

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ESPECTROMETRIA DE MASAS DE DIALKUIL ARIL FOSFINAS-  
LIGANTES EN COMPLEJOS USADOS PARA LA HIDROGENA --  
CION DE OLEFINAS EN FASE HOMOGENEA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

PRESENTA CECILIO ALVAREZ TOLEDANO



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 .

## INTRODUCCION

El desarrollo más significativo durante los últimos años en el campo de la catálisis homogénea ha sido el descubrimiento y elucidación de nuevas reacciones catalizadas por compuestos de coordinación, ejemplos de tales reacciones son:

- a) Hidrogenación de olefinas catalizada por complejos de Ru, Rh, Co, Pt<sup>1</sup> y otros metales.
- b) Dimerización y polimerización de dienos catalizados por complejos de Rh<sup>2</sup>.
- c) Oxidación de olefinas a aldehídos cetonas y ésteres vinílicos catalizada por PdCl<sub>2</sub> (Proceso Wacker).

En la mayoría de las reacciones antes citadas se usan como catalizadores compuestos de coordinación de los metales cercanos al final de cada serie de transición teniendo especial interés los metales llamados del grupo del platino que son Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt.

Por otro lado, los ligantes que más actividad han -

presentado en las reacciones catalíticas son el carbonilo y la trifenil fosfina. En el último caso no hay duda que uno de los factores que van a decidir la actividad y selectividad del catalizador será la naturaleza de la unión P-metal, las posibilidades de retrodonación y la magnitud de los efectos cis y trans.

Es por ello que la modificación del sistema electrónico de la unión P-metal resultará en cambios apreciables en el comportamiento del catalizador. En este trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos al sustituir dos grupos fenilos de la trifenil fosfina por dos grupos alquilo. Dicha sustitución ciertamente reducirá la delocalización electrónica y por ende la densidad total sobre el metal así como la estabilización por medio de la retrodonación. El hecho de que los resultados preliminares en pruebas de hidrogenación de n-octeno den una polimerización incipiente indica que del estudio del comportamiento de los derivados de dialquil aril fosfinas es posible obtener mejores resultados.

Finalmente, el estudio completo de la espectrometría de masas de estas fosfinas permitió establecer origi-

nalmente el patrón de fragmentación general para las dial-  
quil fenil fosfinas.

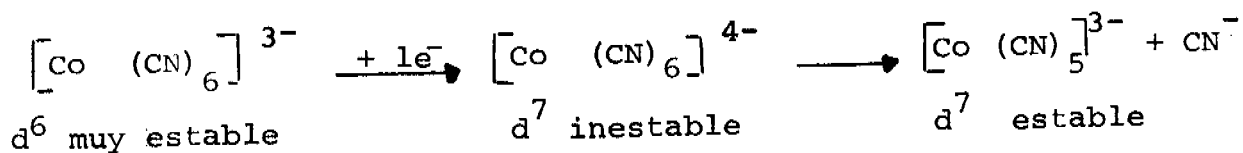
## PARTE TEORICA

La configuración electrónica<sup>3</sup> de los metales del grupo del platino está comprendida en el intervalo de  $d^6$  a  $d^{10}$ , en el cual la configuración  $d^8$  adquiere especial interés. - Además los complejos catalíticos son casi siempre de spin - apareado o bajo spin, ya que en este tipo de complejos la energía de separación del campo es mayor que la energía de apareamiento de los electrones (d).

Los números de coordinación estables de estos compuestos están en el intervalo de 2 a 8 exhibiendo una dependencia inversa respecto al número de electrones (d) del metal lo cual se ilustra en la siguiente tabla.

No. de Coordinación	Configuración Electrónica.
8	$d^1 d^2$
6	$d^3 d^4 d^5 d^6$
5	$d^7 d^8$
4 (Cuadro Plano)	$d^8$
4 (Tetraédrico)	$d^{10}$
2	$d^{10}$

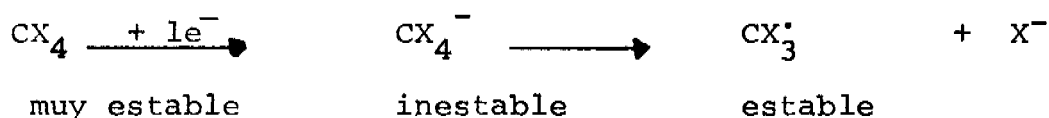
Esta dependencia inversa tiene su origen en el hecho de que en los números de coordinación altos es menor el número de electrones que pueden ser acomodados en orbitales estables del complejo, por ejemplo, en un complejo octaédrico  $d^6$  en el cual los 3 orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$   $d_{yz}$   $d_{xz}$ ) pueden acomodar un máximo de 6 electrones (Fig. 1), un electrón adicional estará forzado a ocupar un orbital  $E_g$  de antienlace, lo que produce una desestabilización del número de coordinación 6 y por lo tanto una tendencia a adquirir un número de coordinación menor que permite un mayor número de electrones en orbitales de baja energía como se aprecia en la Fig. 2. Así, la pérdida de un ligante  $(CN)^-$  cuando un electrón es agregado al complejo estable  $d^6$   $[Co(CN)_6]^{3-}$  para dar el complejo de  $Co^{II}$  pentacoordinado  $[Co(CN)_5]^{3-}$  es un ejemplo de lo anteriormente citado.



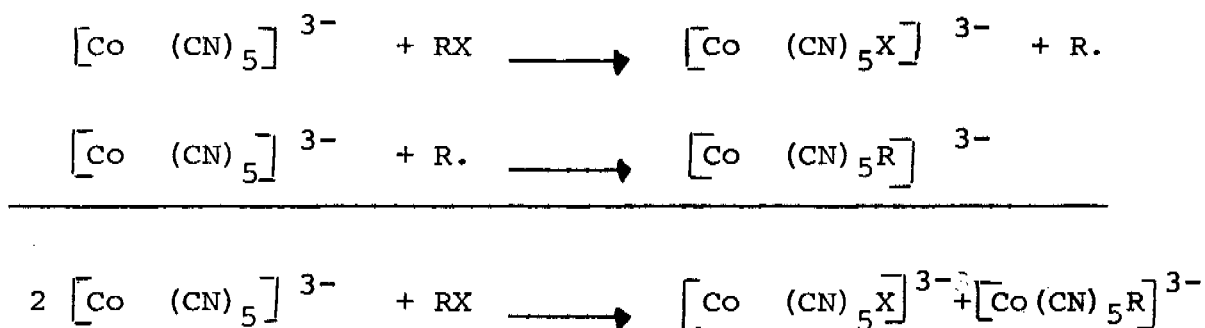
Este proceso es análogo al de la adición de un electrón a un compuesto como el  $CX_4$ , del cual se esquematiza el diagrama de orbitales moleculares en la Fig. 3, en donde se puede ver que todos los orbitales estables de enlace están-



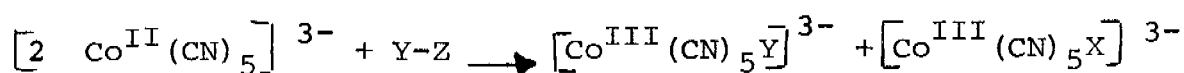
ocupados; un electrón extra tendría que ocupar un orbital de antienlace lo que trae como consecuencia la desestabilización del número de coordinación 4, y por lo tanto la obtención de una especie de menor número de coordinación— que puede ser un radical libre o un carbanión.



El propósito de desarrollar esta analogía es el de proporcionar bases para establecer una semejanza entre la reactividad química del  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  y otros complejos pentacoordinados  $d^7$ , con los radicales libres típicamente orgánicos. En efecto, esta ha sido encontrada como se ve en la siguiente reacción.



Entre las reacciones de importancia por su aplicación catalítica deben considerarse aquellas que implican el rompimiento homolítico de enlaces covalentes simples.



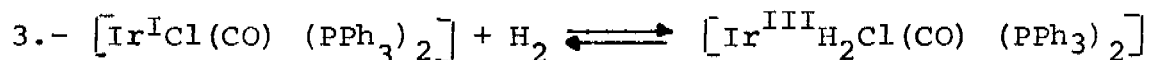
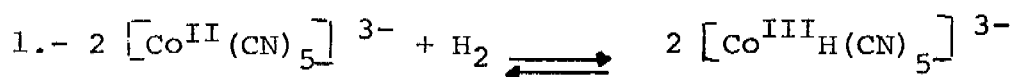
donde: Y-Z = H-H, H-OH, HO-OH etc.

La analogía entre compuestos pentacoordinados  $d^7$  y radicales libres orgánicos se puede extender a otros compuestos de coordinación con diferente configuración electrónica y número de coordinación, como puede verse en la tabla 1.

La capacidad de algunos iones y complejos de metales de transición para catalizar determinadas reacciones con hidrógeno molecular en solución homogénea, han sido estudiadas, entre los iones metálicos usados pueden citarse  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$ , en todos los casos el enlace de la molécula de hidrógeno es roto por el catalizador para formar un hidruro complejo del metal de transición correspondiente, el cual puede o no ser detectado como intermediario. Para este tipo de reacción se tienen tres clases de mecanismos.

- 1.- Rompimiento homolítico.
- 2.- Rompimiento heterolítico.
- 3.- Inserción.

De los cuales pueden citarse los siguientes ejemplos.



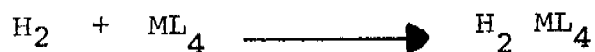
El rompimiento heterolítico, que es muy común, implica esencialmente un proceso de sustitución, de un (Cl) que está como ligante, por un hidruro (que procede del hidrógeno) sin haber cambio en el número de oxidación original del metal. La reactividad de esta reacción está dirigida por -- factores tales como la estabilidad del complejo, la del hidruro formado, y la presencia de una base adecuada (que puede ser el disolvente o el ligante desplazado) para estabilizar el protón formado.

El rompimiento homolítico y la inserción implican, - al formarse el hidruro, un cambio en el estado de oxidación del metal, por lo que la reactividad está estrictamente vinculada a la susceptibilidad del metal a ser oxidado.

La reactividad de los hidruro complejos formados en las reacciones anteriormente discutidas permite que esos -- compuestos funcionen como intermediarios en las reacciones de hidrogenación en fase homogénea.

La capacidad del ion metálico del complejo para inducir la fisión molecular del H<sub>2</sub> para formar uno o dos enlaces metal-hidrógeno, depende de un número de factores -- que no pueden ser separados unos de otros.

Para un complejo d<sup>8</sup> al ser oxidado por H<sub>2</sub> para dar una especie d<sup>6</sup> según la siguiente reacción.



se puede decir que:

$$2 E_{\text{M-H}} > E_{\text{H-H}} + P$$

donde  $E_{\text{M-H}}$  es la energía de formación del enlace metal-hidrógeno,  $E_{\text{H-H}}$  es la fuerza del enlace para la molécula de hidrógeno y P es la energía promocional del metal en el complejo. De aquí se puede visualizar que si la reacción de activación de hidrógeno es reversible entonces

$$2 E_{\text{M-H}} \simeq E_{\text{H-H}} + P$$

Resumiendo, cualquier ligante que sea capaz de retirar la densidad electrónica del metal aumenta la energía -- promocional y reduce la habilidad de la especie para la activación del hidrógeno molecular.

Activación del sustrato.

El intermediario formado a partir del hidruro complejo y la olefina no puede ser fácilmente detectado, pero debe hacerse notar que el tiempo de vida de los hidruros es suficientemente grande, lo que puede permitir que la olefina ataque al hidruro complejo.

La experiencia en torno a esto indica que debe existir un sitio vacante en el hidruro complejo donde se produce la activación del sustrato olefínico para que se lleve a cabo una catálisis eficiente, por lo tanto, aquellos sustratos que no pueden aproximarse a tal sitio por factores estéricos no son reducidos fácilmente.

Transferencia de Hidrógeno.

Todas las evidencias están de acuerdo con los siguientes pasos:

- a) formación de un hidruro del complejo, según se ha descrito.
- b) coordinación de una molécula del disolvente.
- c) desplazamiento competitivo de la molécula del disolvente por la olefina.

