la diferencia que se encontró fue en los residuos de catalizador y su problema para eliminarlos .

De la serie de reacciones "3" (mezcla de monómeros), A, B, C y D presentaron el mismo polímero (mayor o menor rendimiento) ; los espectros presentaron bandas del catalizador . Lo anterior se comprobó al dejar uno de los polímeros en la solución madre, mayor tiempo del requerido, observándose al analizarlo, que era un polímero insoluble en diversos solventes orgáni --

- cos e inorgánicos y, además, su espectro de infra-rojo no se pudo determinar debido a que era un polímero reticulado. Esto indicó que ocurrió una vulcanización del copolímero con el fósforo del catalizador y además tenía oclusiones de oxígeno .

El resultado 3E, determina que aunque la cantidad de catalizador puede variarse, es necesario mantenerla dentro de un límite .

En base a este estudio preliminar, se propone como la mejor estequiometría para efectuar la reacción :

1 MOL DE SUSTRATO (Monómero)

0.01 MOL DE CATALIZADOR

0.01 MOL DE CO-CATALIZADOR

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR .

La propiedad mas notable de todos los polímeros, es que constan de moléculas de gran peso molecular; como consecuencia, los métodos para medir pesos moleculares elevados, ofrecen interés especial en las investigaciones sobre polímeros .

Existen diversos métodos para medir pesos moleculares de macromoléculas, entre los cuales sobresalen :

Presión osmótica, Difusión de la luz, Sedimentación y Viscosimetría .

Viscosimetría :

La viscosidad, es una propiedad hidrodinámica de las disoluciones de las macromoléculas, que depende del peso molecular .

Este método de determinación del peso molecular es relativo, al contrario de los otros, que son absolutos, pero las medidas son mas fáciles de realizar, requieren de un equipo mas sencillo y pueden servir para calcular el peso molecular de una muestra de concentración conocida del polímero .

Para calibrar los aparatos de medida de viscosidad, deben utilizarse disolventes que contengan fracciones del polímero, cuyos pesos moleculares, ya hayan sido determinados por otros métodos .

Se puede considerar que la viscosidad mide la resistencia a fluir de las disoluciones; al añadir a un disolvente moléculas de un polímero, la viscosidad se incrementa invariablemente respecto a la del disolvente puro . Para relacionar este incremento de viscosidad con las propiedades del soluto, se hace uso de diferentes coeficientes formales de viscosidad de la disolución, que dependen de los coeficientes de viscosidad experimentales (η_0 para el disolvente y η para la dilución) :

$$\text{Viscosidad Relativa : } \eta_r = \eta / \eta_0$$

$$\text{Viscosidad Específica : } \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\text{Viscosidad Intrínseca : } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)$$

donde "c" es la concentración del soluto, generalmente en g./100 ml. de solución .

Como la viscosidad es proporcional al tiempo, en las relaciones anteriores se puede sustituir "t" por η y "to" por η_0 .

Berl, Biltz y Ostwald, indicaron la existencia de una relación, entre el peso molecular de un polímero y su capacidad para producir soluciones de gran viscosidad ; Staudinger, formuló una relación cuantitativa entre la capacidad relativa de espesamiento de un polímero en solución y su peso molecular . Kramer, expresó dicha relación de la siguiente forma :

$$[\eta] = K M^a$$

en donde, $[\eta]$ = número límite de viscosidad o viscosidad intrínseca,

M = Peso Molecular promedio del soluto,

K y a = Constantes .

Las constantes (K y a), son conocidas como " Constantes de Staudinger ", las cuales dependen de los siguientes factores :

- Naturaleza del polímero,
- Disolvente usado y
- Temperatura

Para obtener la viscosidad intrínseca, se miden viscosidades tanto del solvente como de disoluciones a diferentes concentraciones, para después, graficar los valores, ya sea como η_{sp}/c o $\ln \eta_r/c$ contra la concentración; extrapolando ésta a cero, se obtiene la viscosidad intrínseca.

La viscosidad de las muestras se midió según el método de la ASTM (1), usando un viscosímetro tipo Ubbelohde (viscosidad cinemática), para líquidos transparentes, # A- 21, tamaño 1-C, cuyo factor de calibración es igual a $C = 0.02921$.

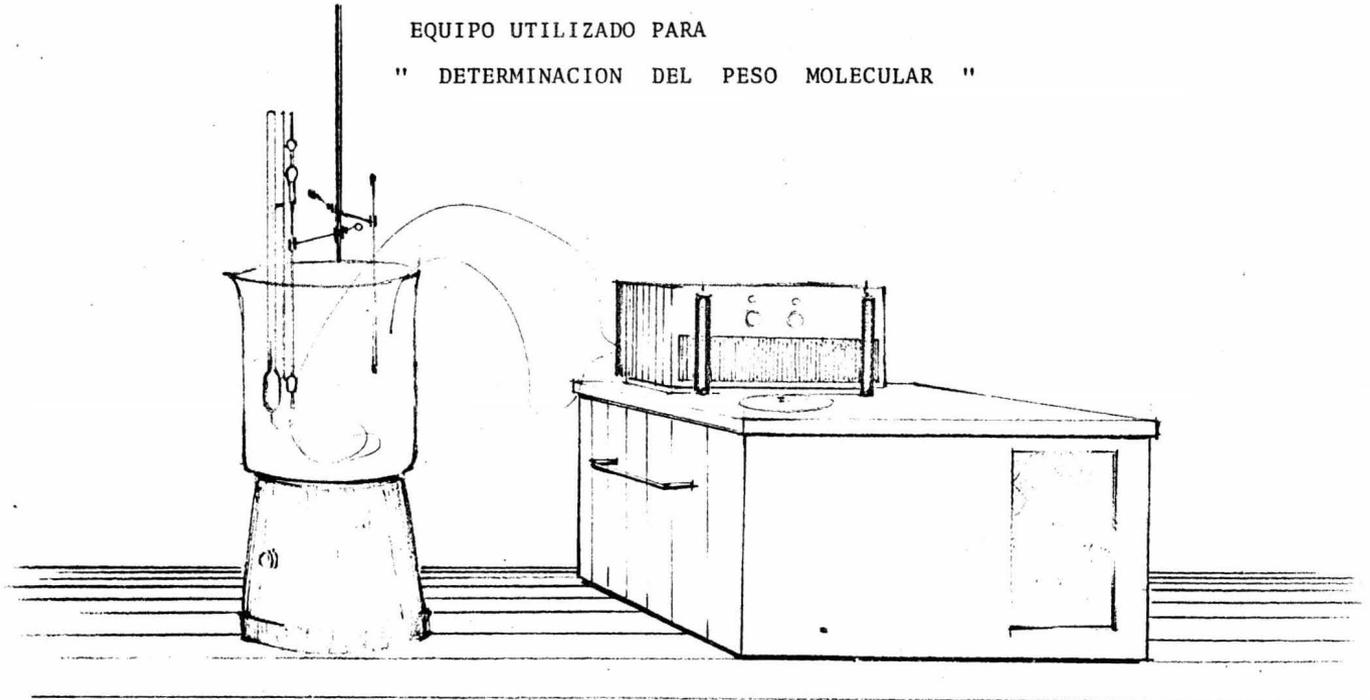
El viscosímetro se colocó en un baño a temperatura constante y los tiempos de flujo se determinaron con un cronómetro (Figura: 5).

A continuación, se presentan los datos obtenidos, la recta de regresión de los mismos y el cálculo del peso molecular de los polímeros.

Fig. (5)

EQUIPO UTILIZADO PARA

" DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR "



POLIMERO: " POLI-ISOPRENO "

SOLVENTE UTILIZADO: DIOXANO

TEMPERATURA: 34°C.

K = 0.00145 ml/g

a = 0.5

Ref. (5)

Tiempo de flujo del Solvente: $t_0 = 35.99$ seg.

	CONCENTRACION "c" g/100 ml.	"t" seg.	(t/t ₀)-1	nsp/c	c ²	c(nsp/c)
1)	0.48	36.7	0.019727	0.040145	0.2304	1.9267x10 ⁻²
2)	0.24	36.3	0.008613	0.035867	0.0576	0.8612x10 ⁻²
3)	0.16	36.15	0.004458	0.027862	0.0256	0.4457x10 ⁻²
Σ	0.88			0.10388	0.31366	3.2336x10 ⁻²

Media: (0.29333, 0.034626)

$$s_x^2 = 0.027733$$

$$s_{xy} = 0.00093266$$

$$\text{Coeficiente de regresión: } b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} = 3.3627 \times 10^{-2}$$

Ordenada al Origen o "Viscosidad intrínseca" : 0.024762.

