

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Făgădar-Cosma Eugenia-Lenuța

Contribuții la chimia și aplicațiile fosfinelor

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific

Prof. dr. ing. Ioan Rădoi

TIMIȘOARA
1997

619.484
352 C

Parinților și fiului meu

C U P R I N S

INTRODUCERE (1)

STUDIUL DE LITERATURA

*Cap. 1. OBTINERE, PROPRIETATI SI APLICATII ALE FOSFINELOR IN
CHIMIA ORGANICA (7)*

1.1. Prepararea fosfinelor terțiare (9)

1.1.1. Obținerea fosfinelor terțiare prin metoda Grignard (9)

1.1.2. Sinteza fosfinelor terțiare utilizând compuși organici ai metalelor alcaline (10)

1.1.3. Obținerea fosfinelor terțiare prin reacția Würtz (10)

1.1.4. Sinteze de fosfine terțiare din derivați benzenici metoxi-substituiți și tricolorura de fosfor (11)

1.1.5. Sinteza fosfinelor terțiare din fosfor și halogenuri de alchil (12)

1.1.6. Sinteze de fosfine terțiare cu reactivi trialchilaluminii și tetraalchilplumb(12)

1.1.7. Obținerea fosfinelor terțiare din fosfuri alcaline și halogenuri de alchil (13)

1.1.8. Sinteza fosfinelor terțiare prin reducerea oxizilor și sulfurilor fosfinelor terțiare (14)

1.1.9. Sinteze de fosfine terțiare din saruri de fosfoniu (14)

1.1.9.1. Descompunerea termică a sarurilor de fosfoniu (14)

1.1.9.2. Reacția de eliminare cu hidroxizi alcalini (14)

1.1.9.3. Reducerea cu hidrura de litiu și aluminiu, LiAlH_4 (15)

1.1.9.4. Reducerea cu sodiu metalic (15)

1.1.9.5. Reducerea electrolitică a sarurilor de fosfoniu (15)

1.1.10. Sinteze de fosfine terțiare din PH_3 și PRH_2 (16)

1.2. Proprietăți și aplicații ale fosfinelor (16)

1.2.1. Proprietăți generale ale fosfinelor (16)

- 1.2.1.1. Bazicitatea fosfinelor (16)
- 1.2.1.2. Nucleofilicitatea fosfinelor (18)
- 1.2.2. Fosfinele ca agenți reducători (21)
- 1.2.3. Adiția la duble legături polarizabile (22)
- 1.2.4. Reacții de substituție (23)
- 1.2.5. Formarea combinațiilor complexe (26)
- 1.2.6. Reacția Wittig (27)
 - 1.2.6.1. Structura și proprietățile ilidelor (28)
 - 1.2.6.2. Prepararea alchilidenfosforanilor (30)
 - 1.2.6.2.1. Prepararea alchilidenfosforanilor pornind de la saruri de fosfoniu (30)
 - 1.2.6.2.2. Obținerea alchilidenfosforanilor pornind de la fosfine terțiare (33)
 - 1.2.6.2.3. Prepararea alchilidenfosforanilor de înaltă stabilitate pornind de la dihalogenfosforani (34)
 - 1.2.6.2.4. Sinteze de fosforilide din saruri de bisfosfoniu (34)
 - 1.2.6.3. Mecanismul și stereochimia reacției Wittig (35)
- 1.3. Noțiuni de electrochimia compușilor organofosforici (39)
 - 1.3.1. Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei (40)
 - 1.3.2. Obținerea fosfinelor prin reducerea electrochimică a sarurilor de fosfoniu (44)
 - 1.3.3. Reducerea electrochimică a arilfosfinelor (47)

PARTEA EXPERIMENTALA

Cap. 2. CLOROFOSFINE ALIFATICE SI AROMATICE (50)

- 2.1. Sinteza diclorofosfinelor (51)
 - 2.1.1. Sinteza diclorofosfinelor aromatice prin modifiacție Michaelis a reacției Friedel-Crafts (51)
 - 2.1.1.1. Sinteza fenildiclorofosfinei (54)
 - 2.1.1.2. Sintezele tolildiclorofosfinei, p-etil-fenildiclorofosfinei, p-izopropil-fenildiclorofosfinei și p-clor-fenildiclorofosfinei (55)
 - 2.1.2. Sinteza diclorofosfinelor alifatică prin metoda Grignard (58)
 - 2.1.2.1. Sinteza t-butildiclorofosfinei (59)
 - 2.1.2.1.1. Prepararea reactivului Grignard (59)
 - 2.1.2.1.2. Prepararea t-butildiclorofosfinei (59)

2.2. Sinteza monoclorofosfinelor (61)

2.2.1. Sinteza difenilclorofosfini și a di(p-clor-fenil)clorofosfini (61)

2.2.2. Sinteza di(t-butil)clorofosfini (63)

2.2.2.1. Prepararea reactivului Grignard (63)

2.2.2.2. Prepararea di(terț-butil)clorofosfini (63)

Cap.3. SINTEZA ACIZILOR FOSFINICI SI A ESTERILOR ALCHILICI AI ACIZILOR FOSFINICI (66)

3.1. Sinteza acizilor fosfinici (66)

3.1.1. Modul de lucru și rezultatele obținute la sinteza acizilor fosfinici (67)

3.1.2. Determinarea constantelor de aciditate ale acizilor fosfinici pe cale conductometrică (70)

3.1.2.1. Principiul metodei (70)

3.1.2.2. Determinarea practică a constantei de aciditate (71)

3.1.3. Aplicabilitatea ecuației Hammett la acizii arilfosfinici (74)

3.2. Sinteza esterilor alchilici ai acizilor fosfinici (77)

Cap.4. SINTEZE DE FOSFINE TERTIARE SIMETRICE SI MIXTE (85)

4.1. Sinteza fosfinelor terțiare prin reacția dintre compuși organolitici și diclorofosfine (85)

4.1.1. Sinteza trifenilfosfini (86)

4.1.2. Sinteza t-butildifenilfosfini (87)

4.1.2.1. Prepararea fenilioniului (87)

4.1.2.2. Prepararea t-butildifenilfosfini (88)

4.1.3. Sinteza tri(n-butil)fosfini (88)

4.1.3.1. Sinteza n-butilioniului (89)

4.1.3.2. Prepararea tri(n-butil)fosfini (89)

4.1.4. Sinteza di(n-butil)(p-izopropil-fenil)fosfini (89)

4.1.5. Sinteza difenil(p-etil-fenil)fosfini (90)

4.1.6. Sinteza difenil(p-izopropil-fenil)fosfini (91)

4.1.7. Rezultate obținute (91)

4.1.8. Sinteza 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfini (94)

4.2. Sinteza fosfinelor mixte conținând substituenți chirali (96)

4.2.1. Sinteza dimentoxi(p-etil-fenil)fosfini (97)

4.2.2. Sinteza bis(2-metil-1-piperidil)(p-etil-fenil)fosfini (97)

4.2.3. Sinteza dimentoxi-p-tolilfosfini (98)

- 4.2.4. Caracterizarea produşilor de reacţie (99)
- 4.3. Sinteze de fosfine terţiare funcţionalizate (100)
 - 4.3.1. Sinteza di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfinci (101)
 - 4.3.2. Sinteza trifenilfosfinci m-monosulfonate (102)
 - 4.3.3. Caracterizarea produşilor nou sintetizaţi (104)

Cap.5. SINTEZE DE 1,3,2-DIOXAFOSFOLANI AI FOSFORULUI TRIVALENT SI PENTAVALENT (106)

- 5.1. Sinteze de 1,3,2-dioxafosfolani -2-monosubstituiţi (1,3,2- λ^3 -dioxafosfolani) (106)
 - 5.1.1. Influenţa concentraţiei reactanţilor (107)
 - 5.1.2. Procedul general de obţinere în laborator a 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolanilor (109)
- 5.2. Sinteze de 1,3,2-dioxafosfolani -2 trisubstituiţi (1,3,2- λ^5 -dioxafosfolani) (112)
 - 5.2.1. Stabilirea condiţiilor optime de lucru (113)
 - 5.2.2. Procedul general aplicat în laborator pentru reacţia de transfosforanilare (115)

Cap.6. SINTEZE ALE [(ALCOXICARBONIL)METIL], BIS[(ALCOXICARBONIL)METIL]FOSFINOXIZILOR SI ALE SARURILOR DE FOSFONIU CORESPUNZATOARE, PRIN REACTIE REFORMATSKY (118)

- 6.1. Procedul general de obţinere a bis[(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizilor (121)
- 6.2. Rezultatele sitezelor de laborator. Caracterizarea produşilor obţinuţi (122)

Cap.7. COMPORTAREA ELECTROCHIMICA A FOSFINELOR (126)

- 7.1. Oxidarea electrochimica a trifenilfosfinci (126)
 - 7.1.1. Studiul reacţiilor de electrod (126)
 - 7.1.1.1. Utilizarea sistemului acetnitril - perclorat de sodiu (128)
 - 7.1.1.2. Utilizarea sistemului acetnitril - tetrafluoroborat de sodiu (129)
 - 7.1.1.3. Utilizarea sistemului acetnitril - azotat de argint (130)
 - 7.1.1.4. Studii de voltametric ciclica (133)

7.1.1.5. Studii de coulometric potențiostatică (138)

7.1.1.6. Studiul influenței agenților nucleofili prezenți în mediul de reacție (142)

2.2. Sinteze de saruri cuaternare de fosfoniu prin oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei (146)

7.2.1. Modul general de lucru (146)

7.2.2. Condiții de lucru și rezultate obținute (148)

Cap.8. IDENTIFICAREA SI CARACTERIZAREA COMPUSILOR ORGANICI AI FOSFORULUI SINTETIZATI IN LABORATOR (152)

8.1. Spectrometria de absorbție vibrațională (spectrometria de infraroșu) aplicată la stabilirea structurii compușilor organici ai fosforului sintetizați (152)

8.2. Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară ($^1\text{H-RMN}$) aplicată la stabilirea structurii compușilor organofosforici sintetizați (153)

8.3. Identificarea grupelor funcționale ale compușilor organici ai fosforului sintetizați, prin spectrometrie UV (154)

8.4. Determinarea conținutului procentual de clor din compoziția arildiclorofosfinelor sintetizate (155)

8.5. Metoda Schöniger de determinarea cantitativă a fosforului și clorului din compușii organofosforici sintetizați (155)

8.5.1. Determinarea fosforului (156)

8.5.2. Determinarea clorului (156)

CONCLUZII (157)

BIBLIOGRAFIE (166)

INTRODUCERE

Lucrarea de față, generos intitulată “Contribuții la chimia și aplicațiile fosfinelor” reprezintă rezultatul studiilor teoretice și practice efectuate în cursul investigării fosfinelor, compuși ai fosforului trivalent, ce constituie “inima” chimicii compușilor organofosforici.