FIG. 1

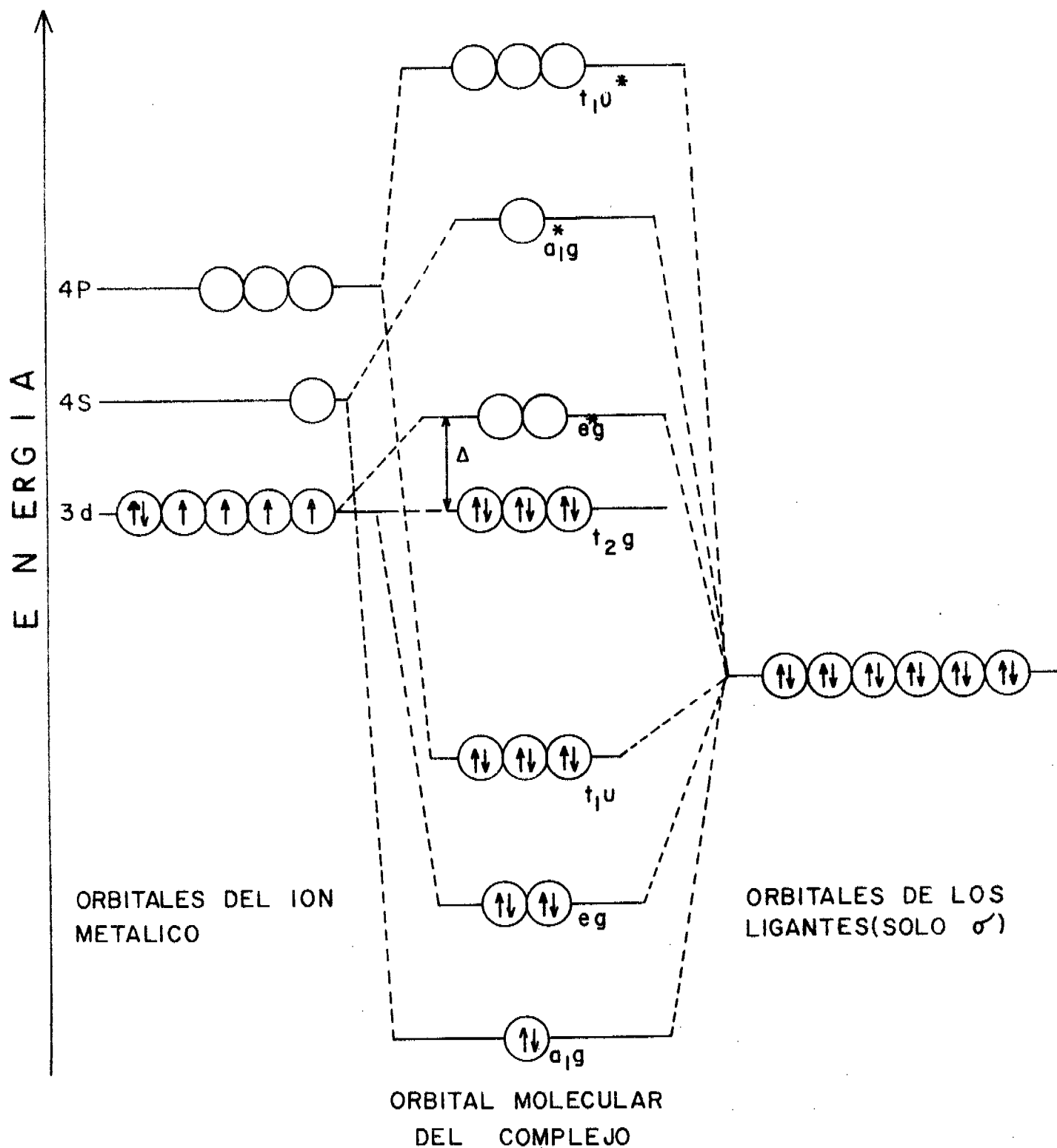
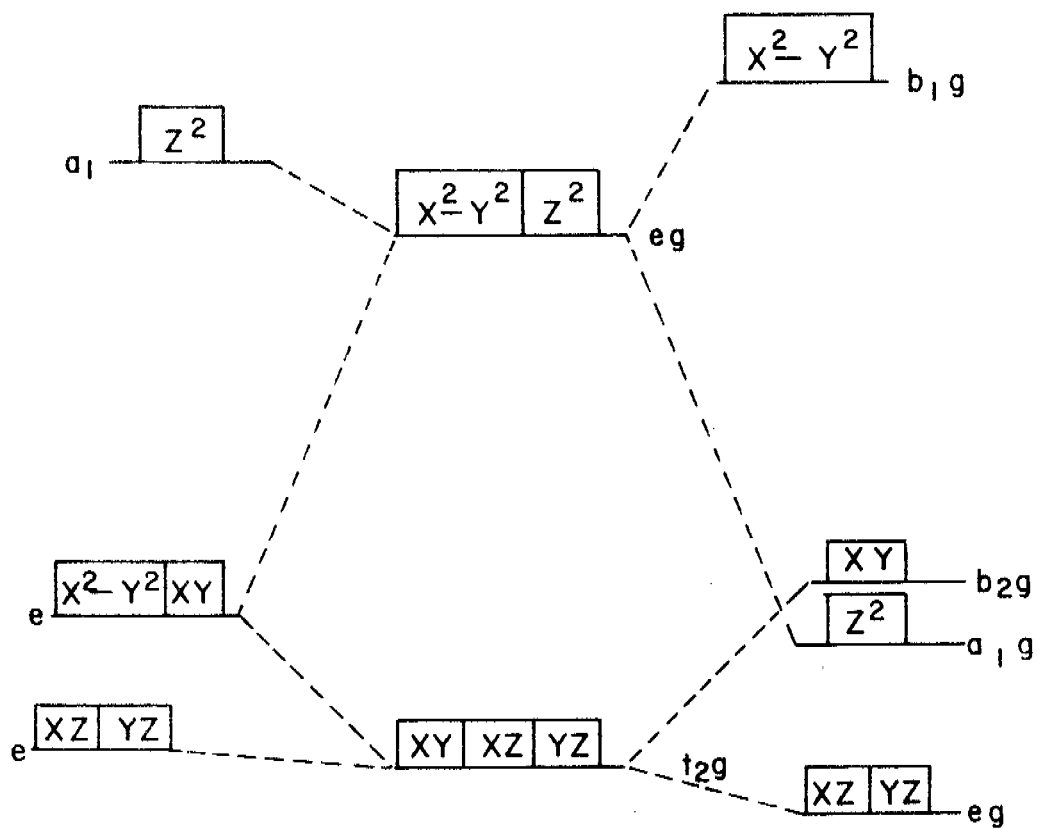


FIG. 2



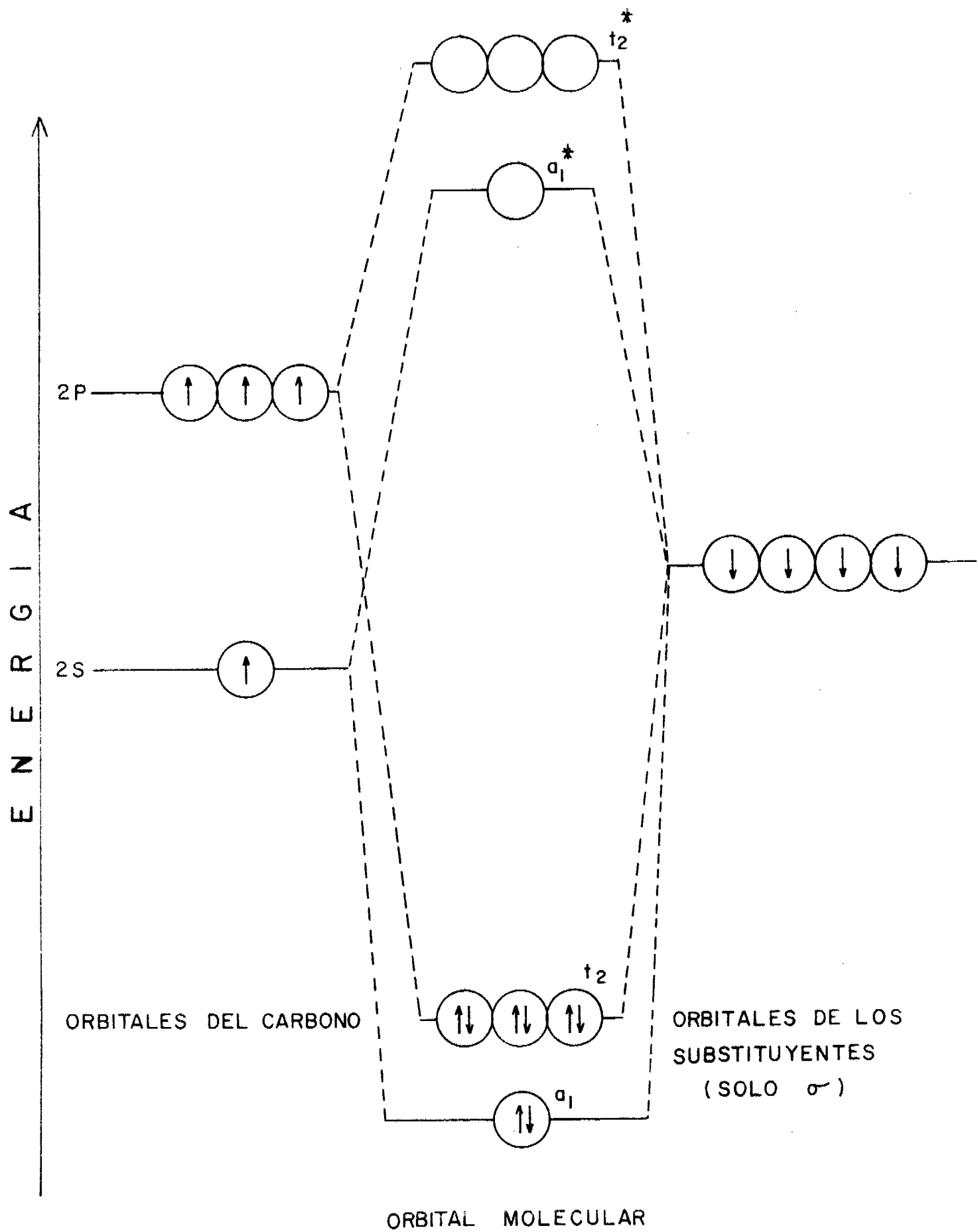
BIPIRAMIDE

TRIGONAL

OCTAHEDRICA

CUADRO PLANO

FIG. 3





Especies	No. de Coordinación.	Reacción Característica	No. de Coordinación.	Ejemplos
Molécula Saturada $R_3C-X$	4	Sustitución	6	$[RhCl_6]^{3-}$
Radical libre $R_3C$	3	Dimerización Abstracción Adición	5	$[Co(CN)_5]^-$
Carbeno $R_2C:$	2	Adición Inserción	4	$[IrI(CO)(PPh_3)_3]$

TABLA 1

FIG. 4

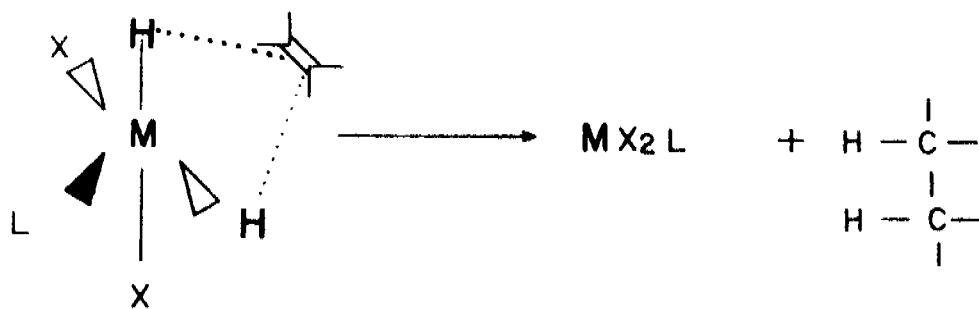
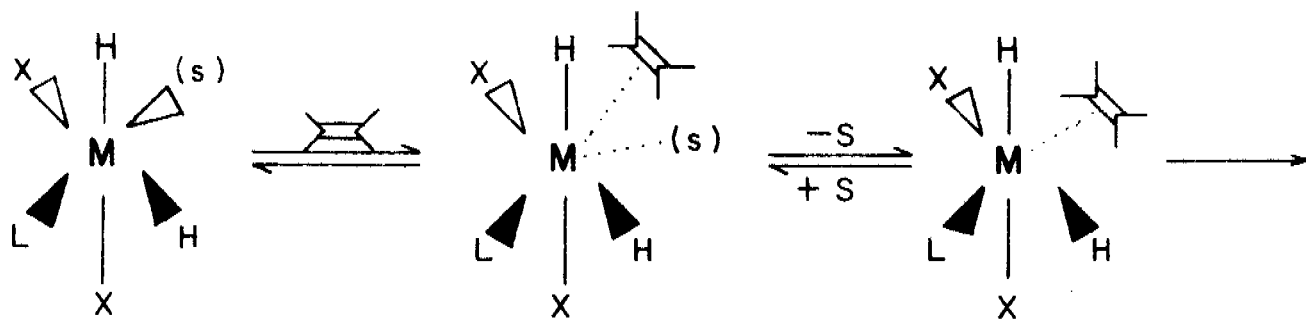
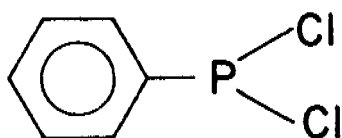
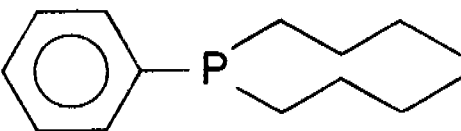
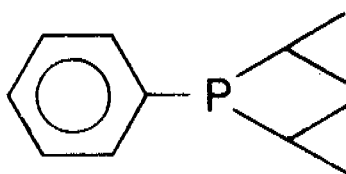
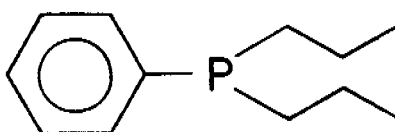
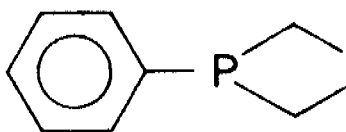
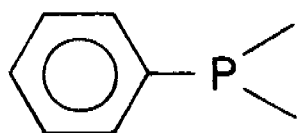


FIG. 5



## DISCUSION

Al efectuar la espectrometría de masas de las fosfinas obtenidas<sup>6</sup> se encontró que el mecanismo de fragmentación de las aril alquil fosfinas no había sido descrito previamente por lo tanto es interesante la discusión detallada de los espectros obtenidos.