CALCULO DEL PESO MOLECULAR:

De la fórmula:

$$[\eta] = K M^a$$

Despejando el peso molecular:

$$\ln M = \ln (I_0/K) / a$$

Sustituyendo:

$$\ln M = \ln (0.024762/0.00145) / 0.5$$

De dónde:

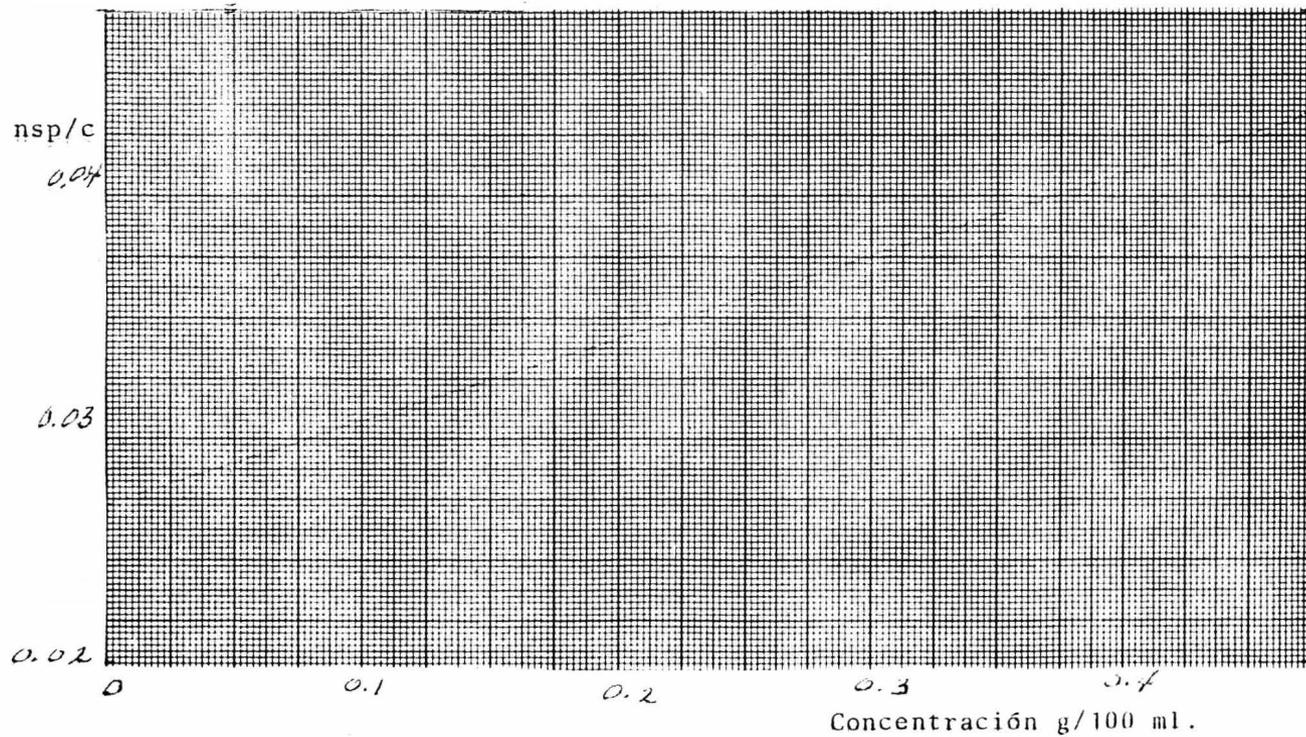
$$M = 273.93$$

Este peso molecular corresponde al TETRAMERO de Isopreno.



QUÍMICA

p o l i - i s o p r e n o



POLIMERO : " POLIACRILONITRILLO "

SOLVENTE UTILIZADO : DIMETILSULFOXIDO TEMPERATURA: 20°C.

K = 0.000321 ml/g. a = 0.75

Tiempo de flujo del Solvente: $t_0 = 70.6$ seg.

	CONCENTRACION "t" g/100 ml.	(t/t ₀) -1	nsp/c	-c ²	c(nsp/c)	
1)	0.399	101.2	0.4334	1.08458	0.15968	0.43339
2)	0.1998	85.85	0.2160	1.08110	0.03992	0.21600
3)	0.1598	82.5	0.1685	1.05449	0.025548	0.16854
4)	<u>0.1332</u>	80.65	0.1423	<u>1.06869</u>	<u>0.017742</u>	<u>0.14234</u>
Σ	0.8944			4.28895	0.242890	0.96027

Media: (0.22311, 1.0722373)

$$s_x^2 = 0.014592 \qquad s_{xy} = 0.0011207$$

Coefficiente de Regresión : 7.6960×10^{-2}

Viscosidad intrínseca: 1.0350669

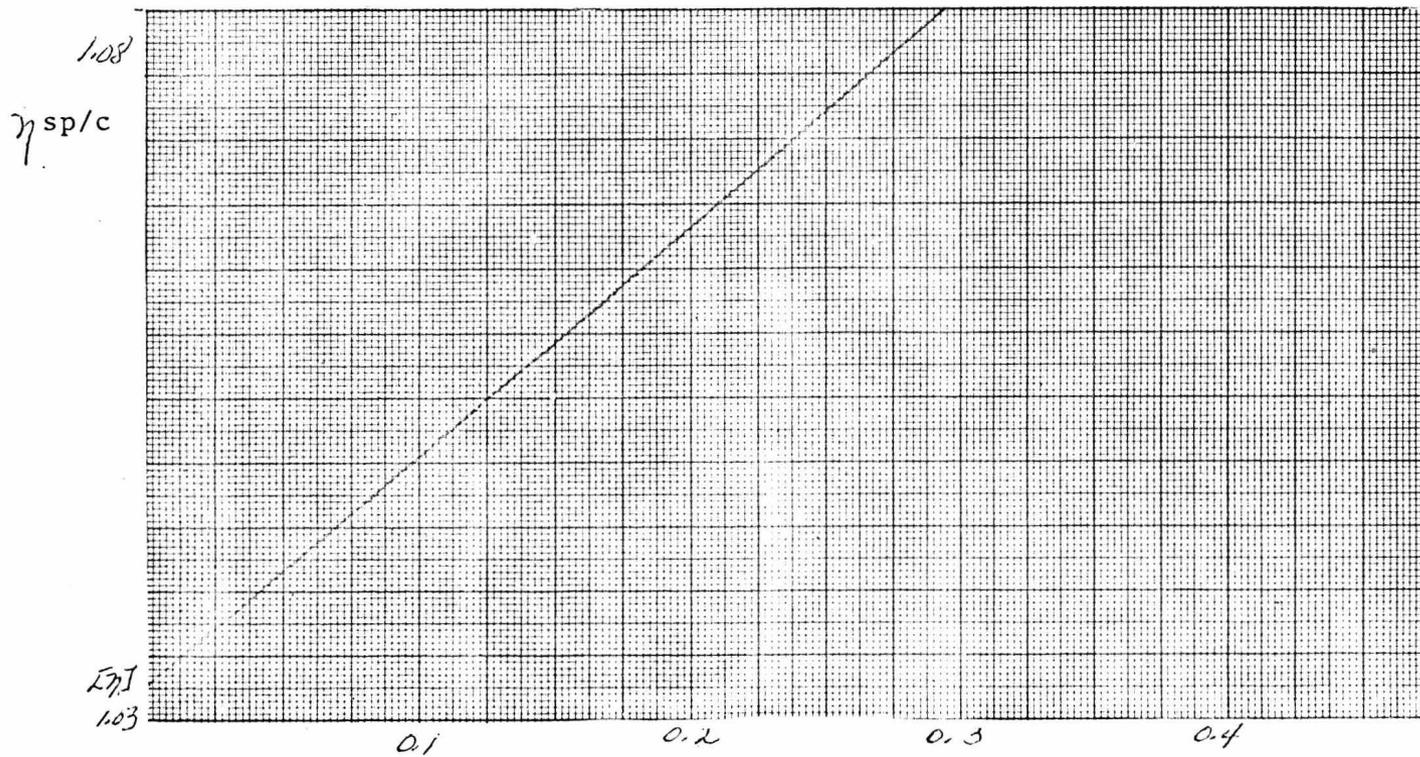
PESO MOLECULAR:

$$\ln M = \ln (1.0550669/0.000321)/0.75$$

Por tanto:

$$M = 48,868.70$$

poli - a c r i l o n i t r i l o



Concentración g/100 ml.

COPOLIMERO: " ACRILONITRILO-ISOPRENO "

SOLVENTE UTILIZADO: DIMETILSULFOXIDO TEMPERATURA: 40°C.

K = 0.000283 ml/g a = 0.758

Tiempo de flujo del solvente : $t_0 = 49.12$ seg

CONCENTRACION g/100 ml.	"t" seg	(t/t ₀)-1	nsp/c	c ²	c(nsp/c)
1) 0.4612	54.1	0.101384	0.219827	0.212705	0.101384
2) 0.2306	50.93	0.036809	0.160059	0.053176	0.036910
3) <u>0.1844</u>	50.56	0.029315	<u>0.15891</u>	<u>0.034033</u>	<u>0.029316</u>
Σ 0.8762			0.538796	0.299914	0.167610

Media: (0.292093, 0.179599)

$$s_x^2 = 0.021979 \quad s_{xy} = 0.005116$$

Coefficiente de Regresión : 0.232768.

Viscosidad intrínseca: 0.111609.