Materialul prezentat este astfel structurat încât să evidențieze poziția centrală a diclorofosfinelor și a fosfinelor ca materii prime atât în sinteza organică clasică cât și în abordarea modernă a chimicii actuale: sinteza fină și electrosinteza organică.

Prima parte a lucrării o constituie un studiu de literatură, în care am încercat să marchez importanța și extinderea domeniului studiat, precum și progresele efectuate în decursul timpului în problematica chimicii fosfinelor.

Studiul de literatură (capitolul 1) se împarte în trei subcapitole distincte.

Primul subcapitol prezintă principalele metode de preparare a fosfinelor terțiare simetrice și mixte, punându-se accentul pe compararea avantajelor și dezavantajelor aduse de fiecare metodă în parte. Cele zece metode ale chimicii clasice, prin care se pot obține fosfinele, au fost expuse cu referire la accesibilitatea reactanților, a condițiilor concrete de lucru, a posibilităților de a obține o gamă mai mică sau mai largă de produși, oferindu-se astfel posibilitatea de a alege metoda cea mai convenabilă, pentru cercetătorul doritor să prepare un anumit compus.

Cel de al doilea subcapitol se ocupă cu studiul teoretic al proprietăților generale ale fosfinelor, insistându-se asupra bazicității și nucleofilicității fosfinelor (prezentate comparativ cu aminele), proprietăți care determină comportarea chimică a fosfinelor în reacții de substituție, de adiție la duble legături polarizabile, de formare a combinațiilor complexe, precum și activitatea deloc de neglijată a fosfinelor, ca agenți reducători.

A fost reliefată comportarea specială a fosforului trivalent, datorată marii sale polarizabilități, de a reacționa cu ușurință atât cu centre de reacție cu deficit de electroni, cât și cu centre de reacție saturate cu electroni, rezultând că atomul de fosfor poate fi deformat atât de sarcinile negative, cât și de cele pozitive.

Mai mult decât atât, s-a aratat ca raza atomica mai mare a fosforului, comparativ cu cea a azotului, determina o reducere considerabila a energiei de respingere a acestuia, când se apropie de un nucleofil și în consecința explica ușurința cu care decurg reacțiile de substituție la atomul de fosfor trivalent.

Cea mai mare întindere a acestui subcapitol o are descrierea reacției Wittig, ce constituie o metoda valoroasa de sinteza a alchenelor, deosebit de importanta în chimia organica preparativa.

Un loc aparte îl constituie prezentarea structurii, proprietatilor și prepararii alchilidenfosforanilor, pornind de la diclorofosfine, fosfine și saruri cuaternare de fosfoniu.

Reacția Wittig, alaturi de reacția de hidroformilare (sinteza oxo) sunt cele mai mari realizari economice obținute prin aplicarea industrială a fosfinelor.

Studiul de literatura se încheie cu subcapitolul al treilea, care este dedicat celui mai nou domeniu de cercetare din chimia compușilor organofosforici, comportarea lor electrochimica. Electrochimia fosfinelor s-a dezvoltat doar în ultimele doua decenii constituind o abordare noua și spectaculoasa.

La rândul sau, acest subcapitol analizeaza trei aspecte diferite din punctul de vedere al comportarii electrochimice a fosfinelor: oxidarea anodica a trifenilfosfinei, reducerea catodica a arilfosfinelor, dar și o metoda de generare electrochimica a fosfinelor prin reducerea stereospecifica a sarurilor de fosfoniu pe catod.

Toate aceste considerații teoretice au reprezentat punctul de plecare în realizarea practica a prezentei teze, marcând necesitatea efectuării studiului experimental, cu trei motivații diferite:

a) obținerea de substanțe noi, încadrate în diverse clase ale chimiei compușilor organofosforici (pornind de la clorofosfine și fosfine), care sa aiba caracteristici fizico-chimice mai bune pentru obiectivele urmarite de noi decât ale celor în prezent cunoscute, sau prohibite datorita prețului ridicat de comercializare.

b) explicarea științifică a unor aspecte insuficient elucidate sau chiar neabordate încă din domeniul chimiei fosfinelor.

c) abordarea prin metode electrochimice a studiului oxidării fosfinelor și a sintezei de saruri cuaternare de fosfoniu de un tip mai special: saruri de alcoxitriarilfosfoniu, saruri de aminotriarilfosfoniu și saruri de tetraarilfosfoniu.

Partea experimentală are în componența doua cai de realizare distincte: aplicarea metodelor sintezei organice clasice, capitolele 2-6 și metodele moderne de sinteza electroorganica cuprinse în capitolul 7.

În capitolul al doilea s-au evidențiat rezultatele experimentale cele mai valoroase referitoare la sinteza mono și diclorofosfinelor aromatice și alifatiche, prin doua metode diferite: modifiacția Michaelis a reacției Friedel-Crafts și reacția Grignard, obținându-se 6 diclorofosfine și 3 clorofosfine extrem de

necesare ca intermediari pentru sintezele ulterioare. Contribuțiile proprii sunt legate de îmbunătățirea condițiilor de lucru: optimizarea rapoartelor molare între reactanți, durata reacției și alegerea celei mai eficiente cai de separare a produșilor din amestecul de reacție, ceea ce a condus la obținerea produșilor cu randamente mai bune.

Capitolul al treilea ilustrează prima cale de valorificare experimentală a diclorofosfinelor sintetizate în laborator, prin obținerea acizilor fosfinici corespunzători, cărora li s-a determinat conductometric valoarea constantelor de aciditate și apoi, prin aplicarea ecuației Hammett, s-a obținut o corelare liniară descrisă de funcția $y=0,934 \cdot x-0,026$, ceea ce indică faptul că efectele electronice ale substituenților transmise grupării acide a acizilor fosfinici sunt cam de aceeași importanță cu cele din seria acizilor benzoici substituiți.

În cadrul acestui capitol s-a studiat sinteza esterilor alchilici ai acizilor fosfinici, condusă prin atacul nucleofil al arildiclorofosfinelor asupra alcoolilor, acești compuși constituind o clasă de substanțe puțin cercetată. S-au sintetizat 16 esteri fosfinici, dintre care 5 esteri noi și s-au lămurit prin spectroscopie IR problemele legate de posibilitatea existenței echilibrului tautomer ic între forma tricovalentă și cea tetracovalentă, stabilindu-se faptul că acizii fosfinici și esterii lor există în forma tetracovalentă stabilă, fapt demonstrat de absența în spectrul esterilor a benzii de vibrație P-OH și de existența benzilor corespunzătoare vibrațiilor P-H la 2400 cm^{-1} și P=O la 1250 cm^{-1} atât în spectrul acizilor cât și în cel al esterilor. Acizii fosfinici și esterii lor dau foarte bune rezultate în compoziții ignifuge pentru poliesteri.

Sinteza celor 6 fosfine terțiare simetrice și mixte (3 fiind substanțe noi), alături de obținerea de trei fosfine noi cu activitate optică, ce conțin substituenți chirali (dimentoxi-p-etil-fenilfosfina, bis(2-metil-1-piperidil)-p-etil-fenilfosfina și dimentoxi-p-tolilfosfina) și de prepararea a 2 fosfine solubile, funcționalizate (di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfina fiind o substanța nouă, obținută printr-un procedeu propriu) constituie obiectul capitolului al IV-lea. Utilizate ca liganzi în complexii metal-carbonilici, aceste fosfine conferă selectivitate mare catalizatorilor folosiți în reacții de hidroformilare.

Reacția diclorofosfinelor și a trifenilfosfinici cu dioli vicinali a fost obiectul studiului experimental redactat în capitolul al V-lea.

S-au obținut șase 1,3,2-dioxafosfolani-2-monosubstituiți și cinci 1,3,2-dioxafosfolani-2-trisubstituiți care în urma izolării și caracterizării au dovedit prepararea a 4 substanțe noi, valorificând diclorofosfinele și fosfinele. Metoda de obținere a 1,3,2-dioxafosfolanilor-2-trisubstituiți a fost inspirată din cea a compușilor similari ai fosforului trivalent, constituind o cale nouă și directă de sinteză a acestor compuși. Sinteza heterociclicilor cu fosfor constituie una dintre cele mai noi preocupări ale cercetării fundamentale și aplicative în chimia modernă.

Ultimul capitol al sintezelor clasice efectuate experimental, capitolul al VI-lea, îl constituie studiul obținerii [(alcoxicarbonil)metil]- și bis[(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizilor și ale sarurilor de fosfoniu corespunzătoare prin extinderea unei reacții de tip Reformatsky. Se obțin astfel, pornind de la diclorofosfine, substanțe aparținând la două clase diferite de compuși ai fosforului, prin conducerea diferită a celei de a doua etape a procesului chimic. S-au obținut astfel 4 compuși noi care au fost izolați și caracterizați și care au aplicabilitate în domeniul chimiei substanțelor biologice active.

Capitolul al VII-lea conține rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra oxidării electrochimice a trifenilfosfinei. Sunt prezentate aspectele importante legate de studiul reacțiilor de electrod și sinteza unor saruri cuaternare de fosfoniu, prin oxidarea trifenilfosfinei pe anod de platina, în acetonitril, în prezența unor electroliți suport diferiți și a unor parteneri nucleofili din clasa hidrocarburilor aromatice, aminelor alifatiche primare și a alcoolilor alifatici.