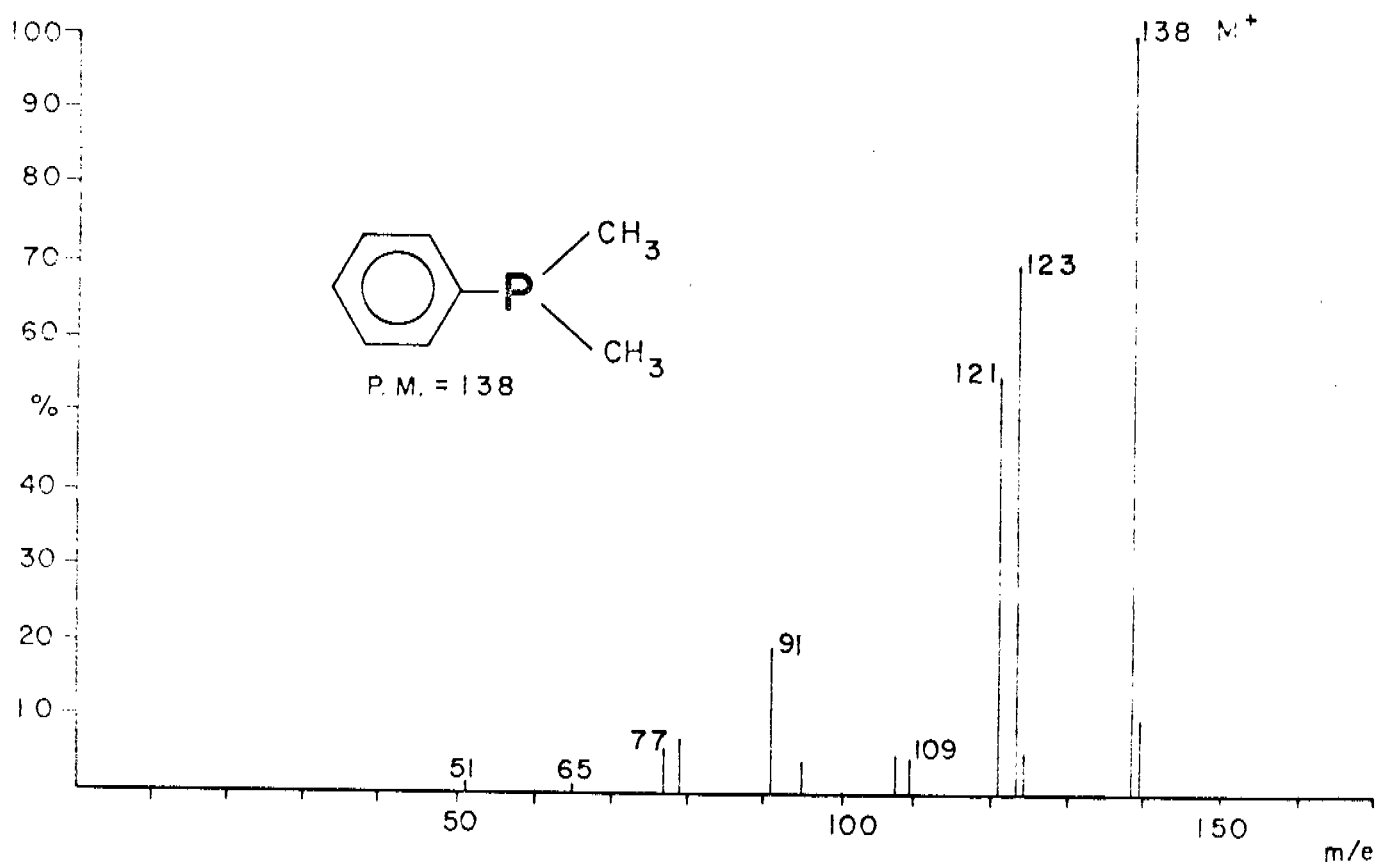
Los resultados indican que el patrón de fragmentación general para esos compuestos esta basado en la pérdida inicial de uno de los sustituyentes alquílicos como un fragmento neutro formado por la transposición de un hidrógeno, todas las fragmentaciones presentadas fueron comprobadas por la presencia de metaestables.

Dimetilfenilfosfina (Fig. 6).

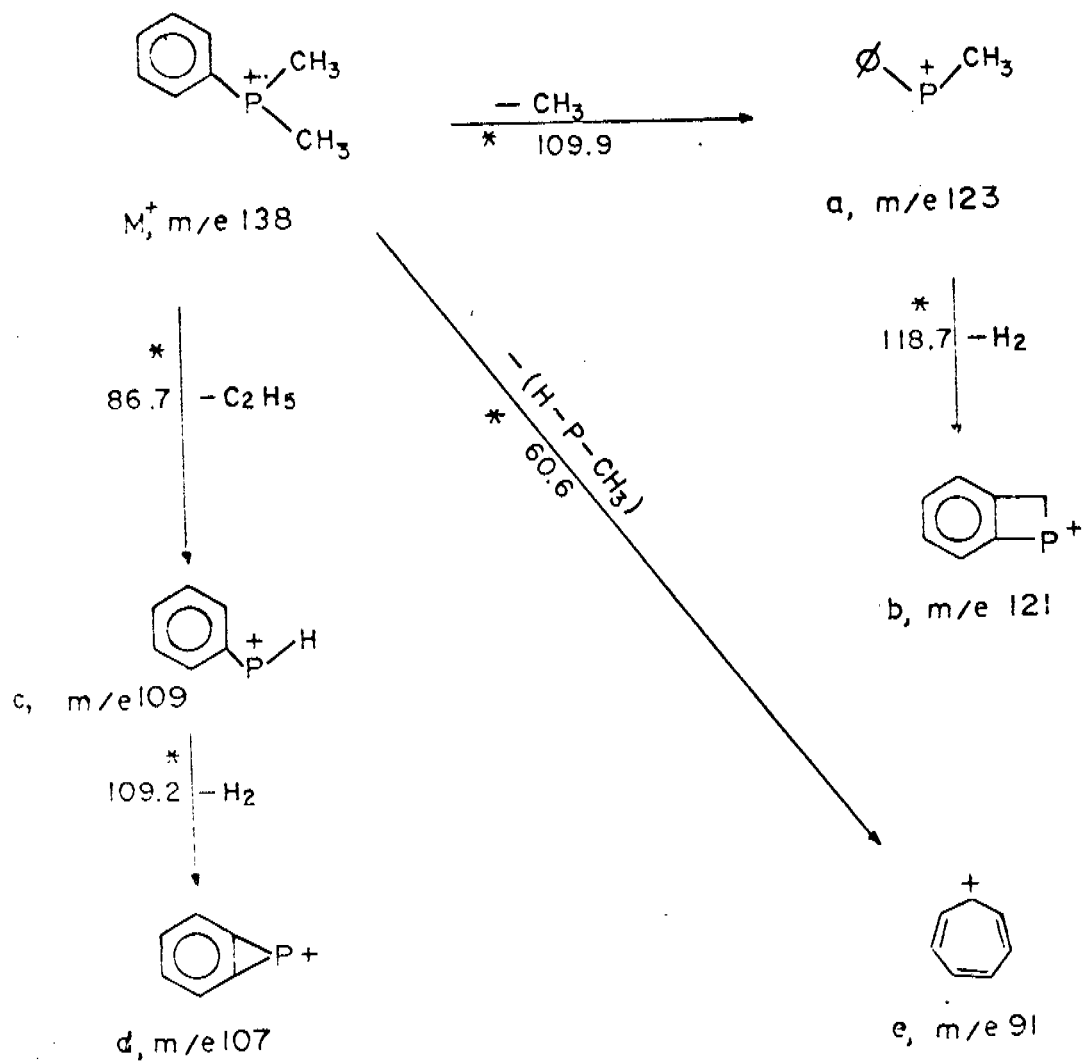
El hecho de que el ion molecular sea el pico base, sugiere que la ionización inicial se efectua predominantemente en el átomo de fósforo y que la fragmentación (esquema 1) no es degradativa, ya que cada fragmento importante se origina a partir del ion molecular; se detecta también la formación de dos nuevos enlaces C-C en el espectro, uno es el fragmento (b) m/e 121 el cual incluye al heteroátomo y el otro es el -

fragmento (e) m/e 91 el cual no incluye al heteroátomo, los mecanismos de fragmentación son sugeridos en el esquema 2.

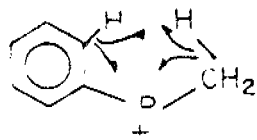
FIG 6



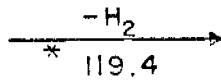
# ESQUEMA I



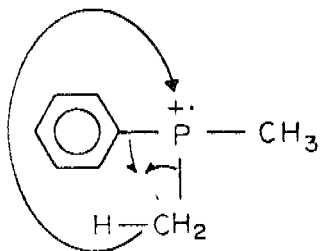
## ESQUEMA 2



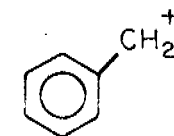
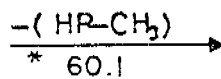
a, m/e 123



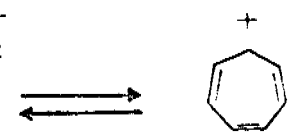
b, m/e 121



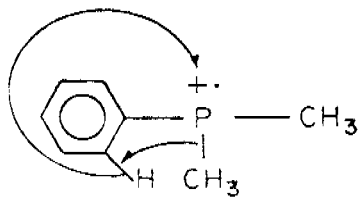
M<sup>+</sup>, m/e 138



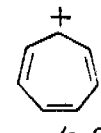
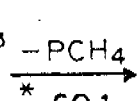
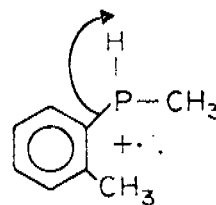
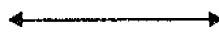
m/e 91