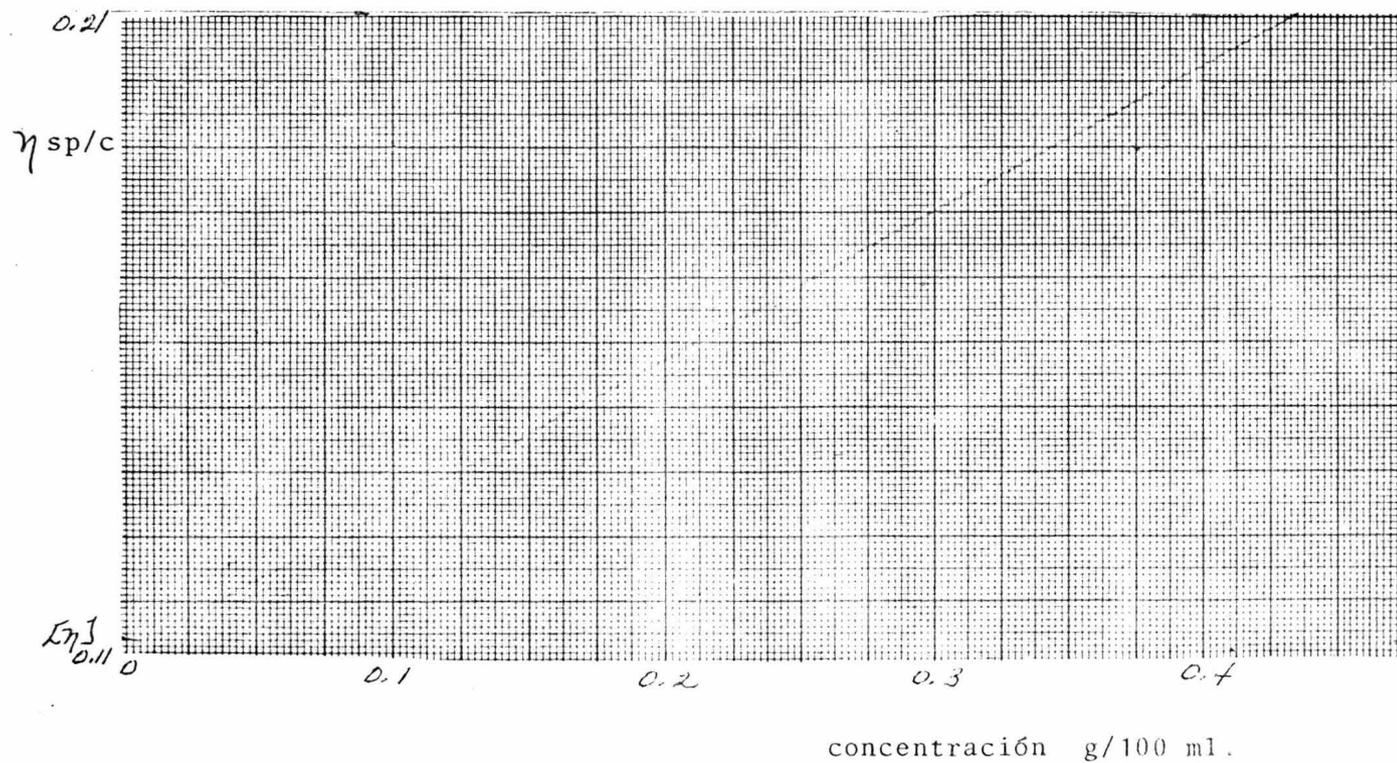
PESO MOLECULAR :

$$\ln M = \ln (0.111609/0.000283)/0.758$$

De dónde:

$$M = 2,658.80$$

poli - acrilonitrilo - isopreno



Comentarios:

De los pesos moleculares:

POLI-ISOPRENO : 273.93

POLI-ACRILONITRILO : 48,868.70

COPOLIMERO ACRILONITRILO-ISOPRENO: 2,658.80

se observa la versatilidad del catalizador en los tres casos.

La selectividad se orientó hacia el acrilonitrilo, posiblemente ésta fue del tipo estérico.

b) HIDROGENACION.

En general, las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo bajo diversas condiciones; éstas, dependen del reactivo, del producto deseado y del catalizador a usar.

El hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos de diferentes maneras : Puede añadirse a un enlace doble ($C=C$), reducir grupos (como nitro y carbonilo) y dividir los enlaces carbono-carbono de moléculas grandes añadiéndose a los extremos de los fragmentos, o sea, degradando el tamaño de la molécula.

Como compuestos representativos a hidrogenar se eligieron los siguientes:

- Olefina lineal (penteno)
- Alquenos cíclico (ciclohexeno)
- Grupo funcional de un compuesto aromático (nitrobenceno).

Se utilizaron como catalizadores los hidruro-complejos, que se prepararon "in situ". Debido a la inestabilidad de los compuestos a temperaturas elevadas, ésta se mantuvo dentro de un rango de 273 a 293°K.

A continuación se describe el procedimiento seguido en las hidrogenaciones:

Se utilizó una modificación del hidrogenador de Brwn (3, 45). El hidrógeno se generó por la acción del ácido acético glacial sobre el borohidruro de sodio.

El aparato (fig. 6) consiste de un frasco de reacción, un frasco generador, un embudo de adición para agregar una solución etanólica de borohidruro de sodio 1M al frasco generador que contiene al ácido acético glacial. Se conecta un manómetro al matraz de reacción por medio del cuál se regula la adición del borohidruro.

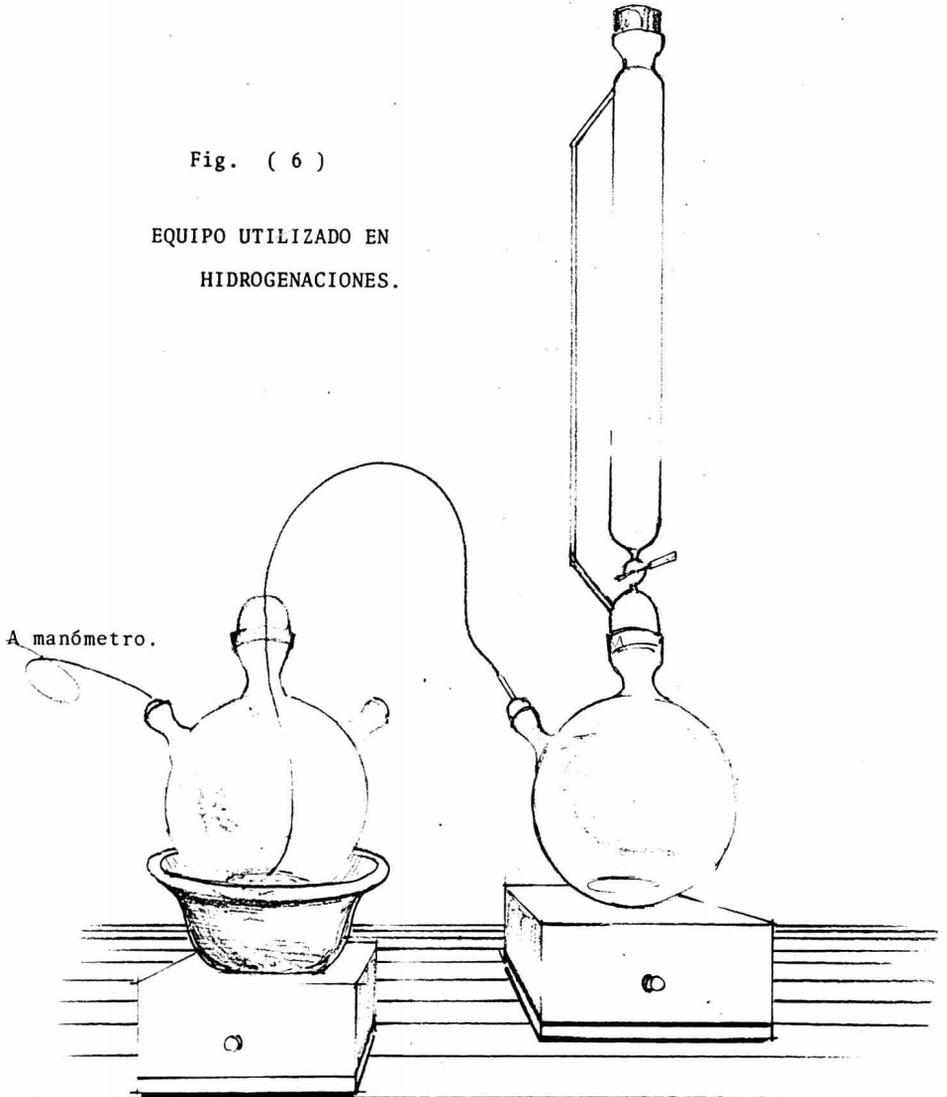
El hidrógeno generado pasa al frasco de reacción que contiene al catalizador en forma de hidruro; una vez creada la atmósfera de hidrógeno se procede a adicionar el sustrato a hidrogenar .

Reacciones Efectuadas:

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de ver cualitativamente la conversión del sustrato a pro-ducto hidrogenado y por lo tanto, observar cuál compues-to de coordinación actuaba como catalizador. Las prue

Fig. (6)

EQUIPO UTILIZADO EN
HIDROGENACIONES.



-bas se efectuaron en pequeña escala; la conversión del sustrato se determinó por espectros de Infra-rojo.