Pentru studiul reacțiilor de electrod, s-au utilizat tehnici de voltametrie ciclică și coulometric potențiostatică, determinându-se influența electrolitului suport și a diversilor nucleofili prezenți în sistem, asupra oxidării trifenilfosfinei. Utilizarea azotatului de argint ca electrolit suport a creat o situație mai deosebită, acest sistem nefiind menționat în literatura de specialitate. Prin tehnicile electrochimice utilizate, am demonstrat că ionul azotat intervine efectiv în procesul de electrod, de oxidare a trifenilfosfinei. S-a imaginat un mecanism original, în care ionul azotat, după ce se deelectronează pe anod, ataca electrofilul molecula de trifenilfosfină în poziția para a nucleului benzenic.

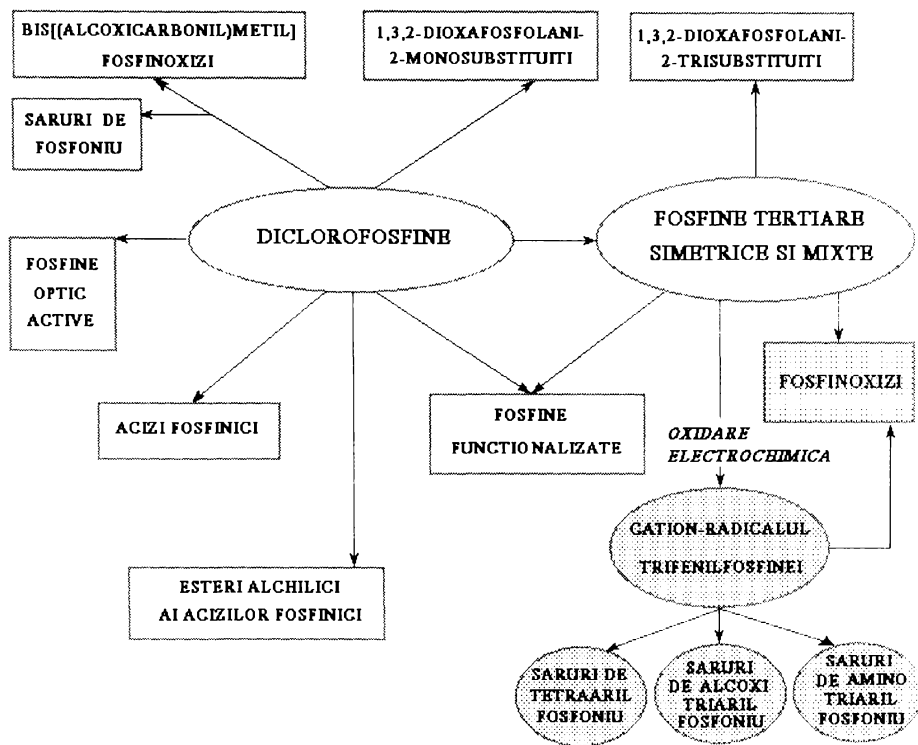
Electroliza preparativă s-a realizat în regim de lucru potențiostatic, obținând diferite saruri cuaternare de fosfoniu, care pe căile chimice sau nu pot fi izolate sub forma de substanțe stabile, sau necesită condiții drastice de sinteză și timp lung de reacție.

Ultimul capitol reprezintă rezultatele analizelor fizico-chimice efectuate pentru identificarea și caracterizarea compușilor organici ai fosforului sintetizați. Capitolul oferă informații referitoare la modul de pregătire al probelor supuse spectrometriei IR, RMN și UV funcție de starea de agregare și solubilitatea compușilor analizați.

Analizele cantitative oferind date privitoare la compoziția procentuală a fosforului și clorului în substanțele studiate, s-au efectuat prin metoda Schöniger, în timp ce compoziția procentuală a clorului hidrolizabil s-a determinat prin titrare potențiometrică cu azotat de argint.

Contribuția proprie la chimia fosfinelor pe care o aduce prezenta lucrare, constă în primul rând în evidențierea faptului că, pornind de la diclorofosfine sau fosfine, se poate obține practic orice combinație aparținând compușilor organofosforici.

Pentru a sublinia aceasta poziție centrala acordata diclorofosfinelor și fosfinelor în cadrul chimiei compușilor organofosforici, voi ilustra printr-o schema sugestiva abordarea studiului lor practic în cadrul acestei teze.



Studiul de față are la baza cercetarea aplicativa și fundamentala a chimiei fosforului și a fost elaborat în urma sintezei a 67 de compuși ai fosforului trivalent, tetravalent și pentavalent (dintre care 20 substanțe noi), pe care cunoscute, adaptate sau complet noi.

Fosfinele sintetizate pot fi aplicate cu rezultate bune în sinteza Wittig, pentru obținerea substanțelor biologice active instabile la temperaturi înalte, precum și în prepararea complexilor metalici (Au, Pt) cu liganzi fosfine, având activitate citostatică, dar și a combinațiilor coordinative ale Co, Rh, Pd, Pt, cu rol de catalizatori în sinteza oxo, în procesele de hidrogenare, polimerizare, etc.

Realizările personale în domeniul fosfinelor au făcut obiectul celor 8 lucrări de specialitate, publicate în reviste din țară (din totalul celor 14) și a celor 2 brevete de invenție și 2 cereri de brevet, la care sunt autor sau coautor. Menționez ca 4 lucrări publicate și o cerere de brevet de invenție valorifica

rezultatele obținute în electrochimia fosfinelor. Toate aceste lucrari sunt prezente în lista bibliografica.

Prezenta lucrare sistematizeaza rezultatele muncii efectuate pe parcursul a 14 ani de activitate de cercetare în cadrul Institutului de Chimie Timișoara - Secția de Compuși Elementorganici, condusa de doamna dr. ing. Nicoleta Vâlceanu sub a carei atenta îndrumare am început acest studiu, alaturi de a primului conducator științific, prof.dr.ing. Radu Vâlceanu, creatorul școlii românești de chimia compușilor organofosforici, care mi-a oferit aceasta tematica generoasa de cercetare, memoriei caruia îi aduc pe aceasta cale un pios omagiu.

Aduc mulțumirile mele distinsului prof.dr.ing. Ioan Radoi, personalitate științifică de frunte a școlii de electrochimie din România, pentru înțelegerea de care a dat dovada în preluarea mea ca doctorand al Domniei sale, având în vedere orientarea cercetarilor mele din ultimii 5 ani spre aspectele electrochimice ale comportarii fosfinelor, perioada de când am beneficiat de o speciala și competența îndrumare.

Mulțumesc calduros tuturor celor care în decursul timpului au contribuit la elaborarea acestei lucrari.

STUDIU DE LITERATURA

Capitolul 1.

OBTINERE, PROPRIETATI SI APLICATII ALE FOSFINELOR IN CHIMIA ORGANICA

În limba greacă, "phos" = lumina, iar "phero" = a purta, astfel încât elementul "fosfor" = înseamnă în traducere "purtător de lumina".

Fosforul a fost descoperit în 1669, de un negustor de chimicale din Hamburg, fost militar și apoi medic, Henning Brand, unul dintre pasionații cercetărilor alchimice care căuta "piatra filosofală" și "elixirul vieții" în omul însuși.

Fosforul este un element extrem de toxic. În corpul fiecărui om se găsește sub forma de fosfat tricalcic (care nu este toxic) aproximativ 1 kg de fosfor, care sub forma de element ar putea omorâ 10.000 de oameni (doza letală fiind 0,1 gP/individ).

Ca abundență, fosforul este al 11-lea element pe Pământ, al 13-lea în meteoriți, al 24-lea în atmosfera solară și al 10-lea în nebuloasa gazoasă.

Compușii organici ai fosforului au existat de la începutul vieții pe planetă. Astfel de substanțe au fost însă preparate artificial pentru prima dată în Evul Mediu, de exemplu prin oxidarea fosforului (Robert Boyle - 1681).

Studiul științific, planificat al acestor compuși a început în prima jumătate a secolului al 19-lea. În anii ce au urmat, chimia compușilor organici ai fosforului s-a dezvoltat într-un ritm deosebit de rapid.

Dezvoltarea a continuat cu o vigoare sporită în secolul nostru, nepierzându-și din însemnătate pe măsura trecerii anilor.

Literatura de specialitate conține dovada muncii multor cercetători care au adus contribuții mai mult sau mai puțin importante la cunoașterea actuală a chimiei compușilor organici ai fosforului.

În anul 1847 este semnalată prepararea mai multor fosfine de către chimistul Thenard. În perioada care a urmat, s-au evidențiat în special studii de sinteză a fosfinelor și investigare a proprietăților lor.

În anul 1874, odată cu cercetările profesorului Michaelis, a început o investigație sistematică a compușilor organici ai fosforului. În timpul vieții sale, el a fost indubitabil cel mai mare specialist în acest domeniu, nu numai în Germania ci și în întreaga lume. Prin munca profesorului Michaelis au fost puse bazele pentru obținerea legăturilor P-C, P-S, P-Se, P-N.

După cel de-al doilea război mondial, s-a creat o veritabilă industrie nouă bazată pe aplicațiile fosfinelor.

Reacțiile Wittig, adică conversia unei aldehide sau cetonă într-o alchenă prin interacția cu o fosfină, a deschis un nou câmp chimic al compușilor organofosforici.

Prepararea fosfinelor optic active de către Horner și colaboratorii săi au stimulat întreg domeniul de cercetare al fosfinelor.

Stereochimia sarurilor duble ale fosfinelor cu halogenuri de metal a atras atenția chimistilor pentru foarte mulți ani. O motivație specială pentru aceste studii se datorează lui Reppe [36], care a descris activitatea catalitică a complexelor nichel-fosfinici pentru trimerizarea și tetramerizarea acetilenei și a derivaților săi. Ca un rezultat al acestor studii s-au sintetizat complecși stabili de tipul hidruri de metal-carbonil fosfine, alchilfosfine și arilfosfine ale metalelor tranziționale.

Toți acești complecși metal-fosfinici și-au găsit o largă aplicabilitate industrială în procesele moderne cu consum energetic redus, conduse în cataliză omogenă: hidrogenare, polimerizare, hidroformilare.