e, m/e 91



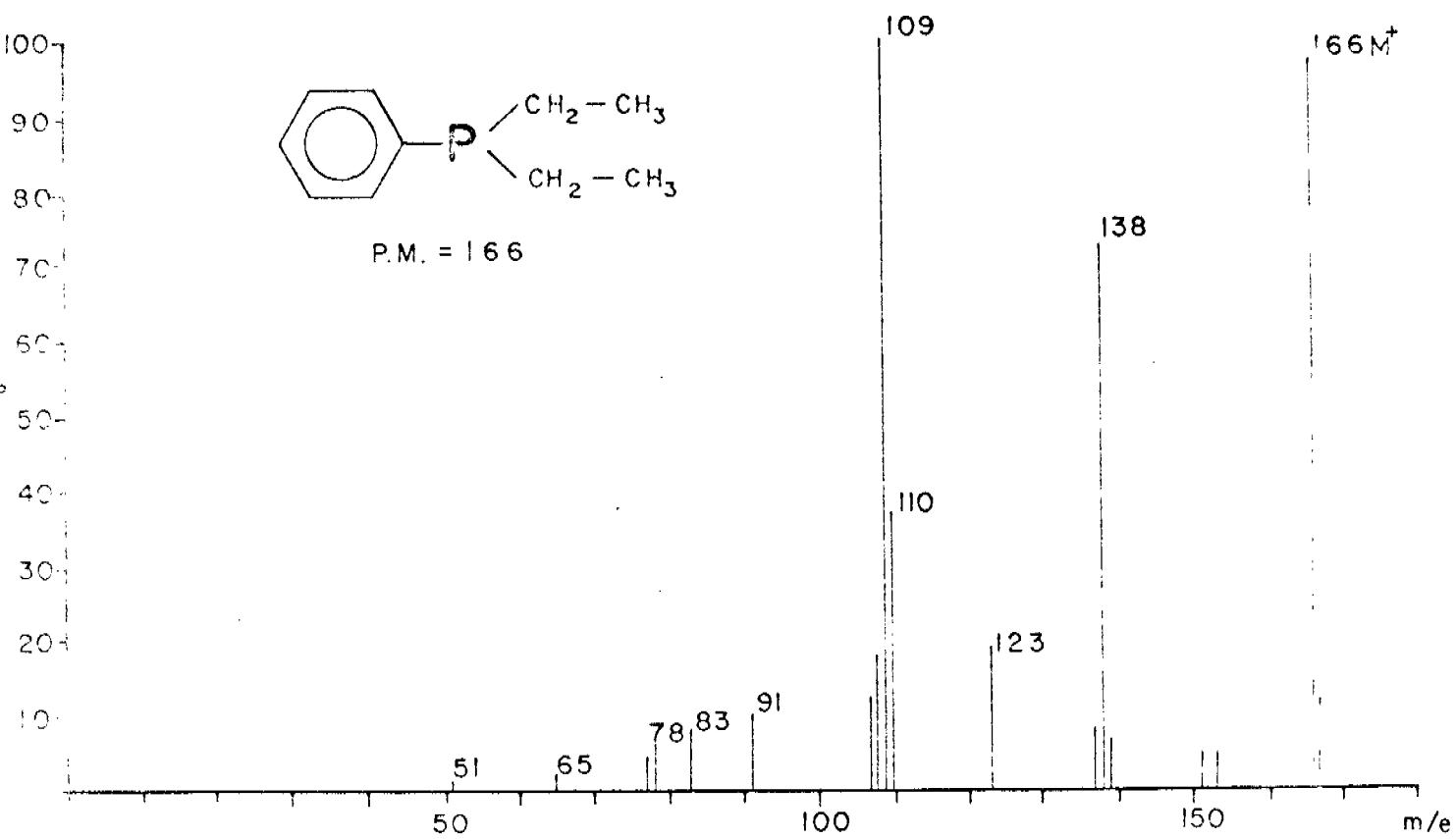
M<sup>+</sup>, m/e 138



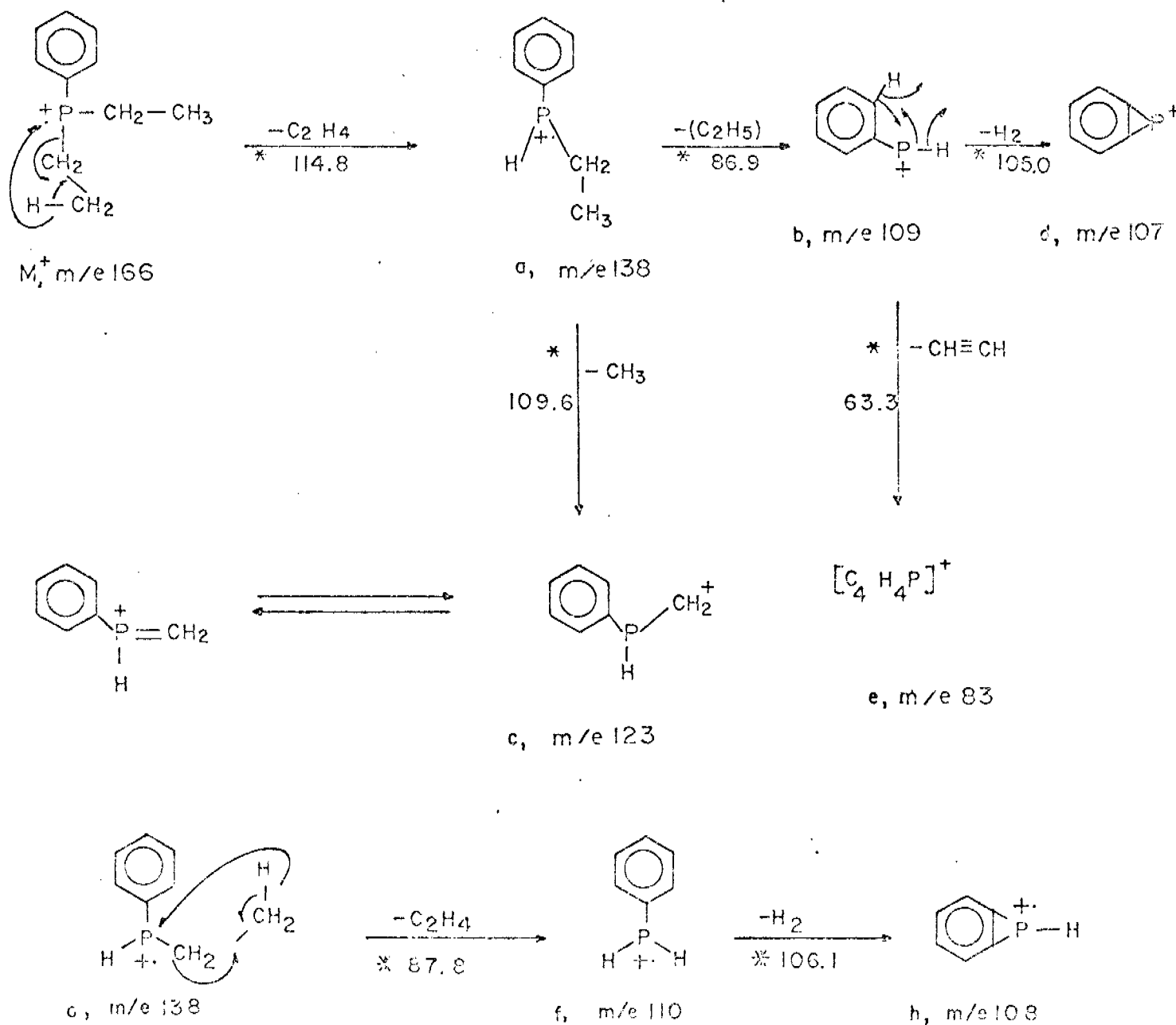
e, m/e 91



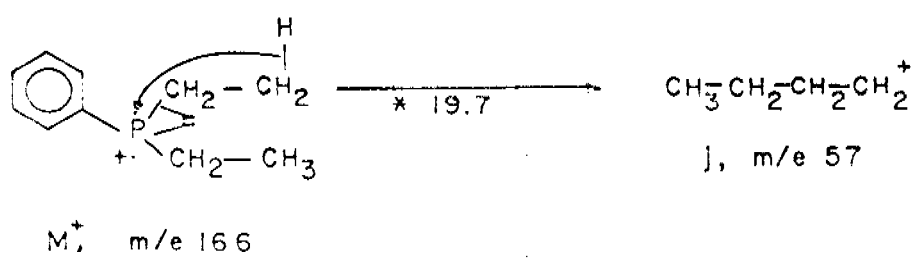
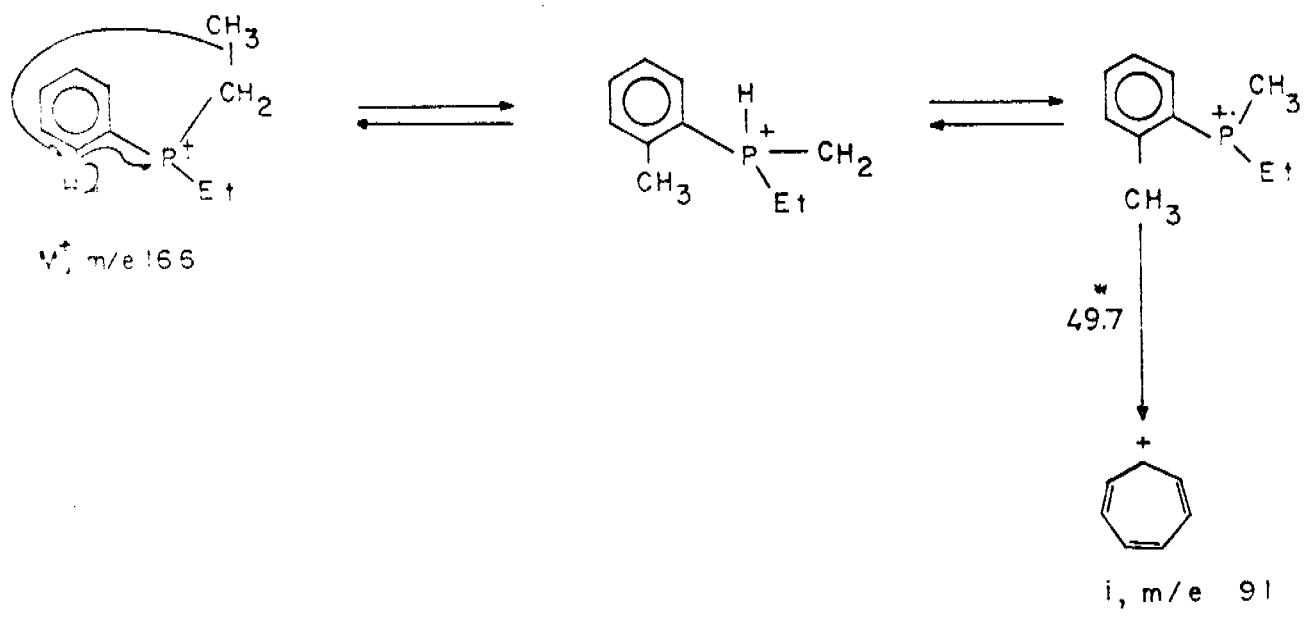
FIG 7