CUADRO DE REACCIONES PRELIMINARES

<i>Catalizador</i>	<i>Sustrato</i>	<i>Conversión</i>
$[\text{NiHCl}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Penteno	positiva
	Ciclohexeno	positiva
	Nitrobenceno	positiva
$[\text{NiHBr}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Penteno	negativa
	Ciclohexeno	positiva
	Nitrobenceno	positiva
$[\text{NiHI}(\text{P}\emptyset_3)_2]$	Penteno	negativa
	Ciclohexeno	positiva
	Nitrobenceno	positiva

En base a los resultados obtenidos, se procedió a efectuar las reacciones siguientes:

<i>Sustrato</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Cocatalizador</i>	<i>Solvente</i>
1- Penteno	$\text{NiHCl}(\text{P}\text{O}_3)_2$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	T.H.F.
A) 6.3 g.	0.653 g.	0.4512 g.	10 ml.
B) 6.3 g.	0.653 g. - NaBH_4 - 0.083 g.	" "	" "
Ciclohexeno			
C) 7.4 g.	0.653 g.	" "	" "
D) 7.4 g.	0.653 g. - NaBH_4 - 0.083 g.	" "	" "
Nitrobenceno			
E) 11.07 g.	0.653 g.	" "	" "
F) 11.07 g.	0.653 g. 0.083 g.	" "	" "
Ciclohexeno			
G) 7.4 g.	$\text{NiHBr}(\text{P}\text{O}_3)_2$	0.45 g.	Benceno/Metanol 20 / 5 ml.
H) 7.4 g.	0.742 g. - 0.083 g.	" "	" "
Nitrobenceno			
I) 11.07 g.	0.742 g.	" "	" "
J) 11.07 g.	0.742 g. - 0.083 g.	" "	" "

<i>Sustrato</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Cocatalizador</i>	<i>Solvente</i>
Ciclohexeno	NiH(P \emptyset ₃) ₂	SnCl ₂ .2H ₂ O	Benceno/Metanol
K) 7.4 g.	0.836 g.	0.45 g.	20 / 5 ml.
L) 7.4 g.	0.836 g.	-NaBH ₄ 0.0832 g.	" "
Nitrobenceno			
M) 11.07 g.	0.836 g.	" "	" "
N) 11.07 g.	0.836 g.	-0.0832 g.	" "

H I D R O G E N A C I O N

CATALIZADOR	REACTIVO	PRODUCTO	RECUPERACION DEL CATALIZADOR	% DE CONVERSION DEL REACTIVO
NiHCl (PØ ₃) ₂	1-penteno	n-pentano	no	5 %
	ciclohexeno	ciclohexano	no	25 %
	nitrobenceno	anilina	no	50 %
- NaBH ₄	1-penteno	n-pentano	no	6 %
	CICLOHEXENO	ciclohexano	no	30 %
	nitrobenceno	anilina	no	60 %
+++++				
NiHBr (PØ ₃) ₂	ciclohexeno	ciclohexano	no	3 %
	nitrobenceno	anilina	no	5 %
- NaBH ₄	ciclohexeno	ciclohexano	no	4 %
	nitrobenceno	anilina	no	6.5 %
+++++				
NiH I)PØ ₃) ₂	ciclohexeno	ciclohexano	no	--
	nitrobenceno	anilina	no	3 %
- NaBH ₄	ciclohexeno	ciclohexano	no	1 %
	nitrobenceno	anilina	no	4.5 %

Comentarios :

Como se observa en la tabla anterior, el compuesto que realmente ayuda a la conversión del producto, es el Clorado : " NiHCl (P \emptyset ₃)₂ "

En las reacciones donde actúan los otros dos hidruros (de bromo y de iodo), la conversión es muy baja, por lo que no se puede hablar de una acción catalítica .

También se observa que al agregar una pequeña cantidad de borohidruro de sodio al medio de reacción. la conversión aumenta notablemente, por lo que a este reactivo no solo se le debe considerar como fuente de hidrógeno, sino también, como co-catalizador .

IV . - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Las reacciones de polimerización e hidrogenación arrojan los siguientes resultados:

a) El compuesto Diyodo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II), es estable en diversas condiciones y solventes, mas no posee actividad catalítica en este tipo de reacciones.

b) El complejo Dibromo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II), además de ser inestable, no actúa de manera alguna como agente catalítico.

c) El compuesto Dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II), es un "activador, ya que al final de la reacción, el ión metálico está coordinado con otros grupos diferentes a los de su estado inicial; sin embargo, su efi-ciencia y la pequeña proporción en la que se utilizó justificarían, de cierta manera, la denominación de "Catalizador".

A través de estos resultados, se puede visualizar, que la actividad catalítica y la estabilidad del complejo están asociadas a la electronegatividad del ligando aniónico:

A mayor electronegatividad, mayor actividad catalítica; a menor electronegatividad mayor estabilidad como compuesto.

Es importante hacer notar, que la presencia de un cocatalizador, es indispensable ya que éste, permite la activación del catalizador.

Debido a que ciertos compuestos se habían reportado de una manera empírica y no reproducible, en el presente trabajo se plantea un método de síntesis reproducible para los compuestos:

Dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)

Dibromo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)

Diyodo-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)

Se sintetizó un compuesto no reportado en la literatura: Dicloro-bis(fosfacen-difenilfosfina) Níquel (II), recomendándose seguir estudios sobre dicho compuesto o similares.

De las anteriores conclusiones del estudio teórico - experimental de la actividad catalítica de compuestos de coordinación fosfínicos de níquel, en par-

-ticular, sobre reacciones de polimerización e hidrogenación, se recomienda un estudio mas profundo sobre el compuesto "Dicloro-bis(trifenilfosfina) Níquel (II)".

La catálisis homogénea en base a compuestos de coordinación, deberá continuar siendo un campo activo y fructífero de investigación, la cuál deberá dirigirse hacia el descubrimiento de nuevas reacciones catalíticas, a la elucidación de los mecanismos de muchas reacciones, los cuales todavía no se entienden, y hacia el descubrimiento y caracterización de nuevos compuestos de coordinación que contengan nuevos ligandos, los cuales sean de interés como catalizadores potenciales.

V.- B I B L I O G R A F I A

- 1.- Anual Book of ASTM Standards.
Part: 27. ASTM: D 1243-66
American Society for Testing Materials,
Philadelphia, Penn, (1968).
- 2.- Aguiar, A.M., Beisler, J. and Mills, A. J.
Journal of Organic Chemistry.
27,1001-5 (1962).
- 3.- Augustine, R.L.
Catalytic Hydrogenation.
Marcel Decker (1965).
- 4.- Baechler, R. D.
Journal of the American Chemical Society.
93 3 773-4 (1971).
- 5.- Ballard, D. G. H. , and Medinger, T. J.
Journal of Chemical Society.
Sec. : B, p. 1168, (1968).
- 6.- Ibid, p. 1176.
- 7.- Booth, G.
Advanced Inorganic Chemistry, Rad. Chem.
6 , 1 (1964).

- 8.- Brandrup, J.
Polymer Handbook,
Wiley Interscience
N. York. (1966).
- 9.- Browning, D. M.
Journal of the Chemical Society,
4817-23 (1961).
- 10.- Bryant, D. R., et al.
Tetrahedron Letters,
3371 (1971).
- 11.- Castellan, G.W.
Physical Chemistry
Second Edition.
Addison-Wesley Publishing Co. (1971).
- 12.- Conley, Robert.
Infrared Spectroscopy.
Allyn and Bacon Inc.
Boston (1966).
- 13.- Cotton and Goodgame,
Journal of The Chemical Society
83,344-50 (1961).
- 14.- Cotton y Wilkinson.
Tratado de Química Inorgánica
Ed. Limusa Wiley. (1972).
- 15.- Daasch, L.W. and Smith, D. C.
Analytical Chemistry.

- 23 [6] 853-68 (1951).
- 16.- Dye, W. T.
Journal of the American Chemical Society,
70, 2595-6 (1948)
- 17.- Farkas, A.
Hydrocarbon Processing,
May-June (1971).
- 18.- Garton, et al.,
Journal of Chemical Society
3625-9 (1963).
- 19.- Gascoñ L.
Teoría y Práctica de la Cromatografía en Fase
Gaseosa
Ediciones J. E. N.
Madrid, España (1970).
- 20.- Glastone, S.
Tratado de Química Física.
Séptima Edición
Editorial Aguilar (1972).
- 21.- Green, M. L. H.
Journal of the Chemical Society (A)
Inorg. Phy. Theor. 152-4 (1971).

- 22.- Halpern, J.
Discussions of Faraday Soc.
7-19 (1968).
- 23.- Hendrikse, J. L. and Coenen, J.W.E.
Journal of Catalysis
30, 72-8 (1973).
- 24.- Henry, P. M.
Journal of the American Chemical Society.
86, 3246 (1964).
- 25.- Horner, L. Hofmann, er. al.
Chem Ber.
91. 1582 (1958).
- 26.- Hougen, O.A. and Watson, K.M.
Chemical Process Principles
Part Three: Kinetics and Catalysis.
Wiley & Sons, Inc.
N. York . (1947).
- 27.- Hydrocarbon Processing,
48, November, 171 (1969).
- 28.- Itatani, H. and Bailar.
Journal of the American Chemical Society.
88 [7] (1967).