Un domeniu interdisciplinar aflat încă la început, dar care s-a dezvoltat și s-a diversificat rapid în ultimii ani, îl constituie cel al electrochimiei compușilor organofosforici. Foarte mulți cercetători își canalizează cercetările spre acest domeniu, datorită posibilităților speciale de sinteză și avantajelor deosebite pe care le oferă pentru dezvoltarea chimiei fosforului în general.

Interesul în chimia compușilor organofosforici este într-o creștere continuă în întreaga lume. Aceasta situație este evidențiată atât prin creșterea numărului de publicații de specialitate, cât și din continuă expansiune a acestui domeniu, care acoperă acum atât chimia compușilor organofosforici propriu-ziși, cât și aplicațiile acestora. Este binecunoscut rolul jucat de compușii organofosforici în nenumărate domenii: în procesele vitale ale organismelor vii; ca insecticide și pesticide; ca agenți cu înaltă activitate de erbicidare și de defoliere; ca medicamente care vindecă diverse maladii, în medicina umană și veterinară; ca plastifianți în industria polimerilor; ca întăritori în industria filmelor și materialelor foto; ca aditivi în compoziția lubrifianților; ca adaosuri în compoziții ignifuge; extractanți; catalizatori; etc.

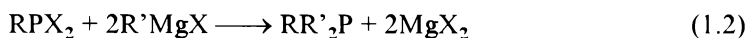
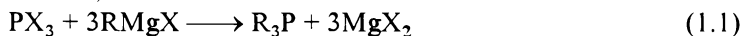
1.1. Prepararea fosfinelor terțiare.

Pentru obținerea fosfinelor terțiare se cunosc mai multe metode. Principalele aspecte ale acestor metode sunt prezentate în cele ce urmează.

1.1.1. Obținerea fosfinelor terțiare prin metoda Grignard.

Materiile prime pentru sinteza fosfinelor terțiare prin această metodă sunt PCl_3 , R_2PCl , R_2PCl [1].

Reacția este o substituție obișnuită și funcție de materiile prime și de reactivul Grignard utilizat, duce la formarea fosfinelor terțiare având radicali identici sau diferiți, cc. (1.1)-(1.3).



Reacțiile au loc în mod uzual în eter și după adăugarea halogenurii de fosfor, sunt finalizate prin refluxare. În ultimul timp s-a evidențiat faptul că se obțin cantități mai mari de fosfine terțiare, dacă reacția este condusă prin prepararea reactivului Grignard din halogenuri și magneziu, în tetrahidrofuran ca solvent [2-4].

Tot în tetrahidrofuran se prepară și vinilfosfinele, deoarece reactivul Grignard vinilic nu poate fi preparat în eter [5-8].

S-a constatat că cele mai bune randamente de fosfine terțiare se obțin atunci când se folosește un mare exces de compuși cloro Grignard și dacă halogenura de fosfor și reactivul Grignard sunt aduse împreună la o temperatură cât mai joasă posibil, chiar mai joasă de -78°C . Izolarea fosfinelor se realizează de obicei prin hidroliza amestecului de reacție cu soluție de clorura de amoniu, urmată de distilarea stratului organic.

În câteva situații, fosfinele au fost izolate prin omiterea etapei de hidroliza, supunând întregul amestec de reacție la distilare sub vid, dar acest procedeu nu este potrivit, mai ales pentru producții cu puncte de fierbere ridicate.

În particular, se poate spune că reacția halogenurilor nesimetrice fosfinoase cu reactivi Grignard este o metodă valoroasă pentru prepararea fosfinelor terțiare ce conțin 3 radicali organici diferiți.

O modificare a metodei Grignard a fost utilizată pentru a prepara trifenilfosfina, din trifenilfosfit și clorura de fenilmagneziu.

S-a raportat că tratarea trimetil- și tricetilfosfitului cu bromura de fenilmagneziu a condus la formarea oxidului de metildifenilfosfina și

trifenilfosfinoxidului. O publicație mai recentă stabilește că în reacția de mai sus se obțin fosfinele terțiare și nu fosfinoxizii. Formarea fosfinoxizilor, raportată anterior, a fost atribuită impurităților din materiile prime, cum ar fi metildimetilfosfonatul și respectiv trictilfosfatul.

O comparație a ordinii de adăugare a reactanților indică faptul că cea mai mare cantitate de fosfine se obține prin adăugarea compusului Grignard la fosfiți. Astfel, adăugarea bromurii de p-tolilmagneziu la trimetilfosfit a dus la izolarea a 41,7% tri-p-tolilfosfină, în timp ce adăugarea inversă conduce la 37,4% din aceeași fosfină.

Clorofosfiții de tipul $(RO)PCl_2$ și $(RO)_2PCl$ se pot de asemenea converti la fosfine cu exces de reactiv Grignard.

Randamentele în fosfine terțiare obținute prin metoda Grignard sunt înalte, în general cuprinse între 60-80% [9].

1.1.2. Sinteza fosfinelor terțiare utilizând compuși organici ai metalelor alcaline.

Compușii organolitici, folosiți pentru prima dată în anul 1941 în locul reactivilor Grignard, sunt în prezent folosiți frecvent pentru prepararea fosfinelor terțiare, în special pentru sinteza difosfinelor terțiare, a fosfinelor terțiare ciclice, precum și pentru o categorie de fosfine mai puțin obișnuite cum ar fi: tris(9-fenantril)-fosfină, tris(2-piridil)fosfină, tris(9-antranil)fosfină, tris(o-metoximetilfenil)fosfină.

Sodiul și potasiul în compuși organometalici au fost utilizați de asemenea pentru a converti triclorigenul de fosfor la fosfine terțiare. Reacțiile sunt conduse într-o manieră similară celei în care sunt folosiți reactivii Grignard.

Compușii organici ai metalelor alcaline, necesari sintezelor, se pot obține *in situ* dintr-un compus organic halogenat și un metal alcalin sau printr-o reacție de schimb, în eter, la temperatura joasă [10].

Urmând procedura normală, se obțin fosfine aromatice cu randament cuprins între 40-85%. De exemplu, tribenzilfosfină a fost obținută cu randament de 84%, prin interacțiunea triclorigenului de fosfor cu benzilsodiu.

Randamente înalte de fosfine terțiare au fost obținute și prin reacția dintre trichlorfosfit și compuși organolitici [11].

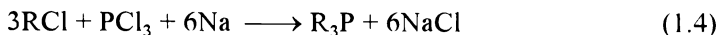
1.1.3. Obținerea fosfinelor terțiare prin reacția Würtz.

Obținerea fosfinelor terțiare din sodiu metalic, trihalogenuri de fosfor sau halogenofosfine și halogenuri de aril poate fi considerată ca o extrapolare a căii de obținere cu compuși organolitici [12].

Acest procedeu a fost introdus de Michaelis și a fost condus la reflux într-un solvent organic (eter sau benzen), timp de mai multe ore, până la consumarea

totală a sodiului metallic. În mod normal, durata de lucru este de 24 de ore sau chiar mai mare.

Compușii halogenați superiori care reacționează foarte greu pot fi activați cu tricolorura de stibiu, adăugată în cantități mici la amestecul de reacție.



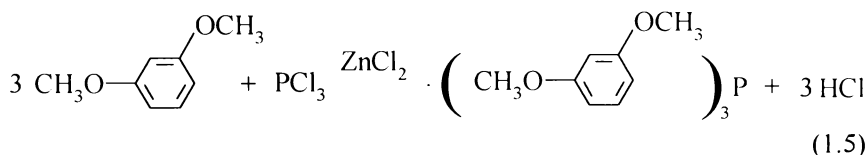
Randamente mult mai înalte s-au obținut când s-au supus reacții triarilfosfitei cu sodiu și cloruri de alchil sau aril, în solvent nafta.

În ultimul timp s-a evidențiat faptul că adăugarea de ester dietilic al acidului malonic scurtează mult timpul de reacție și conduce la obținerea de randamente mari.

1.1.4. Sinteze de fosfine terțiare din derivați benzenici metoxi-substituiți și tricolorură de fosfor.

Reacția benzenului metoxi-substituit cu tricolorura de fosfor este similară cu aceea a dialchilanilinei cu tricolorura de fosfor, care de asemenea produce fosfine terțiare, deși în paralel se formează produși mono și disubstituiți [13].

Când 1,3-dimetoxibenzenul este încălzit cu tricolorura de fosfor se obține diclorura de 2,4-dimetoxifenilfosfina sau tris(2,4-dimetoxifenil)fosfina funcție de condițiile de lucru. Astfel, la fierberea unui mol de 1,3-dimetoxibenzen cu 2 moli de tricolorura de fosfor, în prezența de o mică cantitate de clorura de zinc, timp de 10 ore, se obține diclorura de 2,4-dimetoxifenilfosfina, cu randament de 86%, în timp ce 3 moli de eter, 1 mol de tricolorura de fosfor și o cantitate echimoleculară de clorura de zinc conduc la obținerea a 14% tris(2,4-dimetoxifenil)fosfina. În aceleași condiții, eterii fenolici simpli cum ar fi anisolul și fenetolul produc doar arildiclorofosfinele corespunzătoare [14].



Încălzit la 95-110°C, în prezența clorurii de zinc ca și catalizator, 1,3,5-trimetoxibenzenul conduce la tris(2,4,6-trimetoxifenil)fosfina sub forma de complex cu zinc. Tratarea acestui complex cu hidroxid de amoniu și extracția cu benzen conduce la fosfina pură. Randamentul cel mai bun se obține când sunt utilizate cantități echimoleculare de clorura de zinc și PCl₃ (η = 80%).

1.1.5. Sinteza fosfinelor terțiare din fosfor și halogenuri de alchil

Încalzind un amestec de iodura de alchil, fosfor alb și zinc în tuburi închise, la o temperatură de 150°C, timp de mai multe ore, se obțin cu randament mic fosfine terțiare. Pondera mare a compușilor obținuți consta din saruri cuaternare de fosfoniu.