# ESQUEMA 3



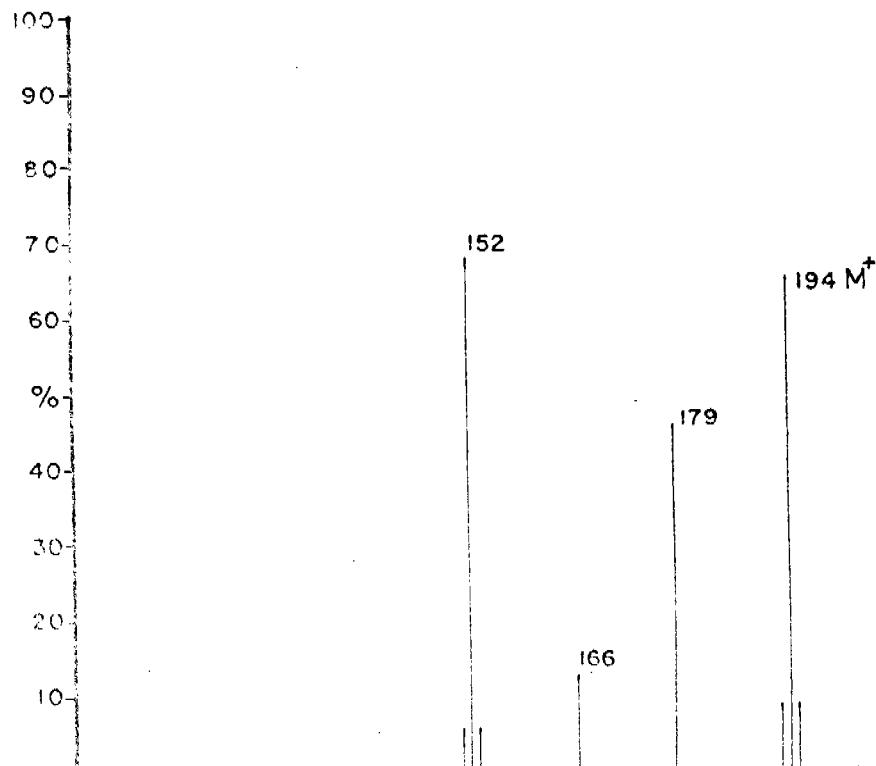
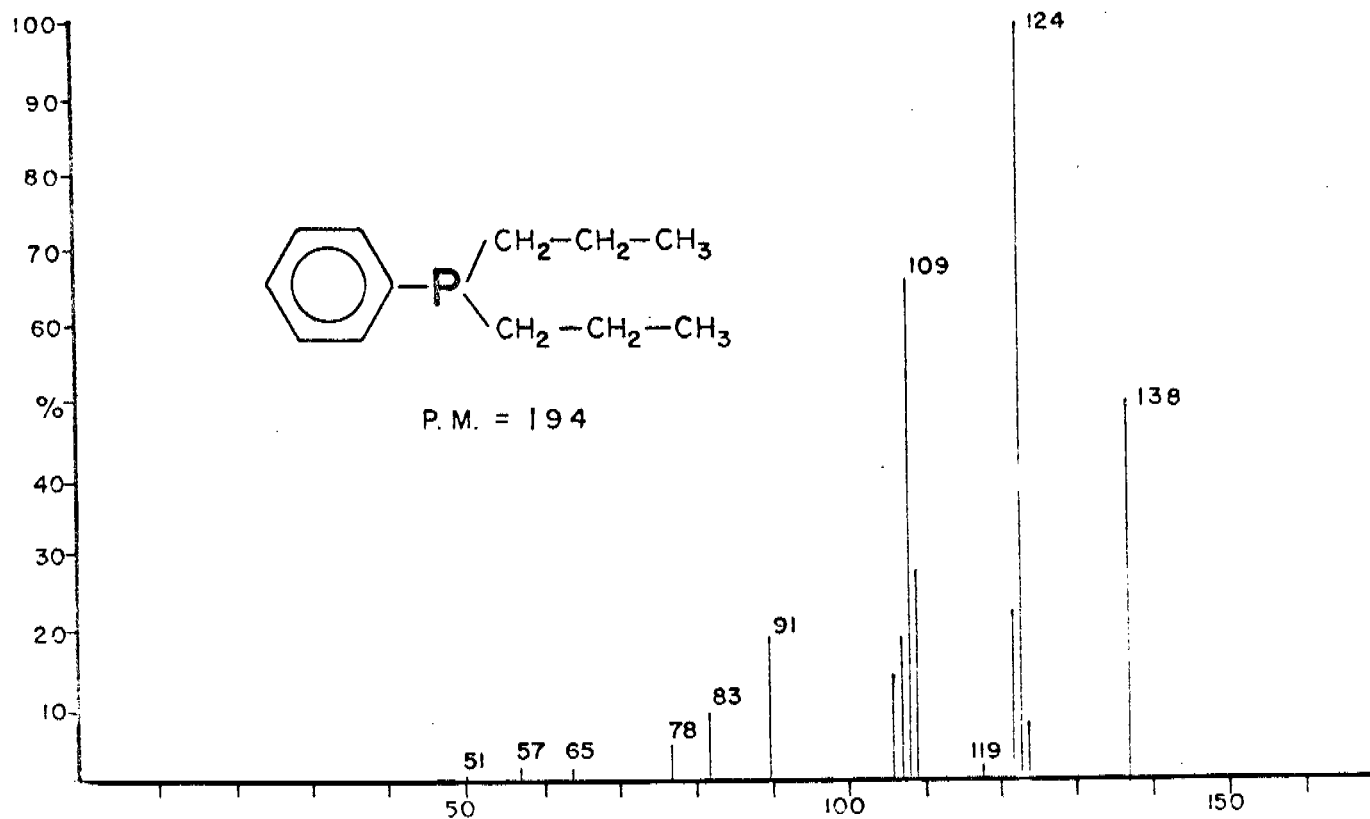
# ESQUEMA 4



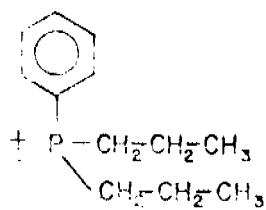
Di n-propilfenilfosfina (Fig. 8) esquema 5.

En este caso los mecanismos de reordenación sugeridos previamente pueden ser útiles para explicar el origen de los picos principales, haciéndose notar que en la fragmentación se encuentra también el ion (h) m/e 91. Para derivados con hidrógenos cercanos al heteroátomo, como aquellos que contienen los grupos i-propilo o t-butilo, es posible prever un incremento en el tamaño de los picos obtenidos a partir de la pérdida de fragmentos neutros; estas sugerencias se confirman al determinar el espectro de la diisopropilfenilfosfina (Fig. 9) pues como se ve en el (esquema 6), los dos fragmentos mayores junto con el pico base se originan a partir de los mecanismos propuestos, en este caso también se observa el fragmento (g) m/e 91.

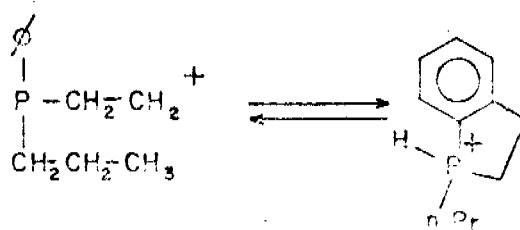
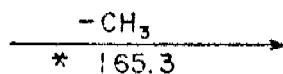
# FIG 8



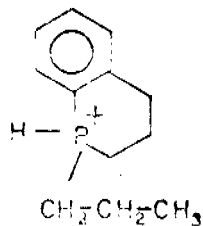
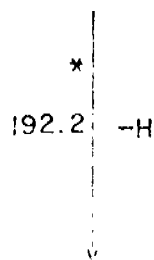
# ESQUEMA 5



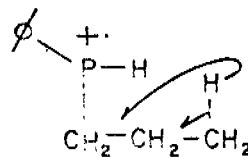
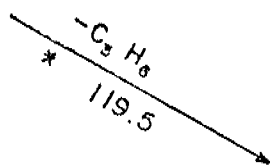
$M^+$  m/e 194



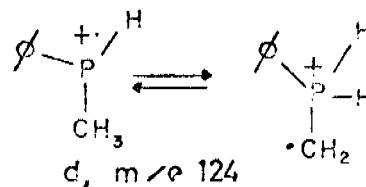
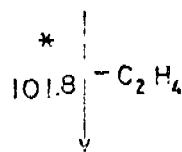
a, m/e 179



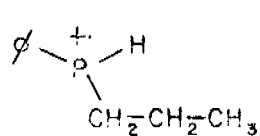
c, m/e 193



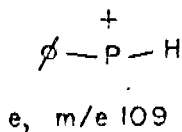
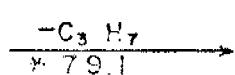
b, m/e 152



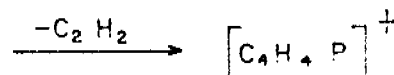
d, m/e 124



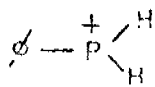
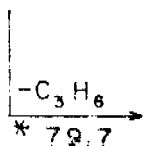
b, m/e 152



e, m/e 109



f, m/e 93



g, m/e 110

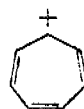
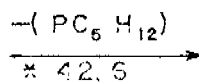
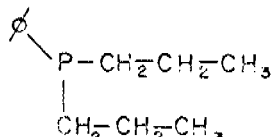
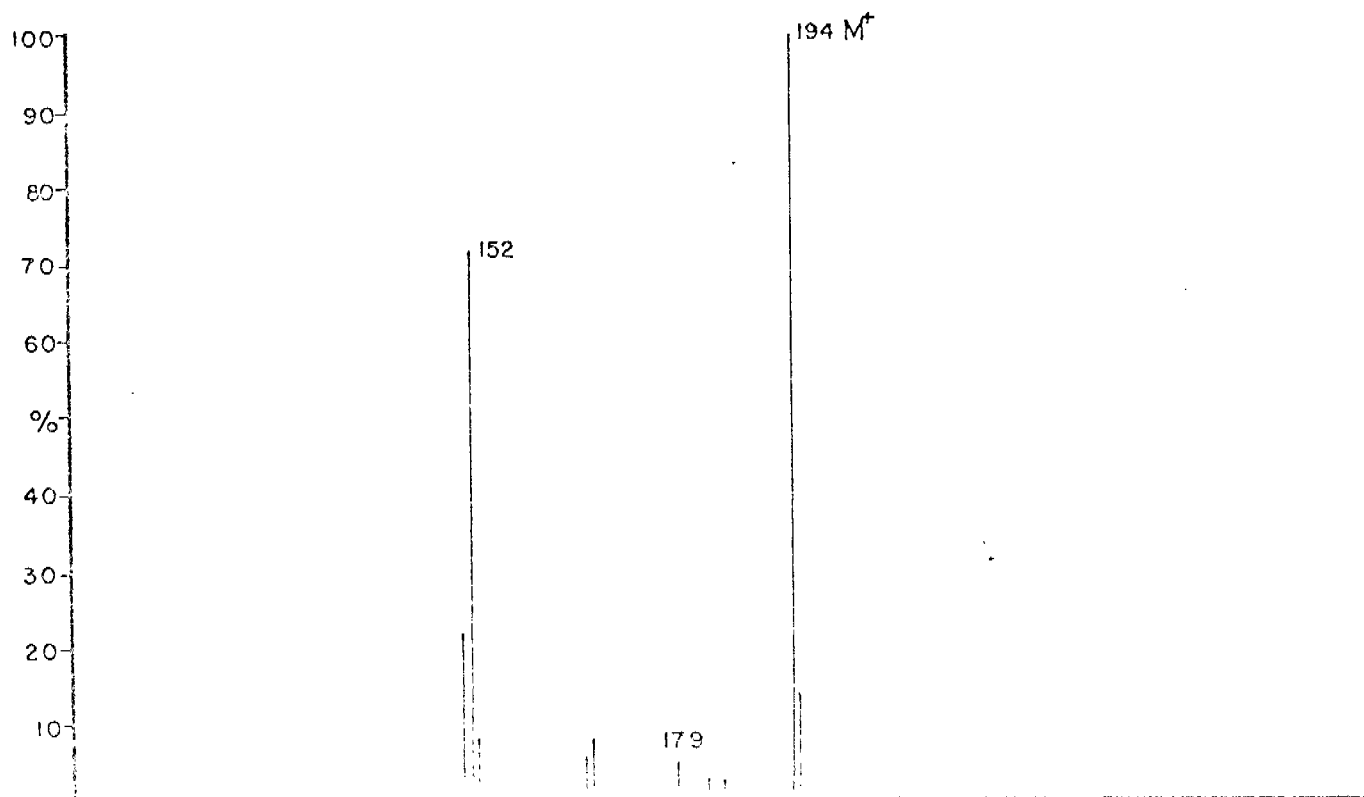
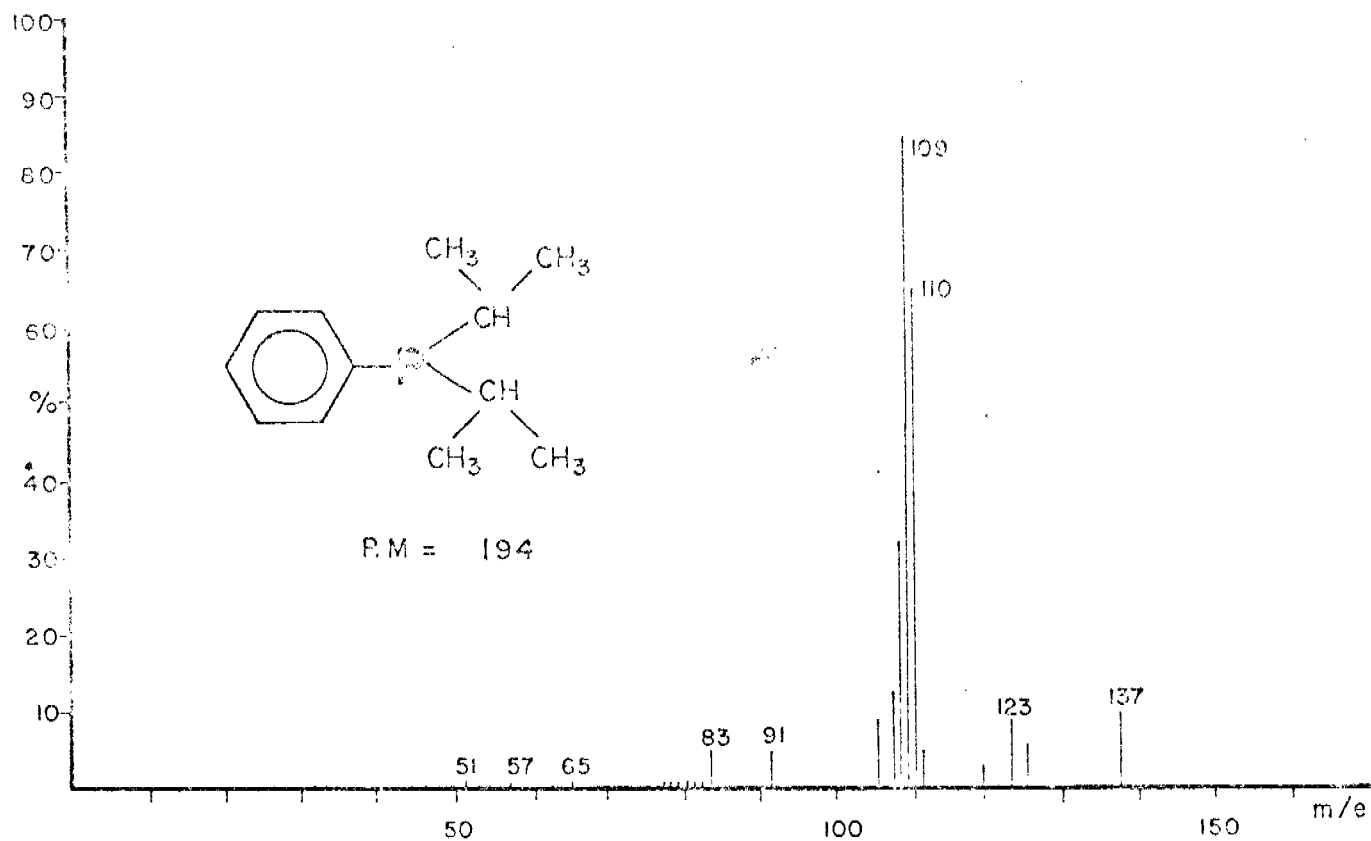
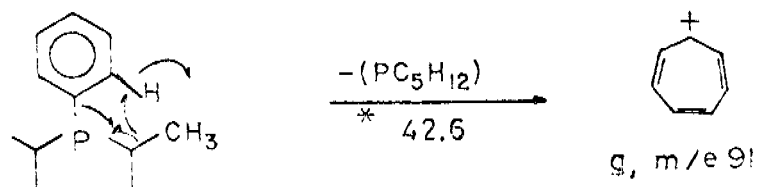
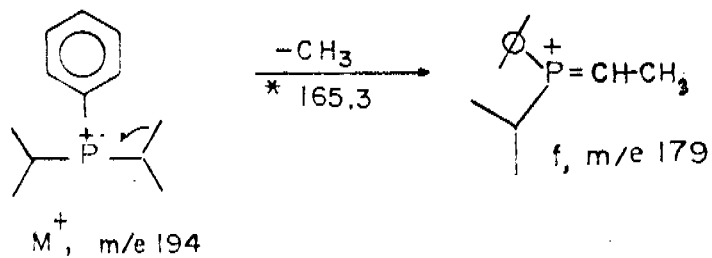
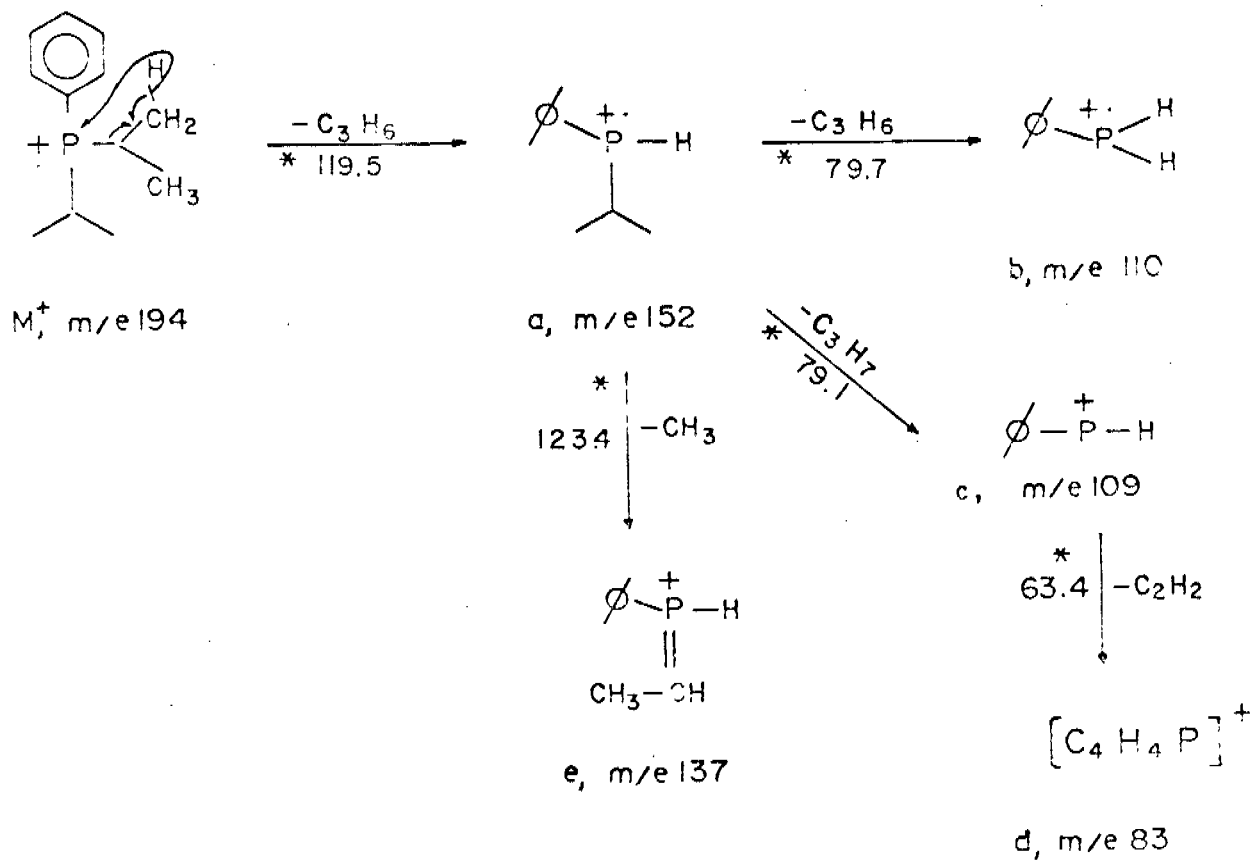