- 29.- Kesz, H. D. and Saillant, R. B.
Chemical Reviews
72 [3] 240-71 (1972).
- 30.- Kirk-Othmer.
Enciclopedia de la Tecnología Química.
Vols. 1, 3, 5, 13.
(1974).
- 31.- Levenspiel, O.
Ingeniería de las Reacciones Químicas.
Edit. Reverté, S. A.
España (1974).
- 32.- Luttinger, L. and Coelthup, E.
Journal of Organic Chemistry.
27, 3752-6 (1962).
- 33.- Lynk.
Journal of Catalysis,
30, 490-3 (1973).
- 34.- Maier, L.
Primery, Secondary and Tertiary Phosphines.
Prog. Inorg. Chem.
5, 27 (1963).
- 35.- Maron, S. H. and Prutton, C. F.
Principles of Physical Chemistry,
Fourth Edition.
Collier-Macmillan Student Editions
U.S.A. (1966).

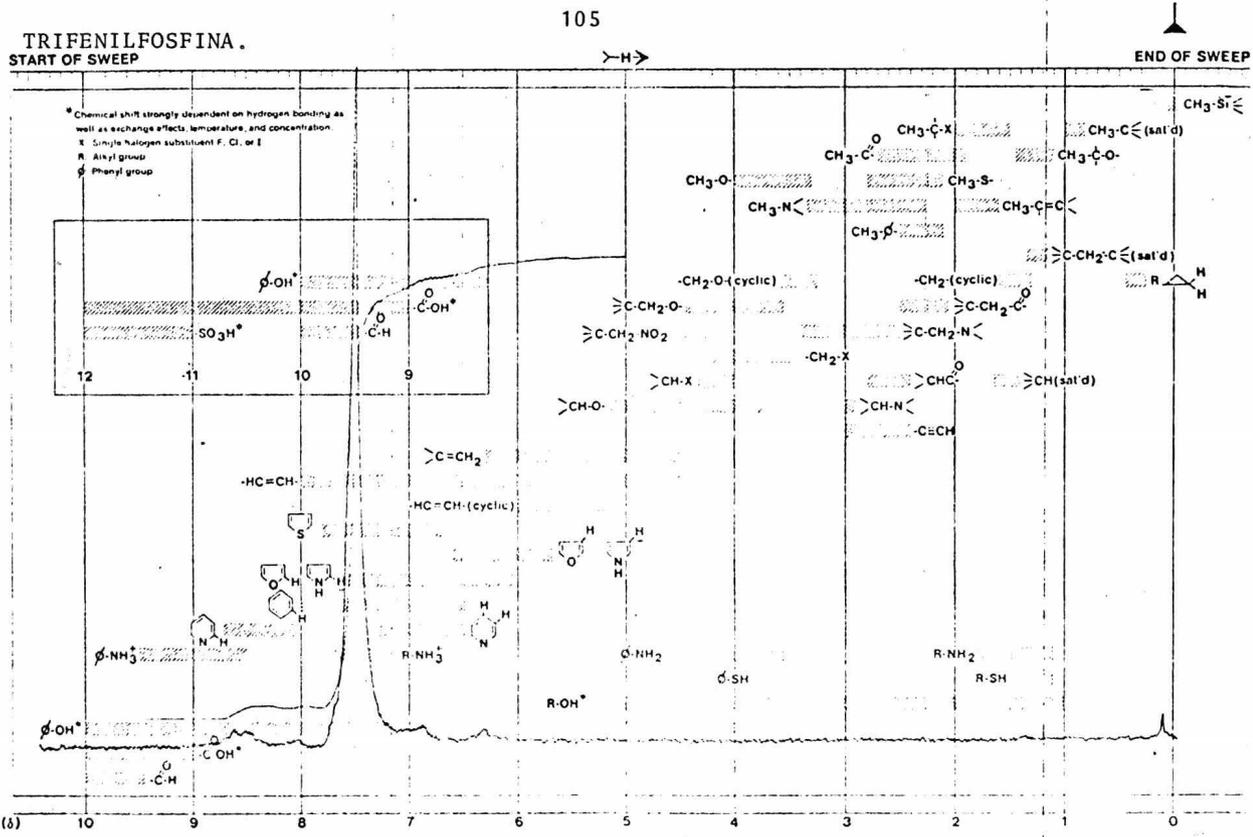
- 36.- Mayer, L.
Métodos de la Industria Química
Partes 1 °y 2°
Editorial Reverté, S. A.
España (1973).
- 37.- Miller, Pinke, et al.
Journal of the American Chemical Society
96:13 / Jun. 26 (1974).
- 38.- Naoki, A. Ken-ochi, M. et al.
Journal of Catalysis
20, 299-308 (1971).
- 39.- Otzuka, S. Mori, K.
Journal of The American Chemical Society
87, 3017 (1965).
- 40.- Perrin, Armarego.
Purification of Laboratory Chemicals (1968).
- 41.- Porri, L. and Natta, G.
Chimica e Industria
46,428 (1964).
- 42.- Reppe, W.
Annalen 560, 104-16 (1948).
- 43.- Rinehart, R. E. , Smidt, H. P. et. al.
Journal of American Chemical Society.
83, 4864 (1961).

- 44.- Schrauzer, G. N.
Transition Metals in Homogeneous Catalysis.
Marcel Decker (1971).
- 45.- Sivasankaran, K. and Brown, H. C.
Journal of Organic Chemistry
28, 214-5 (1963).
- 46.- Stone, P. J.
Inorganica Chimica Acta
5:3 Sep. (1971).
- 47.- Tinyakana,
Journal of Polymer Science. (C)
16, 2625 (1967).
- 48.- Vaska, L. and DiLuzio.
Journal of the American Chemical Society
83, 1262- 2749 (1961).
- 49.- Venanzi, L. M.
Journal of the Chemical Society.
p. 719-24 (1958).
- 50.- Wells.
Structural Inorganic Chemistry.
3th. Edt.
Oxford and the clarendon Press. (1962).
- 51.- Wilke, G. et. al.
Angew. Chem
78, 157 (1966).

V I . _ A P E N D I C E

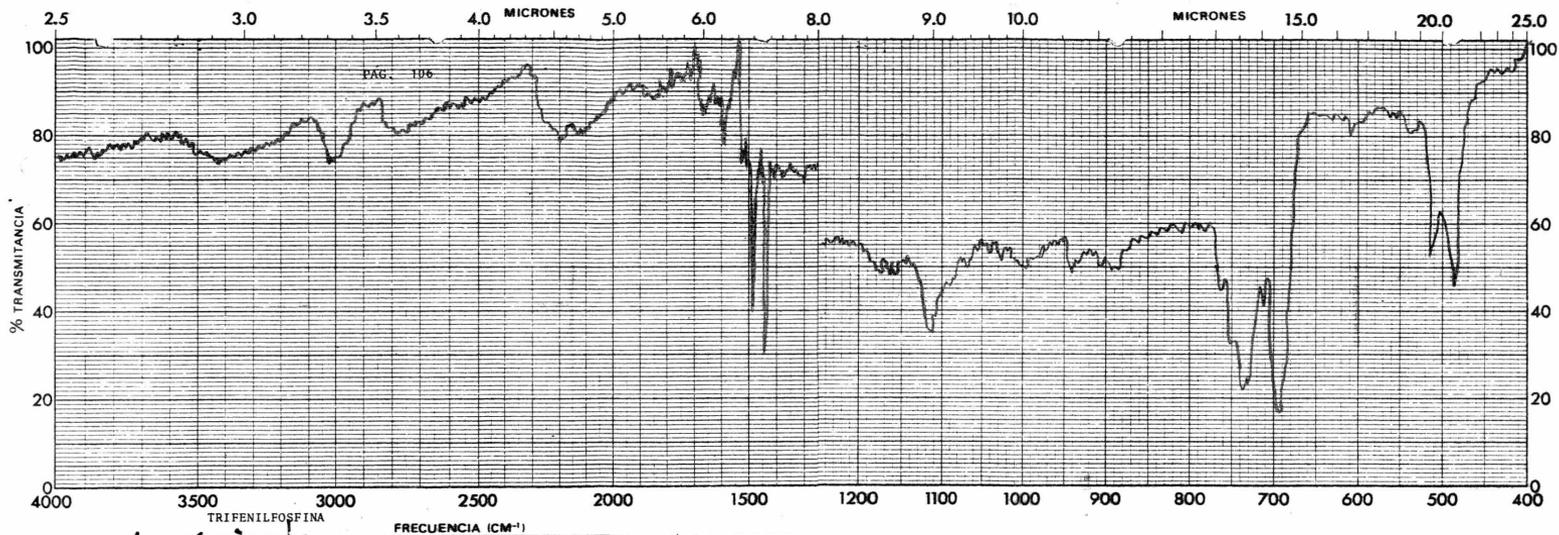
varian anaspect palo alto, california

Adapted from "High Resolution NMR" by E. D. Becker, Academic Press, New York, 1963. This chart indicates typical chemical shifts. But is not intended to be comprehensive. Many functional groups are not listed and in the cases where resonances may be found outside the ranges indicated.