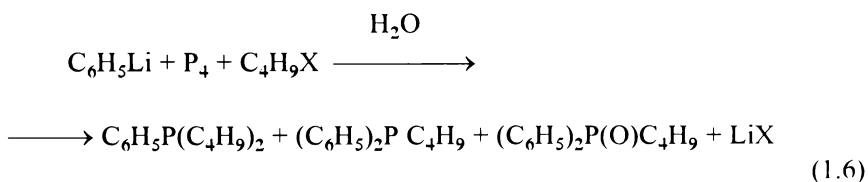
Cu toate acestea, spre exemplu, iodura de trifluorometil reacționează cu fosforul alb sau roșu pentru a da cantități substanțiale de tris(trifluorometil)-fosfina. Grupările puternic electronegative trifluorometil scad bazicitatea atomului de fosfor astfel încât sarurile cuaternare de fosfoniu se pot forma ulterior din această fosfina. Pentru a obține randamente mai înalte (până la 84%) este necesară încălzirea reactanților timp de 48 de ore la 220°C. Temperaturile mai joase generează randamente mari de ioduri de fosfoniu și scad corespunzător cantitățile de fosfine terțiare obținute.

Tris(trifluorometil)fosfina se obține de asemenea prin încălzirea unui amestec de fosfor roșu, trifluoroacetat de argint și iod, timp de 120 ore la 195°C [15].

Drept catalizatori, în reacțiile de acest tip, pot fi folosite pulberile de magneziu sau cupru metalic [16].

Fosfinele terțiare nesimetrice conținând grupări trifluorometil, au fost obținute din reacția tris(trifluorometil)fosfinei cu ioduri de alchil, la temperaturi de 240°C.

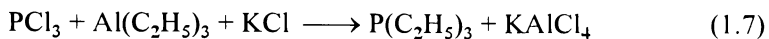
Reacția compușilor organolitici cu fosfor și halogenuri de butil, urmata de hidroliza, generează dibutilfenilfosfina, butildifenilfosfina ca produși majoritari și cantități mici de butildifenilfosfinoxid [17].



O variantă a acestei metode generale o constituie reducerea compușilor pentavalenți de tipul R_3PCl_2 cu fosfor elementar conducând la fosfine terțiare [18].

1.1.6. Sinteze de fosfine terțiare cu reactivi trialchilaluminii și tetraalchilplumb.

Compușii trialchilaluminii reacționează cu tricolorura de fosfor în raport molar de 1:1, în hexan, la 20-30°C, în prezența de 2 echivalenți de NaCl sau KCl, generând trialchilfosfina corespunzătoare cu randamente bune, conform ecuației de reacție (1.7.) [19].



Triclorura de fosfor în exces, produce, în aceasta reacție, clorurile fosfonoase și fosfinoase cu randamente înalte, reacția constituind o sursă pentru obținerea di- și monoclorofosfinelor, extrem de importante ca intermediari în chimia compușilor organici ai fosforului.

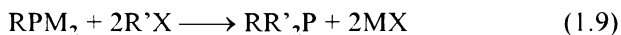
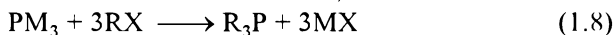
Fosfinele terțiare se formează de asemenea, când clorurile fosfonoase și fosfinoase sunt încălzite cu tetraalchil- sau tetraarilplumb, timp de 40-60 ore, la temperaturi cuprinse între 125-180°C [20].

1.1.7. Obținerea fosfinelor terțiare din fosfuri alcaline și halogenuri de alchil.

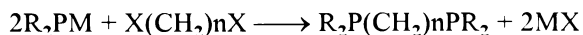
Îmbunătățirile care au fost făcute în ultimii ani în prepararea derivaților alcalini ai fosfinelor: PMe_3 , RPM_2 și R_2PM (M = metal alcalin), au stimulat intens interesul în chimia acestor compuși [21-23].

Derivații fosfinelor cu metale alcaline reacționează repede cu halogenurile de alchil pentru a da fosfinele terțiare dorite, cu randamente mari.

Reacțiile ce au loc sunt ilustrate în ecuațiile (1.8)-(1.10.).



Halogenurile de alchil folosite în aceste reacții sunt cloruri, bromuri și ioduri, totuși bromura de fenil și iodura de fenil, deși par potrivite, necesită condiții de reacție mult mai drastice. Cantitățile stoechiometrice de halogenuri de alchil sunt de obicei adaugate la o suspensie sau o soluție de fosfuri metalice, într-un solvent inert. Reacția se conduce de obicei prin refluxarea amestecului reactanților. Halogenura metalică ce se formează este îndepărtată prin filtrare sau prin spălare cu apă, iar fosfina este izolată prin distilare sau cristalizare din stratul organic. Trebuie evitat excesul de halogenuri de alchil, care poate genera saruri de fosfoniu. De asemenea, dacă se folosesc alchilendihalogenuri, acestea reacționează cu ușurință cu derivații alcalini ai fosfinelor primare și secundare, pentru a da fosfine ciclice sau difosfine terțiare:



R = alchil sau aril

M = metal alcalin

X = halogen, $n = 1-5$ (1.11)

1.1.8. Sinteza fosfinelor terțiare prin reducerea oxizilor și sulfurilor fosfinelor terțiare.

Oxizii și sulfurile fosfinelor terțiare pot fi reduse cu ușurință la fosfinele terțiare corespunzătoare folosind LiAlH_4 [24-26].

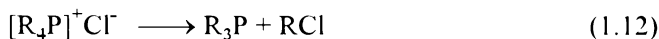
Randamente înalte de fosfine terțiare se obțin și prin reducerea sulfurilor fosfinelor terțiare cu hidrura de sodiu, în topitura la 300°C , sau cu nichel Raney în metanol, cu sodiu în naftalina sau toluen. Deși este mai ieftină, reducerea cu sodiu nu poate fi aplicată oxizilor de fosfine terțiare.

Randamentele în fosfine terțiare obținute prin reducerea fosfinoxidilor și sulfurilor sunt cuprinse între 50-90%.

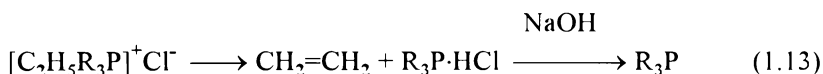
1.1.9. Sinteze de fosfine terțiare din săruri de fosfoniu.

1.1.9.1. Descompunerea termică a sarurilor de fosfoniu.

Halogenurile de fosfoniu se descompun la încălzire puternică, peste aprox. 300°C , pentru a da fosfine terțiare [27].



În particular, descompunerea clorurilor de fosfoniu conținând o grupă etil a fost utilizată frecvent pentru prepararea fosfinelor terțiare asimetrice și a fosfinelor ciclice. În aceste cazuri gruparea etil se rupe sub forma de etenă și se formează fosfine terțiare sub forma de clorhidrat.



Adăugarea de hidroxizi eliberează fosfina liberă, care este apoi extrasă cu un solvent organic și ulterior izolată.

O clasificare brută a ordinii în care se rup radicalii este următoarea:

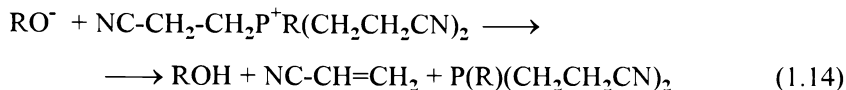
etil \approx benzil > metil, propil, izoamil > fenil > fenil substituit.

Descompunerea termică a fosfoniubetainelor optic active conduce la formarea ca produs major, a fosfinelor mixte trisubstituite, sub forma de racemic. Neîndoiește, racemizarea este rezultatul transformărilor suferite de fosfina optic activă la temperatura de reacție de 200°C [28].

1.1.9.2. Reacția de eliminare cu hidroxizi alcalini.

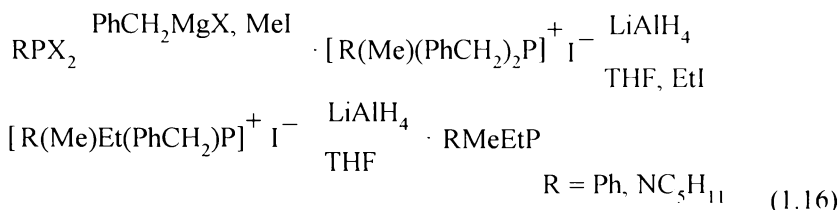
În general, sărurile de fosfoniu, dar și alcoxizii de fosfoniu, se descompun cu soluții apoase de baze, conducând la oxizi ai fosfinelor terțiare și hidrocarburi. În unele cazuri, descompunerea sarurilor de fosfoniu cu baze puternice conduce la formarea fosfinelor terțiare. Astfel, sarurile de fosfoniu ce

conțin grupari 2-cianoetil suferă prin reacții cu baze puternice, cum ar fi ctoxidul de sodiu, o pierdere a grupării 2-cianoetil, care are loc probabil printr-un mecanism normal E2, cu formarea rapidă, în cataliza bazică, a 3-alcoxi-propionitrilului, prin adăugarea alcoolului la acrilonitril [29].



1.1.9.3. Reducerea cu hidrura de litiu și aluminiu, LiAlH₄.

Sarurile de fosfoniu conținând grupe benzilice sunt reduse cu LiAlH₄ în tetrahidrofuran, la fosfine terțiare mixte, distinct substituite, cu randamente înalte, prin ruperea grupării benzilice sub forma de toluen [30]. Aceste reacții, servind ca sursa de obținere a fosfinelor terțiare nesimetrice, au în fiecare etapă un randament mai mare de 80%, randamentul total în fosfina fiind de peste 50%.



1.1.9.4. Reducerea cu sodiu metalic.

Reducerea cu sodiu metalic a sarurilor de triarilalchil- respectiv diarildialchilfosfoniu cu sodiu, în toluen sau naftalina ca solvenți, decurge cu randament mai mare de 70%, ordinea de clivare preferențială a grupărilor fiind următoarea:



Este de notat că și fosfura de sodiu eliberează grupări benzil din sarurile de fosfoniu [31].

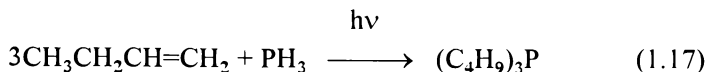
1.1.9.5. Reducerea electrolitică a sarurilor de fosfoniu.