FIG 8



# ESQUEMA 6





Di n-butilfenilfosfina (Fig. 10) esquema 7.

El patron de fragmentación es el mismo que en los - compuestos anteriores excepto por la intensidad del ion mo- lecular, alrededor del 30 %, de acuerdo con el hecho cono- cido de que en series homólogas, a medida que aumenta el - peso molecular disminuye la intensidad del ion molecular - correspondiente<sup>7</sup>.

El espectro de la diclorofenilfosfina también fue - determinado (Fig. 11) y su esquema de fragmentación sugeri- do (esquema 8).

No se observa la transposición de los átomos de clo- ro al grupo fenilo. El patrón general de fragmentación pa- ra las dialquilarilfosfinas se establece en base a la pér- dida inicial de uno de los sustituyentes alquílicos como - fragmento neutro dada la migración de un átomo de hidróge- no y la consiguiente formación de un fragmento conteniendo al heteroátomo, este mecanismo se manifiesta más claramen- te en el caso de sustituyentes alquílicos ramificados y de cadena larga con hidrógenos cercanos al heteroátomo.

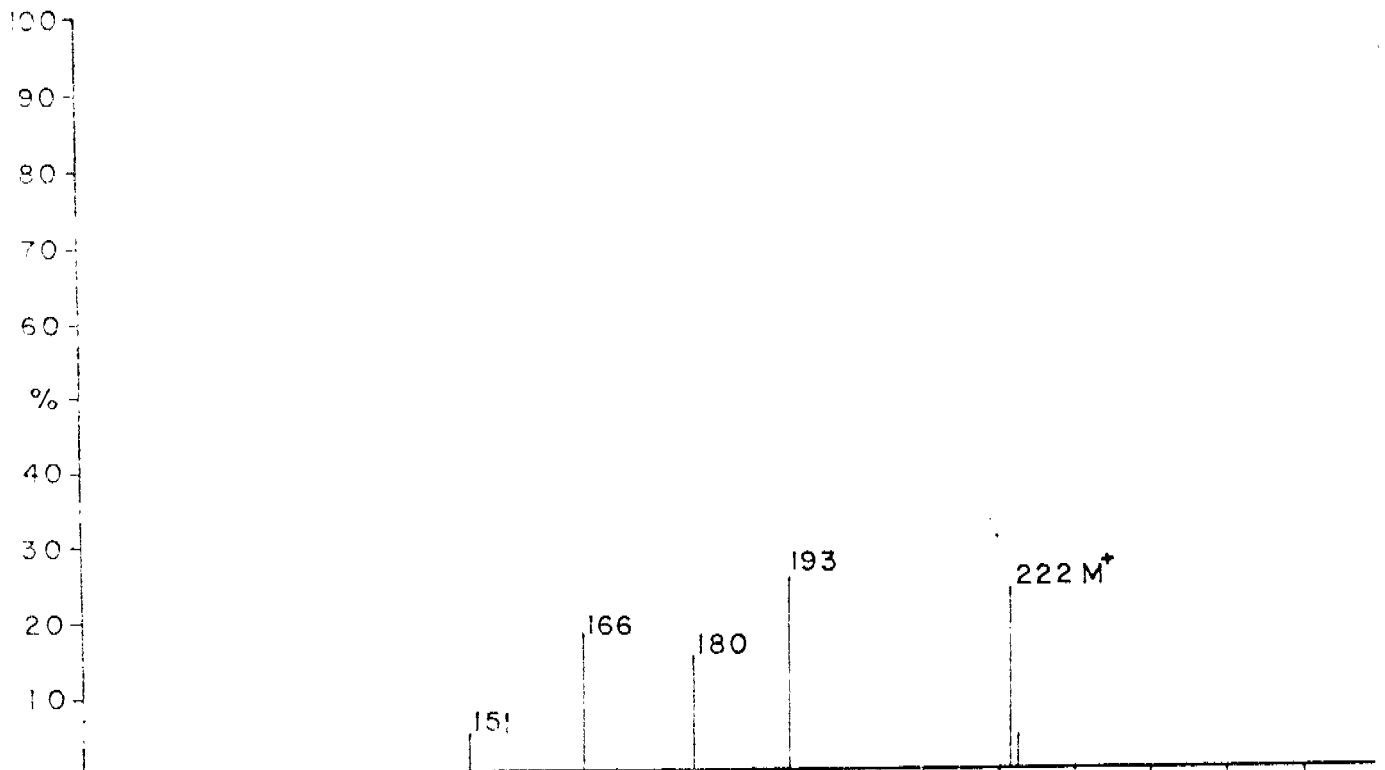
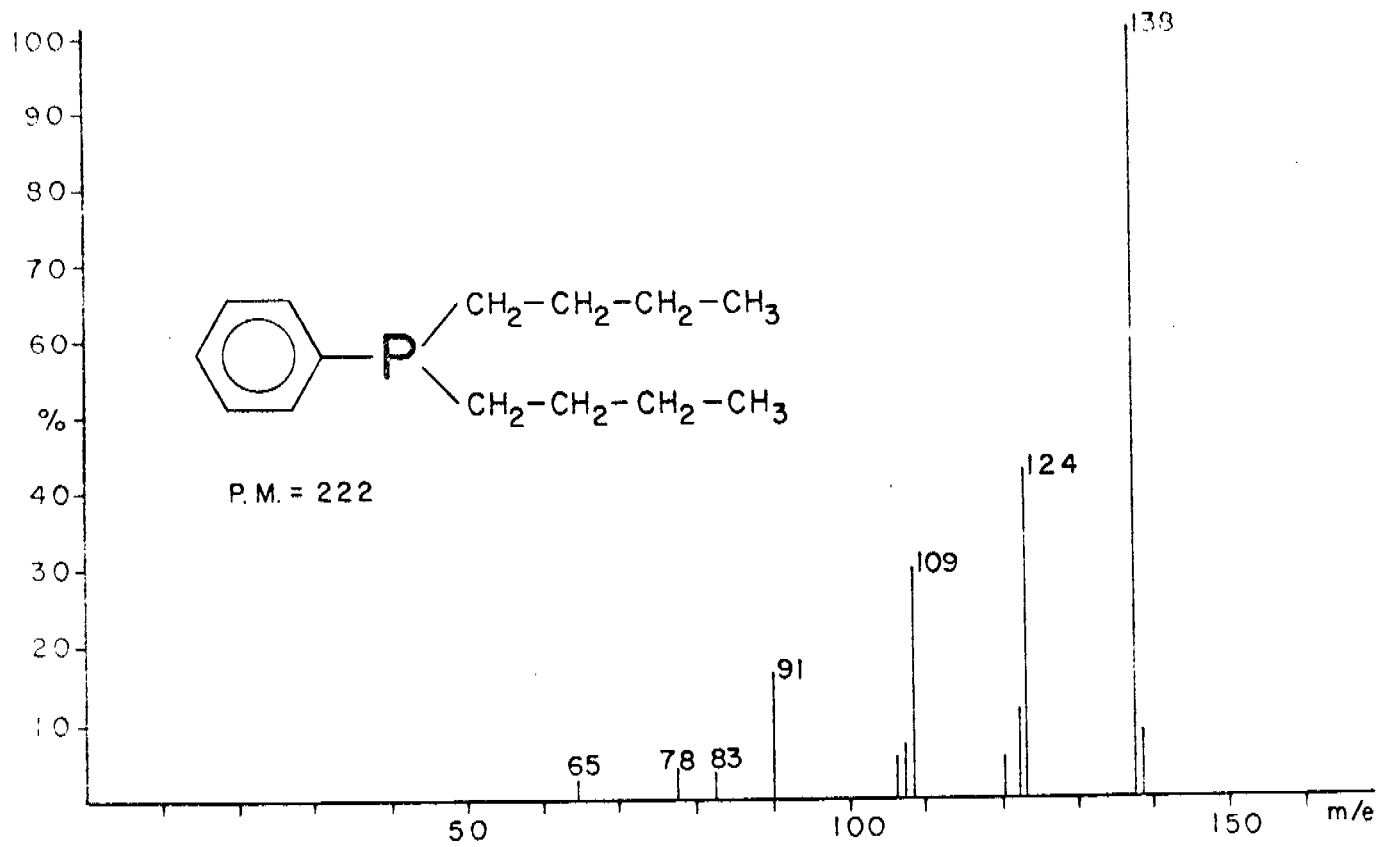
Similarmente a las trialquilfosfinas<sup>8</sup>, también son- observados fragmentos con nuevos enlaces (C-C) de tipo aril

alquil como el fragmento m/e 91 que esta presente en todos los espectros.