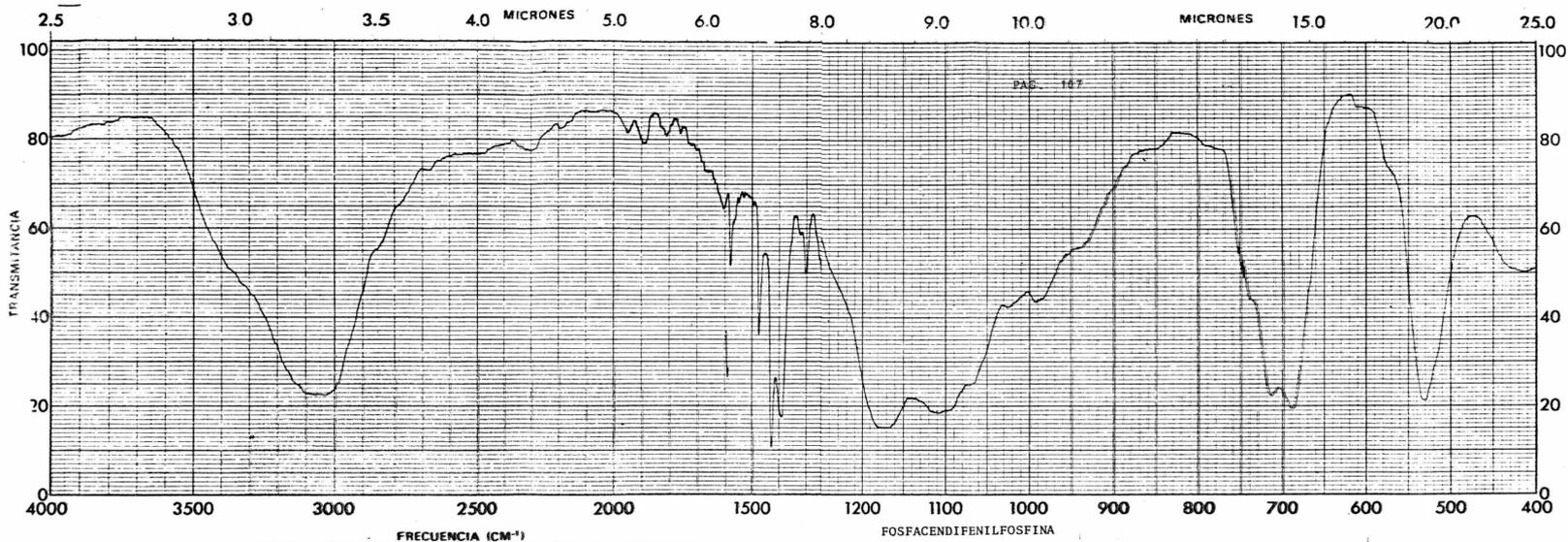


SPECTRUM AMPL. 500	SWEEP TIME 5 min	SAMPLE: <i>triethylamine</i>	REMARKS:	OPERATOR: <i>[Signature]</i>
FILTER 01 sec	SWEEP WIDTH 10 ppm or Hz	<i>triethylamine</i>		DATE: <i>[Blank]</i>
RF POWER 0.05 mG	END OF SWEEP ppm or Hz	SOLVENT: <i>[Blank]</i>		SPECTRUM NO. <i>300</i>

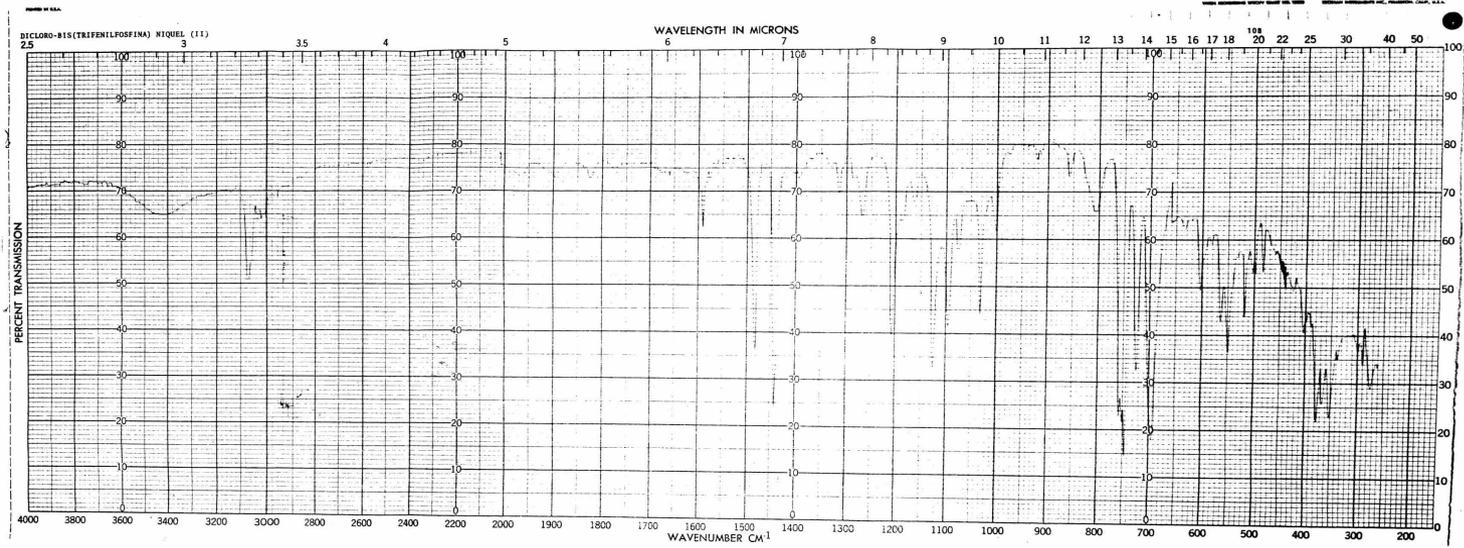
EM-360 Functional Group Correlation Chart
Proton NMR Chemical Shifts

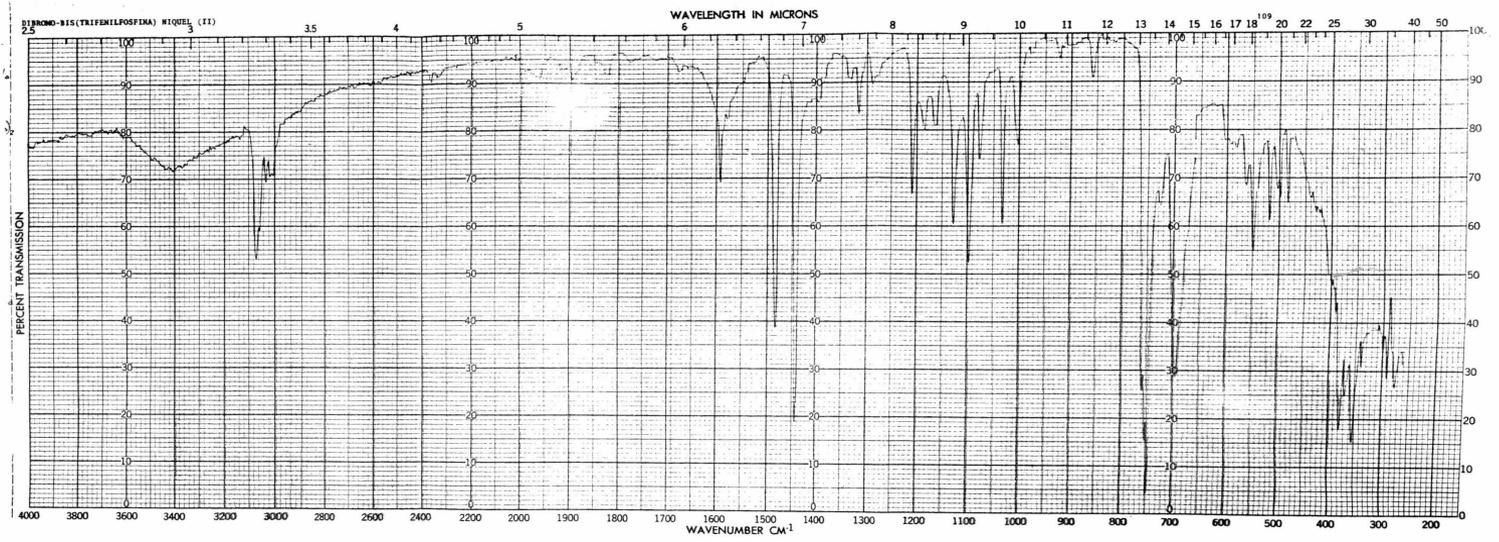


MUESTRA <u>Dist. Enriquetta</u>	CURVA NO. <u>1235</u>	VEL. DE BARRIDO <u>100</u>	OPERADOR <u>...</u>
ORIGEN <u>...</u>	CONC. <u>...</u>	SEÑAL <u>...</u>	FECHA <u>5-12-75</u>
SOLVENTE <u>...</u>	ESPESOR DE CELDA <u>...</u>	COMENTARIOS <u>partida</u>	
	REFERENCIA <u>...</u>		