Cea mai avantajoasă metodă din punct de vedere economic pentru reducerea sarurilor cuaternare de fosfoniu, este calea electrolitică, pe electrod de plumb sau mercur. Aceasta metodă este tratată pe larg în subcapitolul 1.3.

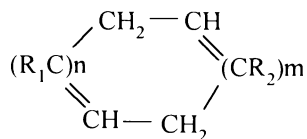
1.1.10. Sinteze de fosfine terțiare din PH_3 și PRH_2

Metilfosfura, $\text{HC}\equiv\text{P}$, unicul compus al fosforului cu legatura tripla, a fost obținuta prin trecerea fosfinei printr-un arc electric obținut între electrozi de grafit, într-un reactor din cupru, răcit cu apa.

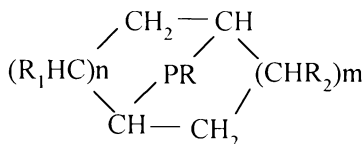
Tot pornind de la fosfina, prin adăția ei la butena, se obține tributilfosfina [32].



Prin adăția fosfinei primare, PRH_2 , la compuși ciclici nesaturați [33] de tipul



R_1 , R_2 fiind hidrogen sau radicali alchil cu 1-6 atomi de carbon, iar $m + n = 5$, la temperatura și presiune ridicată, într-un solvent inert, se obține fosfina de tipul

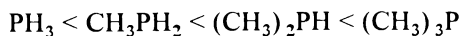


1.2. Proprietăți și aplicații ale fosfinelor

1.2.1. Proprietăți generale ale fosfinelor

1.2.1.1. Bazicitatea fosfinelor

Bazicitatea fosfinelor crește continuu cu gradul de substituție [34]. De exemplu, se da următoarea ordine de creștere a bazicității pentru proton, în cazul metilfosfinei:



Spre deosebire de metilamine, fosfinele nu indică nici o dovadă a existenței împiedicării sterice (efect Brown). Aceasta se datorează probabil dimensiunilor mult mai mari ale atomului de fosfor comparativ cu cel de azot, care permit păstrarea unghiurilor normale de valență în fosfinele terțiare, de exemplu: C-P-C în $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ este de $98,6^\circ$ și C-P-C în $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ este de $99,6^\circ$ [35].

Creșterea tariei bazice este de asemenea atestată experimental și pentru alți substituenți cum ar fi i-butil, octil, fenil.

Bazicitatea fosfinelor este determinată în special prin studiul efectelor inductive, de rezonanță, sterice și de hibridizare [36] și poate fi exprimată prin intermediul unei ecuații Taft:

$$\log(R/R_0) = \sigma^* \rho^*$$

O reprezentare a valorilor pK_a ale fosfinelor funcție de suma valorilor σ^* ale grupelor substituente, arată ca fosfinele se pot diferenția în 3 clase: primare, secundare și terțiare.

Ecuațiile reprezentând cele trei pante s-au calculat din valorile pK_a ale fosfinelor prin metoda celor mai mici pătrate.

Este astfel posibil să calculăm pK_a al oricărei fosfine dacă se cunosc valorile σ^* ale grupelor substituente:

fosfine terțiare, $pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$

fosfine secundare, $pK_a = 12,13 - 3,32 \Sigma \sigma^*$

fosfine primare, $pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$

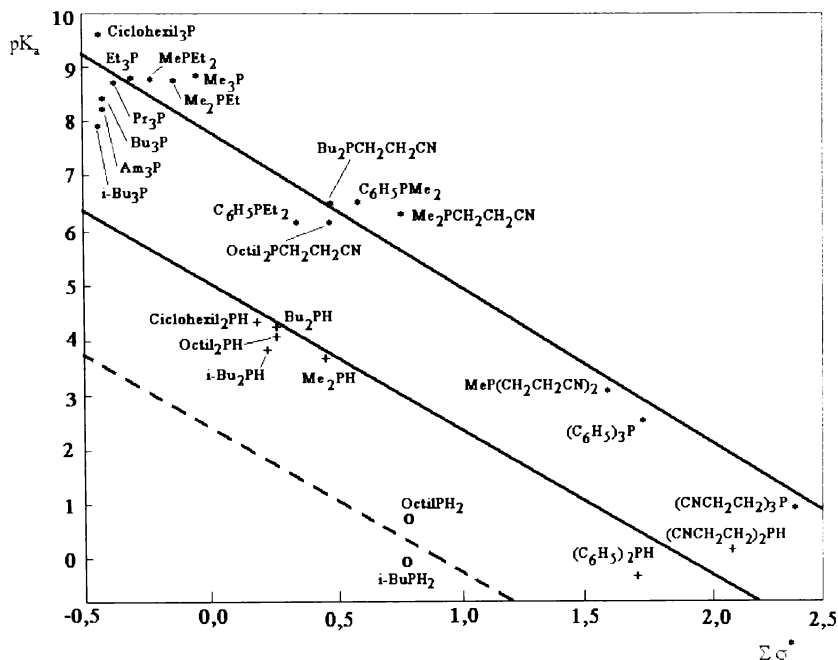


FIG. 1.1. Dependența pK_a de $\Sigma \sigma^*$ pentru fosfine, în apă

Comparând valorile pK_a pentru $\sigma^* = 0$ a unei fosfine cu un anumit număr de substituenți cu o amina cu aceeași valoare $\Sigma \sigma^*$, rezulta că fosfina este o bază mai slabă decât amina.

Bazicitatea fosfinelor este determinată de efectele inductive măsurate prin $\Sigma \sigma^*$.

Deviațiile de la valorile pK_a calculate pe baza efectelor inductive, pentru anumite substanțe, de exemplu triizobutilfosfina, sunt rezultatul unui puternic efect steric.

Arilfosfinele sunt situate întotdeauna sub linie. Deși se poate explica scăderea bazicității prin aceea că sollicitarea sterică a unei grupe fenil este mai mare decât a unei grupări alchil, este mai probabil ca scăderea să se datoreze unei legături π între atomul de fosfor și inelul benzenic.

Delocalizarea electronică prin rezonanța extinsă va determina o scădere a bazicității fenilfosfinelor.

1.2.1.2. Nucleofilicitatea fosfinelor.

În general, fosfinele sunt nucleofili mai puternici decât aminele, aceasta datorându-se în special efectului steric în amine.

Ușurința atacului unei halogenuri de alchil la o fosfina este în acord cu bazicitatea fosfinici.

Viteza atacului SN_2 a unei fosfine asupra unei halogenuri de alchil este în special determinată de efectele electronice inductive ale substituenților asupra atomului de fosfor și poate fi exprimată prin următoarea ecuație Taft:

$$\log 10^5 k = 1,939 - 0,767 \sigma^*$$

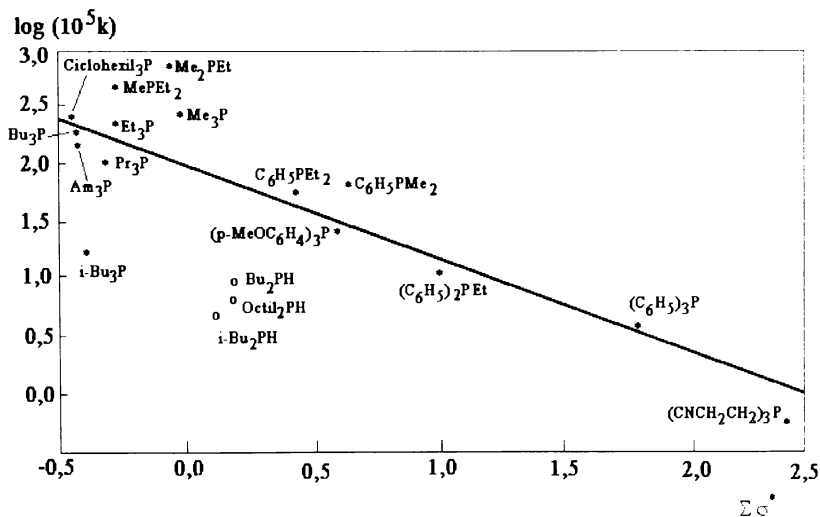
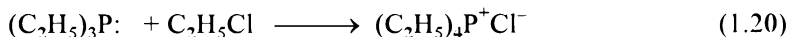
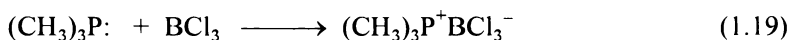
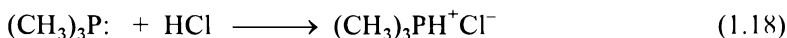


FIG. 1.2. Dependența $\log 10^5 k$ de $\Sigma \sigma^*$ pentru reacția fosfinelor secundare și terțiare cu iodura de etil în acetona la 35°C

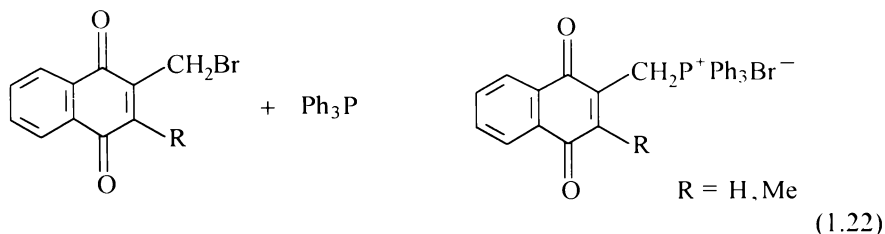
Orice deviere de la linia dreapta poate fi interpretata ca o consecință a efectelor sterice sau de rezonanță sau schimbări în hibridizarea atomului de fosfor.

Astfel, reactivitatea scazuta a triizobutilfosfinei este probabil datorata efectului steric, iar tris(2-cianoetil)fosfina se presupune a fi foarte puțin reactiva datorita interacției dintre atomul de fosfor și gruparea nitril [37].