Una vez obtenidos e identificados los ligantes anteriormente discutidos, se procedió a la preparación de los complejos de tipo  $MX_2L_2$ , según la reacción general esquematizada en la Fig. 12 donde M = Pd y Pt L = fosfinas y X =Cl, los compuestos resultantes fueron identificados por medio de sus constantes físicas. Con algunos compuestos de este tipo se han intentado reacciones de hidrogenación de 1-octeno a 3 diferentes temperaturas utilizando como disolvente en la reacción una mezcla de metanol-diclorometano y obteniéndose en todos los casos, según revelan los datos espectroscopicos en RMN, el sustrato hidrogenado y una polimerización de acuerdo con la E.M, ya que se obtiene la fragmentación típica de un hidrocarburo de alto peso molecular.

En la tabla 2 se muestran las condiciones de algunos de los experimentos llevados a cabo .

# FIG 10



# ESQUEMA 7

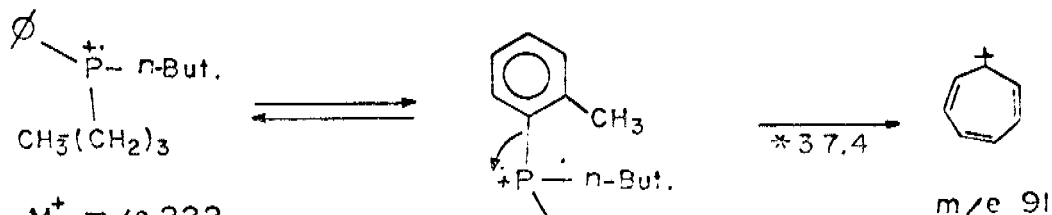
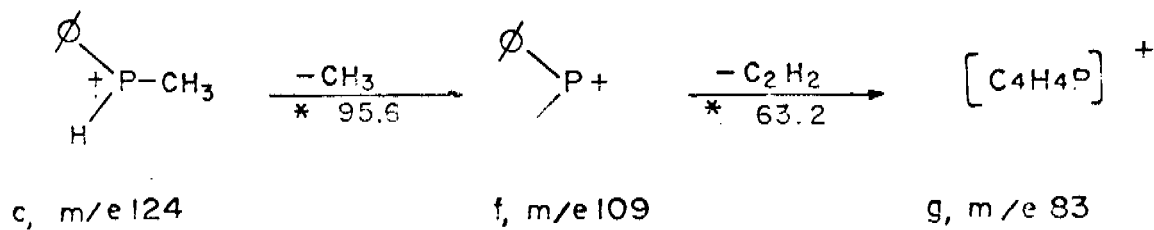
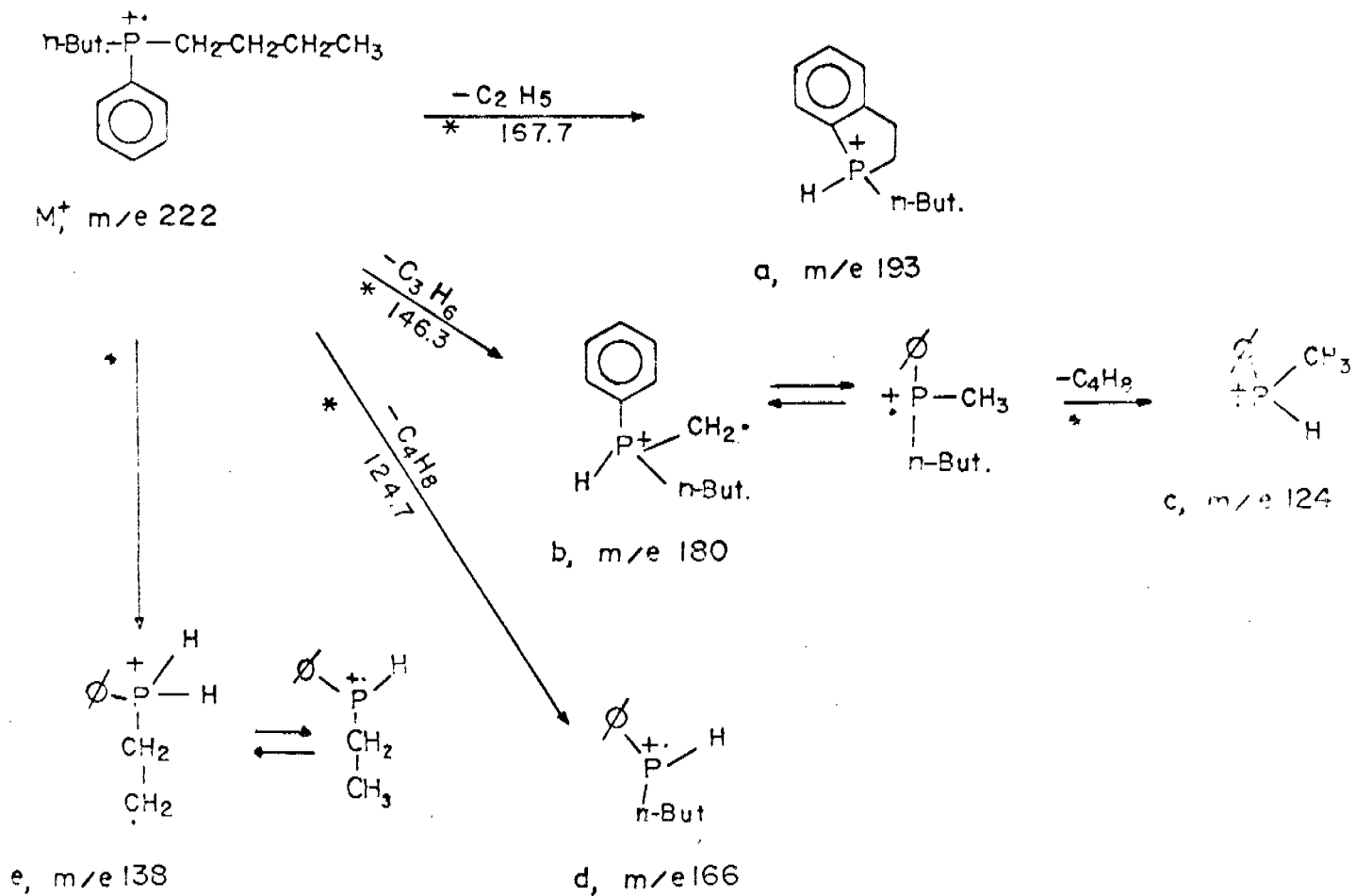
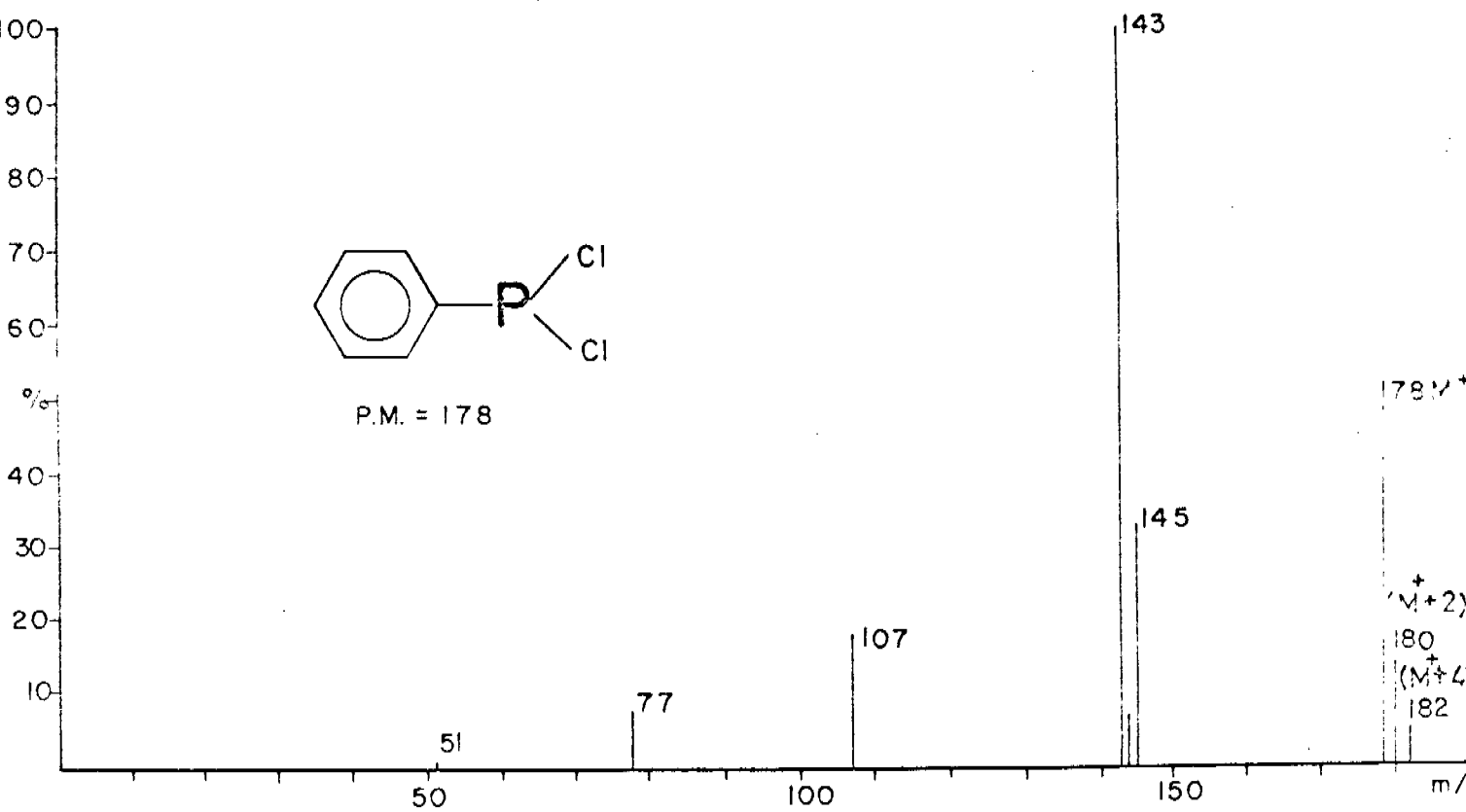