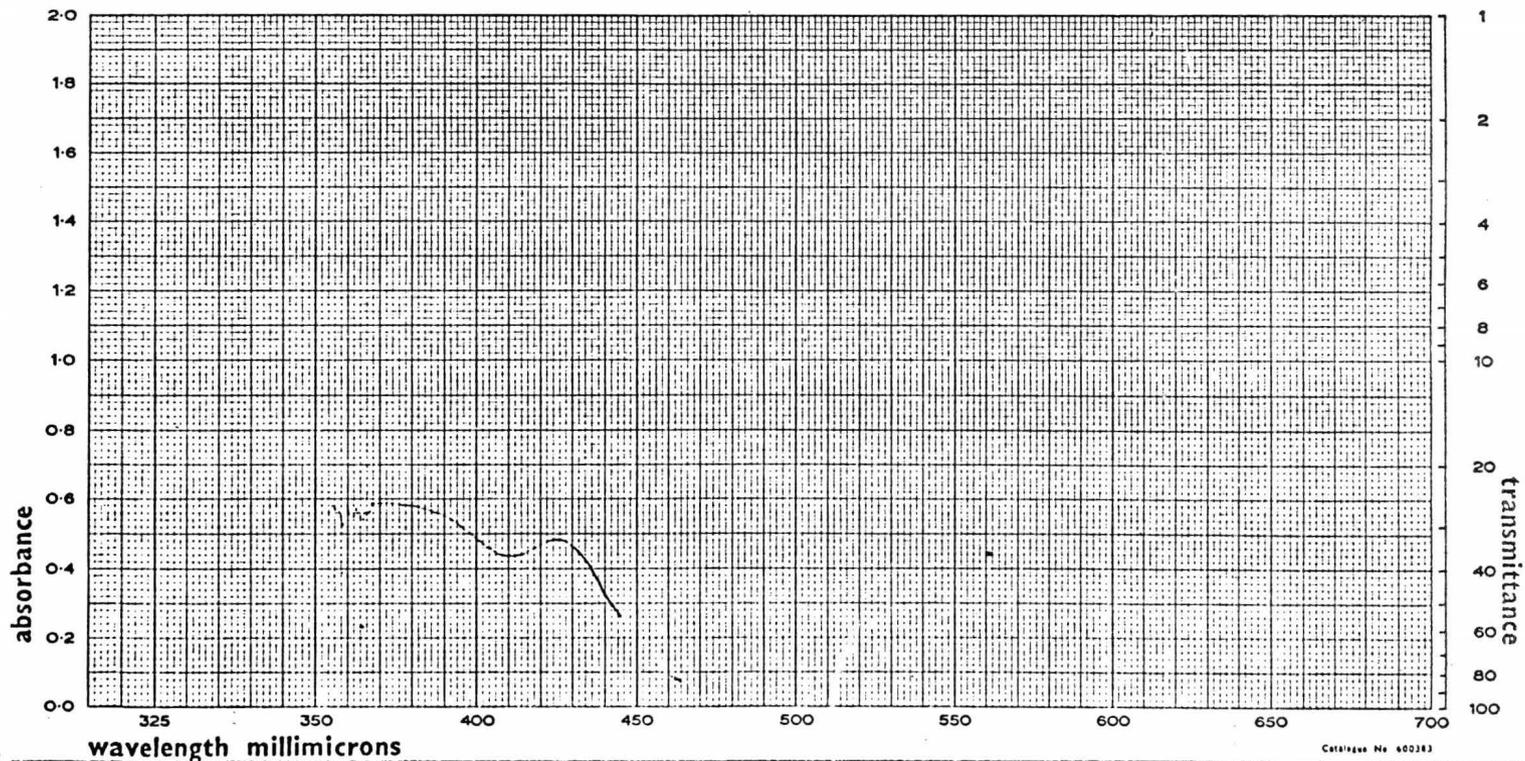
MUESTRA <u> </u>	CURVA Nº <u>19774</u>	VEL. DE BARRIDO <u>200</u>	OPERADOR <u> </u>
CONC. <u> </u>	ESPEJOR DE CELDA <u> </u>	RENDIDA <u> </u>	FECHA <u>9-11-71</u>
ORIGEN <u> </u>	REFERENCIA <u> </u>	COMENTARIOS <u> </u>	
DISOLVENTE <u> </u>			





DIBROMO-BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II)

DUPLICATE SP 8110



Cathode No 402383

ALIGN WITH RIDGE
ON THE RECORDER

SAMPLE AND FORMULA

in Br₂ (P₃)₂

CONCENTRATION

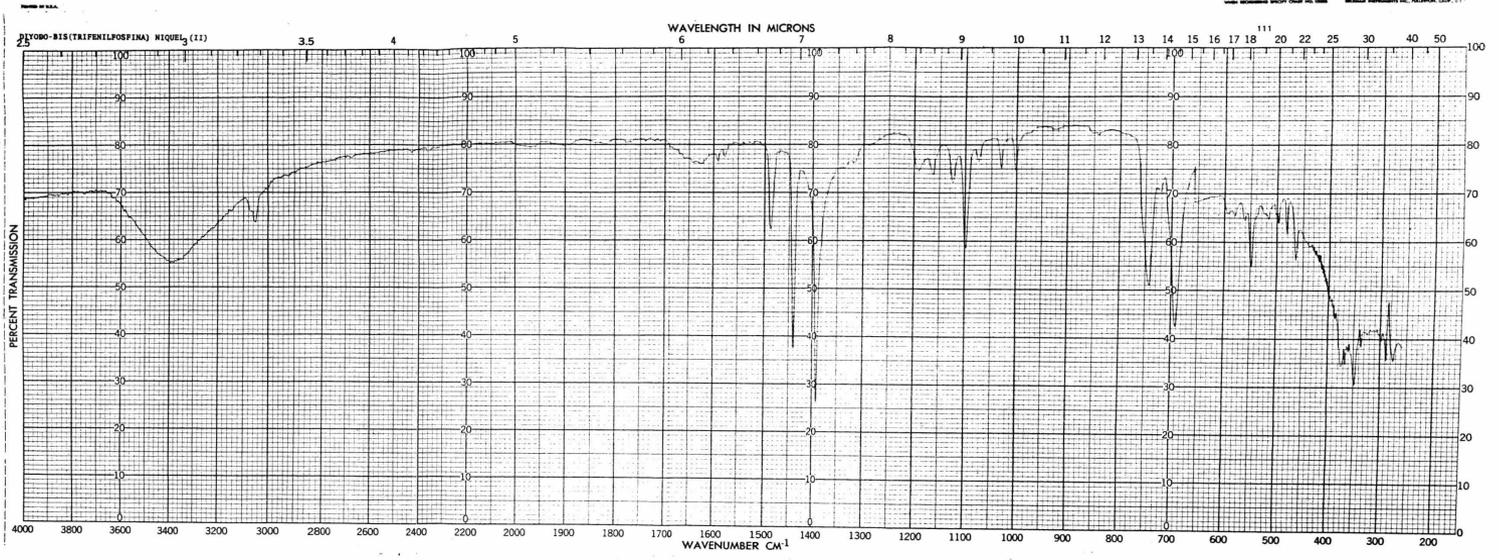
REFERENCE *acetone*

PATH LENGTH

MM.