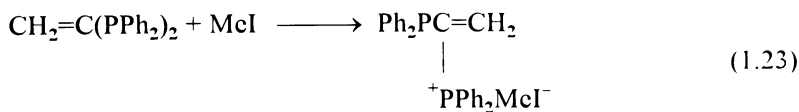
Fosfinele se comporta ca reactanți nucleofili dând saruri de fosfoniu cu acizii protici, produse de aditie cu acizii Lewis și saruri de fosfoniu cu halogenuri de alchil în solvenți polari, cum ar fi acetona sau alcoolul etilic.



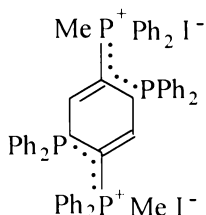
Capacitatea fosfinelor de a forma saruri de fosfoniu depășește mult posibilitățile azotului din amine [190-194]. Astfel se formeaza saruri de fosfoniu chiar în forme incredibile din punct de vedere al volumului substituenților. între halometilnaftochinone și trifenilfosfina [38].



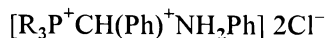
Rezultate cu totul spectaculoase se obțin la cuaternizarea vinilen bis(difenilfosfinei) cu iodura de metil [39],



care ciclodimerizeaza pentru a genera o structura cristalina de tipul:



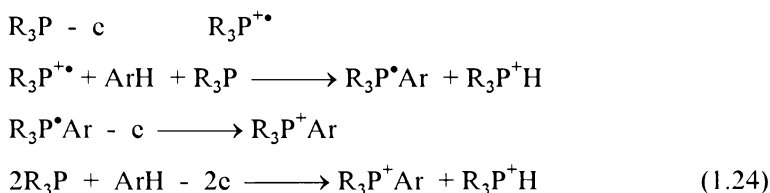
R_3P ($R = Bu, Ph$) reacționează cu randament mare cu $PhCH=NPh$ (benzil fenil imina) în eter etilic absolut și în prezența de HCl uscat pentru a da saruri mixte de amoniu și fosfoniu [40].



Cuaternizarea unei fosfine terțiare optic active decurge cu retenție de configurație. Se poate concluziona ca atacul fosfinei asupra halogenurii de alchil are loc la legătura dintre carbon și halogen.

Cercetări recente au evidențiat ca electroliza fosfinelor terțiare în prezența unor compuși heteroaromatici face posibilă sinteza electrochimică a sarurilor de aril, heteroarilfosfoniu cu randamente bune [42].

Schema sintezei electrochimice a cationilor arilfosfoniu, neglijând reacțiile secundare este:



unde $R = C_6H_5, n-C_4H_9$; $Ar = C_6H_5, C_{10}H_7, C_4H_3O, C_4H_3S$

Halogenuri de fosfoniu de tipul $Ph_3P^+RX^-$ se obțin prin reacția dintre trifenilfosfina și RX la temperaturi cuprinse între $20-80^\circ C$ cu randamente de $90-99\%$, unde $R =$ alchil, haloalchil, alil, benzil și $X =$ clor, brom, iod [43].

Electroliza sub potențial controlat a trifenilfosfinei în mediu de acetonitril și în prezența alcoolilor primari și a dialchilsulfurilor, conduce la saruri de trifenilfosfoniu cu structura: $(Ph_3P^+X)(ClO_4^-)$ unde $X = OMe, OEt, OPr, SMe, SEt,$ și SPr .

Alcoxiderivații sintetizați în modul de mai sus reacționează cu imidazolul și tiofenul în condiții blânde, obținându-se cantitativ produșii alchilați la N și S [44].

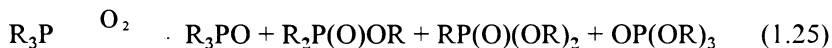
Același colectiv de cercetători a efectuat electroliza trifenilfosfinei în prezența cicloalchenelor obținând saruri cuaternare de fosfoniu de un tip mai special [45]:



1.2.2. Fosfinele ca agenți reducători

Fosfinele terțiare sunt agenți reducători efectivi, cele alifaticе fiind mult mai puternice decât cele aromatice. Astfel, ele adăuioneaza direct oxigen, sulf, seleniu și halogeni [36].

S-a raportat că oxigenul molecular nu reacționeaza direct cu fosfinele terțiare [209]. În soluție are loc însa, o reacție rapida la temperatura camerei.

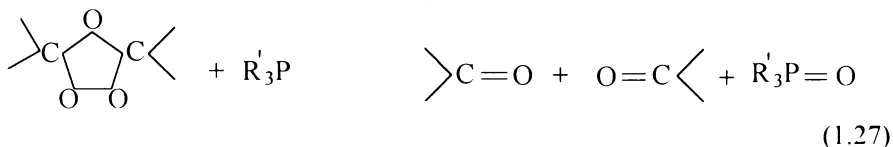


Pentru aceasta reacție a fost propus un mecanism radicalic.

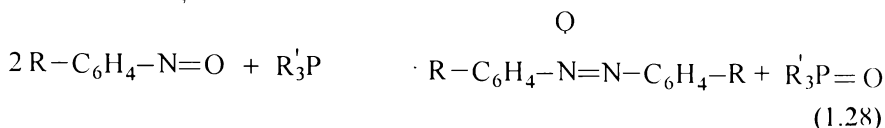
Peroxizii pot fi reduși chiar la temperatura camerei [210]:



Ozonidele pot fi reduse la compuși carbonilici:



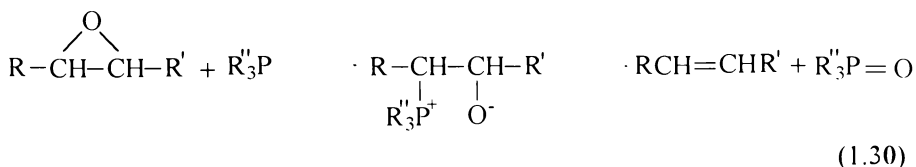
Nitrozoderivații aromatici substituiți în para cu clor, metil, dimetilamina trec în azoxidderivați:



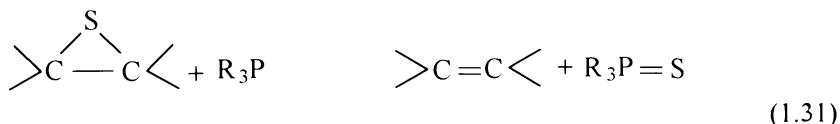
Asupra disulfurilor, fosfinele acționeaza similar cu reducerea peroxizilor organici:



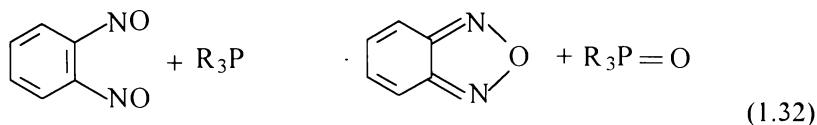
Oxizii etilenci substituite formeaza aducți care la încălzire elibereaza olefine.



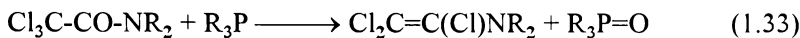
În mod similar reacționeaza sulfurile olefinelor.



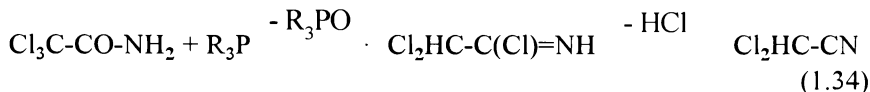
Orto-dinitrozoderivații sunt reduși de fosfinele terțiare la furazan.



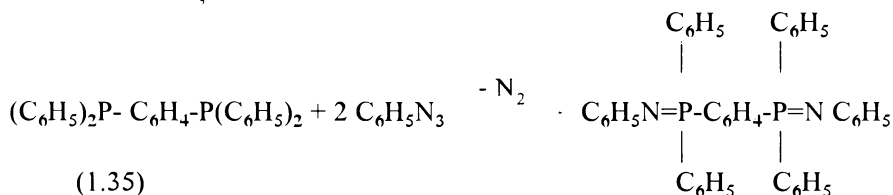
Din tricloroacetamide N,N disubstituite se obțin triclorvinilamine [46].



Din tricloroacetamide cu fosfine terțiare se obțin nitrili.

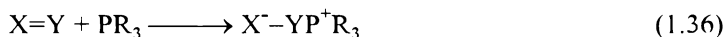


1,4-Bis(difenilfosfino)benzenul reacționează cu fenilazida după următoarea ecuație:



1.2.3. Adiția la duble legături polarizabile

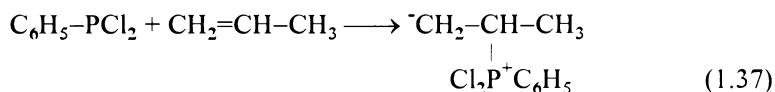
Fosfinele se adăușează la duble legături polarizabile, conform ecuației:



Analizele cu raze X au demonstrat că există o legătură fosfor-carbon în aductul roșu dintre tricetilfosfina și sulfura de carbon și că structura corespunde unui derivat ditioformiat cuaternar de fosfoniu.

Studiile IR au demonstrat o structură similară la aducții diselenenici $\text{R}_3\text{P}^+-\text{C}-\text{Se}-\text{Se}^-$.

Fosfinele terțiare se adăușează la grupele carbonil și dublele legături carbon-carbon polarizabile, cu formarea de saruri de fosfoniu [47].

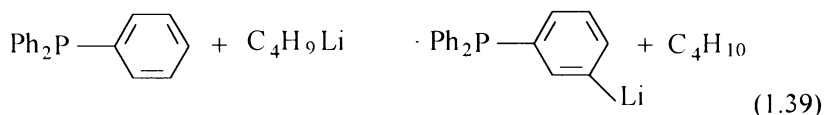
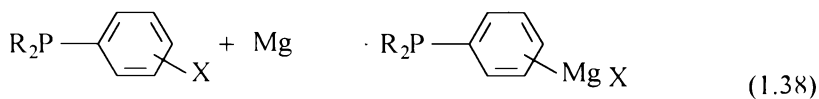


1.2.4. Reacții de substituție

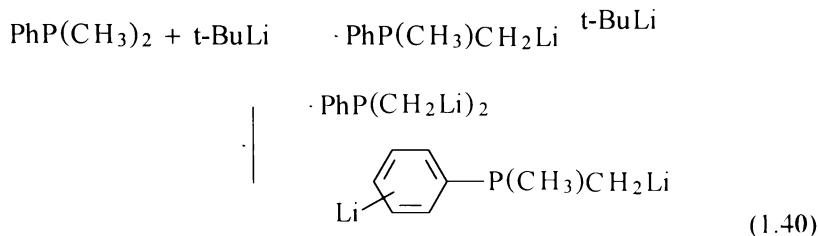
Acest tip de reacții este limitat deoarece substituția electrofilă conduce de obicei la obținerea derivaților fosforului pentavalent. Astfel, reacția fosfinelor terțiare cu halogen conduce la dihalogenofosforani, iar cu acid azotic la fosfinoxizi conținând grupe nitro [48, 49].