FIG 11



# ESQUEMA 8

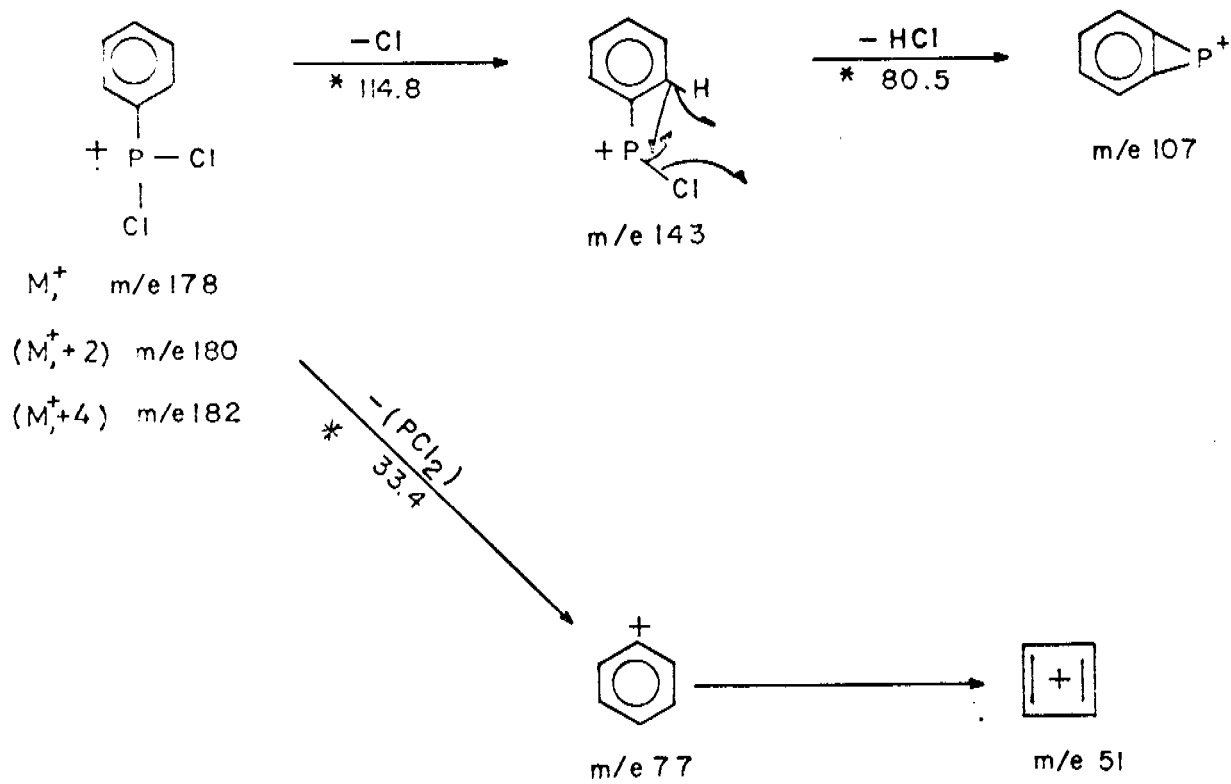
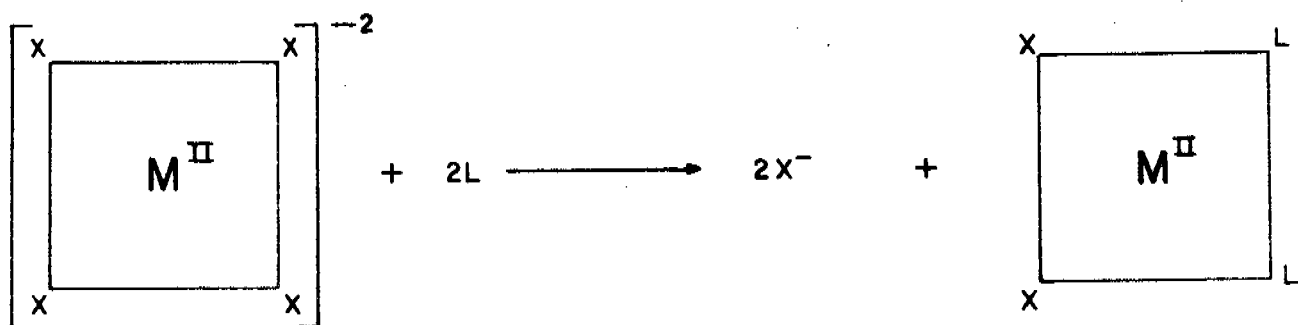


FIG. 12



Reacción	Catalizador	Sustrato	Temperatura (°C)	Presión (Psib)	Tiempo (hrs)	Resultado
Hidrogenación	Pt-H	Octeno-1	125°	1200	4	Polimerización
Hidrogenación	Pt-H	Octeno-1	100	1200	4	Polimerización
Hidrogenación	Pt-H	Octeno-1	55	1200	4	Polimerización
Hidrogenación	Pt-H	Octeno-1	25	1200	4	Polimerización



La Relación molar entre catalizador y sustrato es 1: 5 x 10<sup>3</sup>-



## PARTE EXPERIMENTAL

Todos los puntos de **fusion** fueron determinados en un aparato de Fischer y no están corregidos, los espectros de masas fueron corridos en un espectrómetro de masas Hitachi--Perkin Elmer de doble foco RMU-6D operando con una energía de ionización de 75 EV. y una temperatura en la fuente de --250°C, los espectros de RMN fueron efectuados en un espectro metro varian A-60 en solución de  $\text{CDCl}_3$ , usando tetrametil si lano como referencia interna.

### DICLOROFENILFOSFINA<sup>9</sup>

Una mezcla de 275 g. de benceno anhidro, 400 g. de -- $\text{PCl}_3$  y 60 g.  $\text{AlCl}_3$ , anhidro fue puesta a reflujo durante 50- horas, al cabo de las cuales se eliminó el exceso de benceno por destilación y el residuo fue destilado a su vez a presión reducida, obteniéndose un producto de punto de ebullición --95°C/20 mm Hg.

### DIMENTILFENILFOSFINA.

17 g. de dicloro fenil fosfina en 50 ml. de éter anhi dro fueron puestos en un matraz de 3 bocas bajo atmósfera de nitrógeno haciéndose reaccionar con la cantidad adecuada de-

yoduro de metil magnesio, el cual fué agregado lentamente a la temperatura de fusión del hielo, al término de la reacción la mezcla se destiló a presión reducida, obteniéndose un producto de punto de ebullición 58°C/7mm Hg.

#### DIETILFENILFOSFINA.

Fue preparada de forma similar a la dimetilfenilfosfina, usando el reactivo de Grignard adecuado, en este caso cloruro de etil magnesio obteniéndose un producto de -- punto de ebullición 108-109 °C/20 mm Hg.

#### DI N-PROPILFENILFOSFINA.

Fué preparada de forma similar a las anteriores utilizando como reactivo de Grignard bromuro de n-propil magnesio, obteniéndose un producto de punto de ebullición -- 95°C/3 mm Hg.

#### DIISOPROPILFENILFOSFINA.

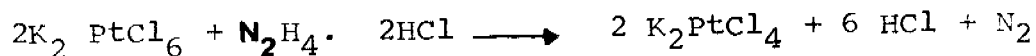
Fué preparada de forma similar a las anteriores, utilizando como reactivo de Grignard cloruro de isopropil magnesio, obteniéndose un producto de punto de ebullición -- 75°C/1 mm Hg.

DI N-BUTILFENILFOSFINA.

Fue preparada de forma similar a las anteriores utilizando como reactivo de Grignard cloruro de n-butil magnesio, obteniendose un producto de punto de ebullición - - - 105°C/2 mm Hg.

TETRACLOROPLATINATO DE POTASIO<sup>10</sup>.

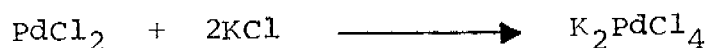
$K_2PtCl_6$ , obtenido a partir de KCl y  $H_2PtCl_6$ , fue suspendido en 12 veces su peso de agua según la relación.



Adicionando la cantidad estequiometrica de  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  en pequeñas porciones, la temperatura se elevó hasta 50°C - durante 10 minutos, el hexacloro platinato de potasio se disuelve con evolución de nitrógeno y la solución se llevó -- hasta ebullición, se filtró y se concentró hasta la cristalización del producto deseado.

TETRACLOROPALADATO DE POTASIO.

Fue obtenido a partir de la relación siguiente:



Por tratamiento de solución acuosa de cloruro de paladio con la cantidad estequiométrica respectiva de cloruro de potasio y la solución resultante, usada como tal.

BISDICLORODIMETILFENILFOSFINA DE PLATINO (II)<sup>11</sup>.

207 mg de tetracloro platinato de potasio (0.5 mmoles) fueron disueltos en 50 ml de agua purgada con nitrógeno, se agregaron 138 mg de dimentilfenilfosfina (1 mmol), se agitó durante 3 horas se extrajo con 50 mml. de cloruro de metileno y se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se concentró la solución para dar un producto cristalino que al recrystalizar de n-heptano dió un PF de 195-200°C con rendimiento de 200 mg.

BISDICLORODIMETILFENILFOSFINA DE PALADIO (II).

163 mg. de tetracloro paladato de potasio fueron disueltos en 10 ml. de agua, se agregó 138 mg. de dimentilfenilfosfina se agitó durante 3 horas, se extrajo con 50 ml. de cloruro de metileno, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se concentró obteniendose un producto cristalino que al recrystalizar de metanol dió cristales de color amarillo de PF 195-200°C con rendimiento 197 mg.

BISDICLORODIETILFENILFOSFINA DE PLATINO (II).

207 mg. de tetracloro platinato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua purgada con nitrógeno, se agregó 166 mg. de dietilfenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando 129 mg. de un producto de PF -- 207-211°C.

BISDICLORODIETILFENILFOSFINA DE PALADIO (II).

163 mg. de tetracloro paladato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua se agregó 166 mg. de dietilfenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de color amarillo de PF 139-140°C con rendimiento de 189 mg.

BISDICLORODI N-PROPILFENILFOSFINA DE PLATINO (II).

206 mg. de tetracloro platinato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua, se agregó 194 mg. de di n-propilfenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 205-208°C con rendimiento de 178 mg.

BISDICLORODI N-PROPILFENILFOSFINA DE PALADIO (II).

163 mg. de tetracloro paladato de potasio fueron di

sueltos en 50 ml. de agua, se agregó 194 mg. de di n-propilfenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 114-116°C con rendimiento de 158 mg.

BISDICLORODIIPROPILFENILFOSFINA DE PLATINO (II).

207 mg. de tetracloro platinato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua, se agregó 194 mg. de diipropilfenilfosfina, y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 285-287°C con rendimiento con 172 mg.

BISDICLORODIIPROPILFENILFOSFINA DE PALADIO (II).

163 mg. de tetracloro paladato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua, se agregó 194 mg. de diipropilfenilfosfina y la mezcla resultante fué tratada en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 277-278°C con rendimiento de 200 mg.

BISDICLORODINBUTILFENILFOSFINA DE PLATINO (II).

207 mg de tetracloro platinato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua, se agregó 222 mg. de dinbutilfenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 138-140°C con 52 mg. de --

rendimiento.

BISDICLORODINBUTILFENILFOSFINA DE PALADIO (II).

163 mg. de tetracloro paladato de potasio fueron disueltos en 50 ml. de agua, se agregó 222 mg. de di n-butyl fenilfosfina y se trató en forma similar a las anteriores dando un producto de PF 71-73°C con 128 mg. de rendimiento.

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

1.- Los espectros de masas de las fosfinas obtenidas para su utilización como ligantes no han sido reportados anteriormente por lo que se propone el patrón de fragmentación de las mismas en base a la existencia de los correspondientes picos metaestables.

2.- Los experimentos de hidrogenación llevados a cabo a varias temperaturas en sustratos tales como 1-octeno muestran la polimerización del mismo, como información preliminar.

3.- Los resultados obtenidos sugieren la continuación de la investigación a modo de correlacionar los datos estructurales con las actividades catalíticas. Por otro lado, parece conveniente aumentar el número de complejos, -- utilizando otros elementos como Iridio, Rodio, Osmio y Rutenio.



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

- 1.- J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson,  
J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711.
- 2.- Robert E. Renehart  
J. Am. Chem. Soc. 83, 4864, (1961).
- 3.- Homogeneous Catalysis. Advances in Chemistry -  
Series 70 American Chemical Society (1968) p.  
1.
- 4.- J.F. Lyons, E. Rennick, J.L. Bormeister Ind. -  
and. Eng. Chem. Product Research and D. 9, 2,-  
(1970);
- 5.- M.L.H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson  
J. Chem. Soc. 9, 989, (196).
- 6.- C. Alvarez, A. Cabrera, E. Cortés, J. Gómez La  
ra, en prensa.
- 7.- J.H. Beynon, "Mass Spectrometry and its Appli-  
cation to Organic Compounds", Elsevier Publi-  
shing. Co., N. York, 1960, pp. 163-165.
- 8.- R.G. Gillis y G. J. Long. Org. Mass Spectrom,-  
2, 1315 (1969).
- 9.- G. Mann F. J. Chaplin,  
J. Chem. Soc., (1937) 527.
- 10.- Brauer Hand Book of Preparative Inorganic Che-  
mistry, Academic Press. New York. London (1965)  
pp. 1570, 1384.
- 11.- S.O. Green R.L. Keiter  
Inorg. Chim. Acta. 4 (1), 56 (1970).