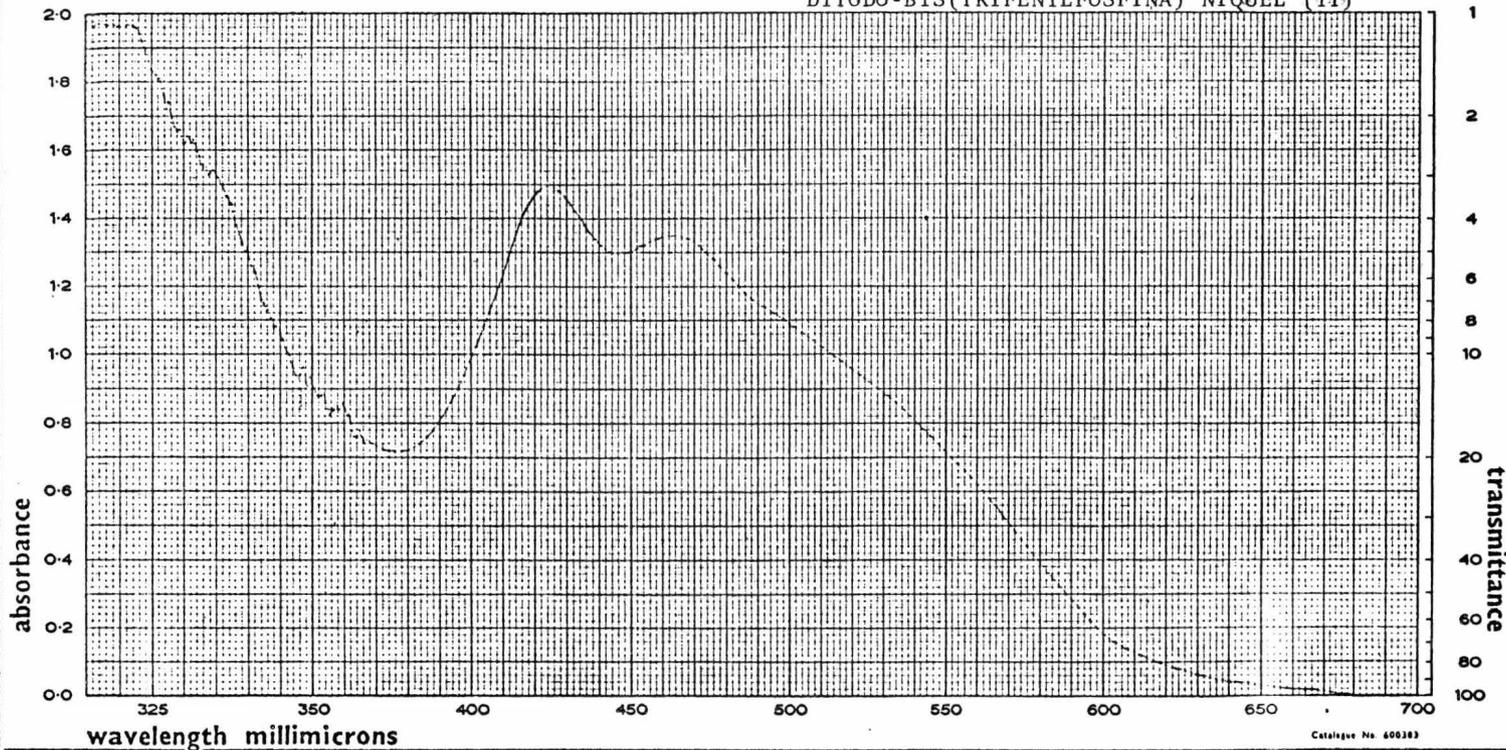
SCAN SPEED FAST SLOW DATE *2-10-76*OPERATOR *A.E.P.*

REF. NO.



112
F. M. I. P. O. P. M. 1944

DIYODO-BIS(TRIFENILFOSFINA) NIQUEL (II)



ALIGN WITH INDEX
ON THE RECORDER

SAMPLE AND FORMULA

$\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2$

CONCENTRATION

$4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$

REFERENCE

BENCENO

PATH LENGTH

4.25

MM.

SCAN SPEED

FAST

SLOW

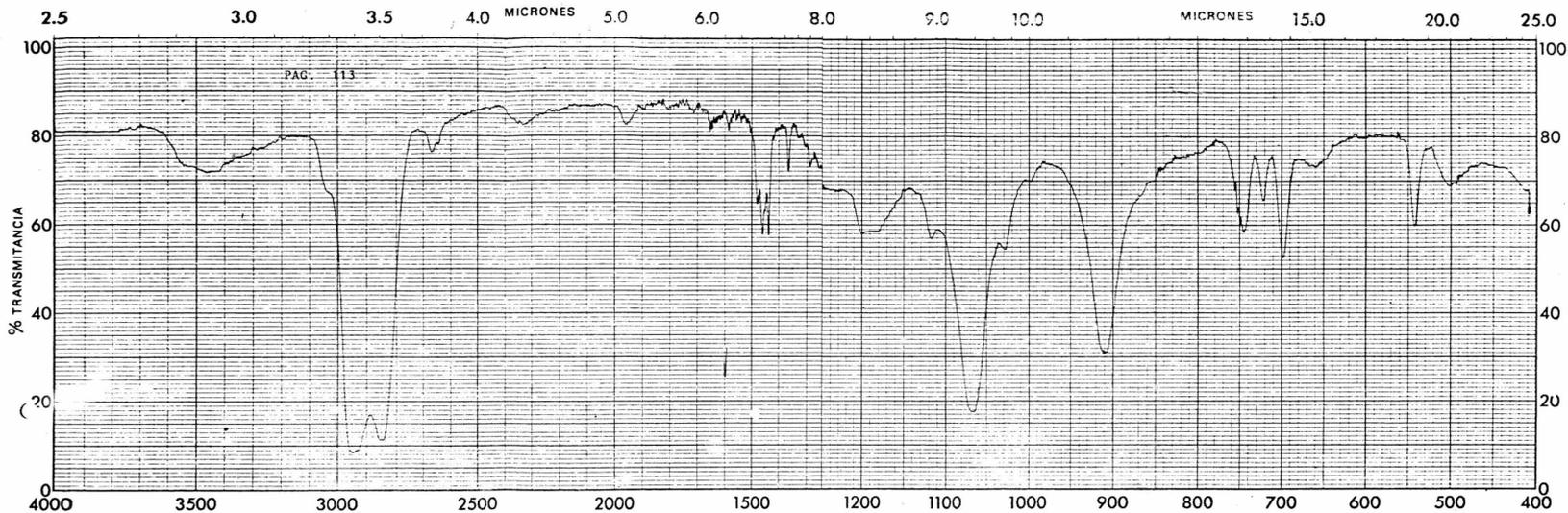
DATE

22-VI-56

OPERATOR

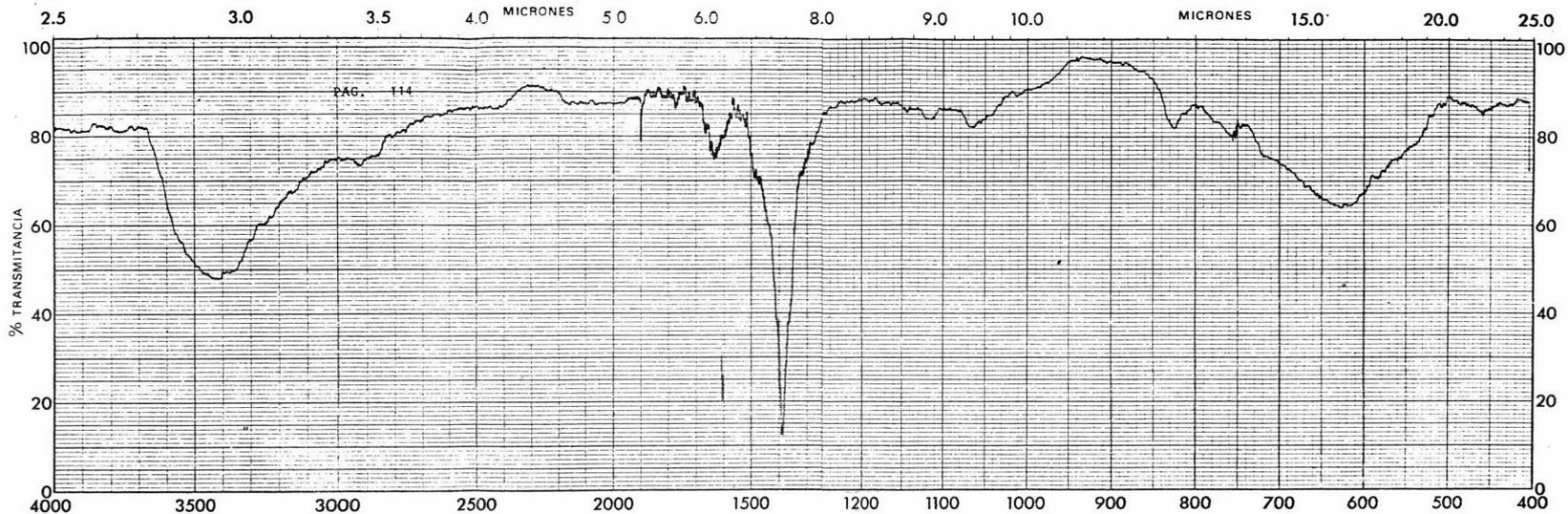
M.E.P.

REF. NO.



HIDRURO-CLORO-BIS(TRIFENILFOSFINA)NIQUEL (II) FRECUENCIA (CM⁻¹)

	MUESTRA <i>2a. HCl (1/2)</i>	CURVA Nº <i>19380</i>	VEL DE BARRIDO <i>1000</i>	OPERADOR <i>CL</i>
	<i>Sr. TAF</i>	CONC. <i>-</i>	RENDIDA <i>✓</i>	FECHA <i>27/1/76</i>
	ORIGEN <i>Dpto. Ing. Quím. de la P. N. 17</i>	ESPESOR DE CELDA <i>-</i>	COMENTARIOS <i>preliminar</i>	
	SOLVENTE <i>-</i>	REFERENCIA <i>-</i>		



50
AM

HIDRURO-YODO-BIS(TRIFENILFOSFINA)NIQUEL (II) FRECUENCIA (CM⁻¹)

MUESTRA <i>LiHI (Pd₂)₂</i>	CURVA Nº <i>20224</i>	VEL DE BARRIDO <i>lento</i>	OPERADOR <i>ML</i>
ORIGEN <i>Empulv. de la Pasa</i>	CONC. <i>—</i>	RENDIJA <i>P</i>	FECHA <i>28-10-76</i>
SOLVENTE <i>—</i>	ESPESOR DE CELDA <i>—</i>	COMENTARIOS <i>part. de</i>	
	REFERENCIA <i>—</i>		