Reacții de substituție propriu-zisă dau fosfinele aromatice substituie cu halogen, care reacționează cu compuși organometalici rezultând fosfine metalate.

O cale mult mai directă constă în reacția dintre trifenilfosfina și butillitiu conducând la metalarea în *meta* [50].

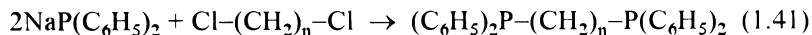


Dacă în molecula fosfinelor este prezentă o grupare metil sau benzil, prima metalare are loc la metil sau benzil. Dimetilfosfina este monometalată întotdeauna la gruparea metil, în timp ce al doilea atom de metal (litiu) intra sau în gruparea metil sau în gruparea fenil [51].

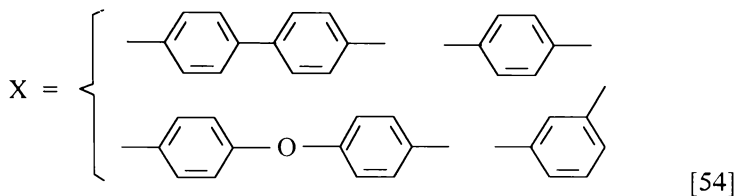
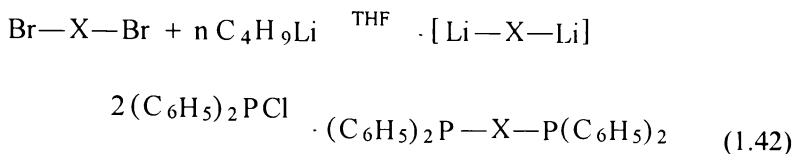


Metalarea fosfinelor optic active are loc cu retenție de configurație [52].

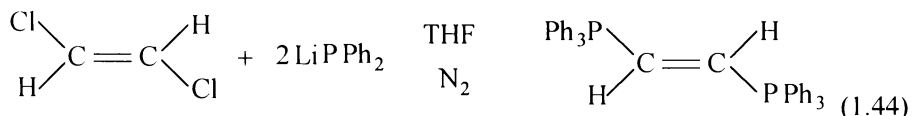
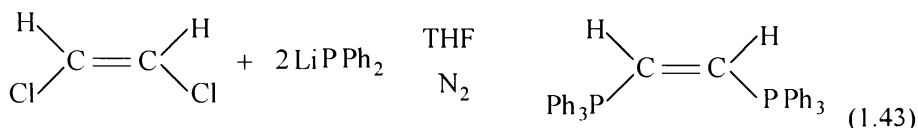
Tot în cadrul reacțiilor de substituție pot figura și obținerile de fosfine în urma interacțiilor de tipul:



Amestecând o soluție de difenilfosfura de sodiu în dioxan sau tetrahidrofuran cu clorura de metilen, se obține metilen-bis-difenilfosfina. Un surplus de clorura de metilen este în acest caz, ca și la tratările cu alți dihalogenoalcani, de evitat pentru a exclude o cuaternizare a diterțfosfinelor formate [53].

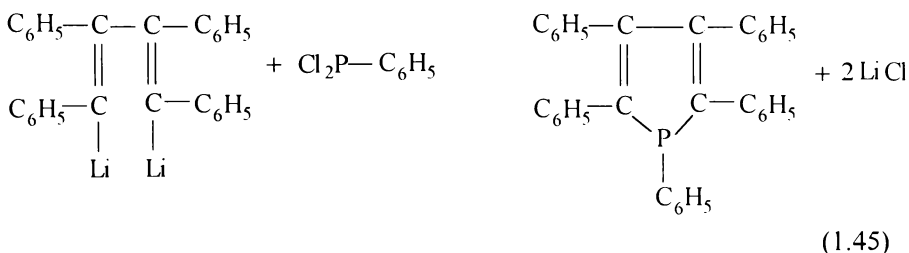


Tot în cadrul substituțiilor se încadrează reacțiile stereospecifice ale clorurii de vinil cu difenilfosfura de litiu.

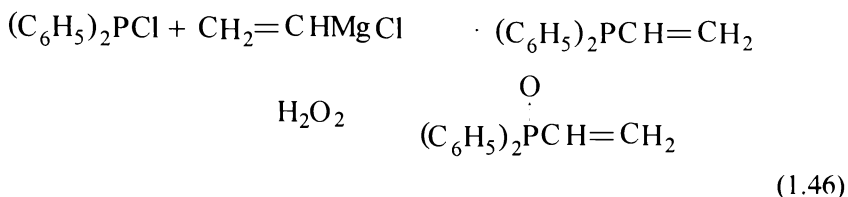


O înlocuire directă, implicând o stare de tranziție în care carbonul vinilic este rehibridizat la o stare sp^3 este de neconceput având în vedere absența inversiei. Ținând seama de retenția de configurație și de faptul că înlocuirea are loc în două etape, este obligatoriu să presupunem un mecanism în care au loc două procese cu retenție de configurație [55].

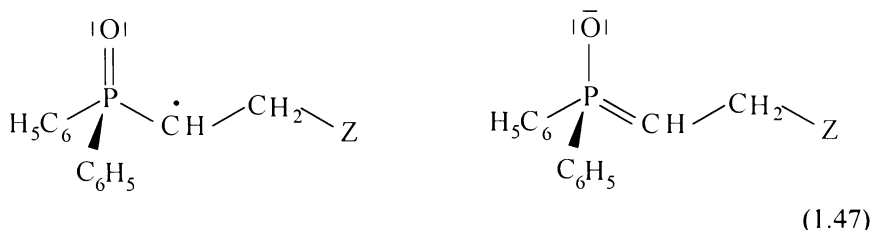
1,4-Dilitiu-1,2,3,4-tetrafenil butadiena da cu fenildiclorfosfina pentafenilfosfol cu randamente de până la 84% [56].



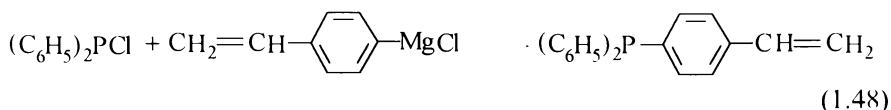
Sinteza monomerului difenil vinil fosfinoxid este tot o reacție de substituție.



Polimerizarea difenilvinilfosfinoxidului astfel obținut duce la obținerea de polimeri cu masa moleculară joasă și este una dintre reacțiile de polimerizare de referință deoarece nu există în moleculă atomi de hidrogen alilici care să poată lua parte la degradarea lanțului de propagare și gruparea vinil este conjugată cu cea fosfor-oxigen adiacentă radicalului de propagare [57].

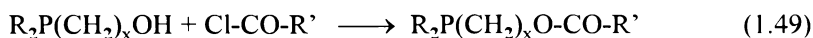


Similar se obține și p-stirildifenilfosfina [58].

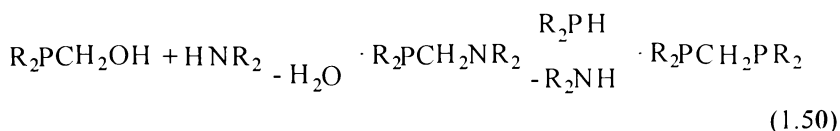


O categorie separată în cadrul reacțiilor de substituție ale fosfinelor se pot considera substituțiile grupelor funcționale grefate pe substituții atomului de fosfor.

Astfel grupele hidroxi-alchilice atașate fosforului pot fi esterificate cu cloruri de acizi fără a se modifica starea trivalentă a fosforului [59].



Hidroximetilfosfinele reacționează cu aminele secundare conducând la fosfine substituie cu grupa dialchilaminoetil [60].



Aceștia sunt compuși foarte activi și dau, de exemplu cu fosfine secundare, o nouă reacție de substituție obținându-se metilendifosfine [61].

Una dintre cele mai interesante substituții este aceea a sulfonării trifenilfosfinei cu acid sulfuric oleum cu 20% SO₃ liber. Sulfonarea inelelor

benzenice are ca efect și solubilizarea fosfinei în mediu apos, fiind astfel de o importanță deosebită. Studiile efectuate au indicat ca prima grupare sulfonică are o orientare meta [62, 63].

Clorocianidele fosforului trivalent se obțin prin substituția unei grupări nitril [64].



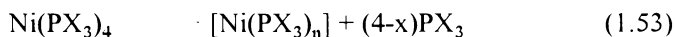
Toți acești produși de reacție sunt folosiți cu succes ca intermediari pentru alte procese chimice.

1.2.5. Formarea combinațiilor complexe

Fosfinele terțiare sunt nucleofili puternici și formează compuși coordinativi cu multe halogenuri metalice. De asemenea, ele înlocuiesc una, două sau mai multe molecule din carbonilii metalici dând compuși micști carbonil-fosfinici ai metalelor respective.

Acești complecși sunt catalizatori eficienți pentru o serie întreaga de procese industriale cum ar fi: hidrogenarea alchenelor, aldehydelor și cetonelor, ciclizarea olefinelor și a acetilenei, procese de hidroformilare, policondensare, hidrosililare.

Activitatea catalitică a compușilor de acest tip a fost atribuită disocierii unui ligand, urmată de coordinarea unei molecule de reactant [65].



Existând motivația pentru acest teren de cercetare s-au studiat, obținut și aplicat hidridocomplecși carbonilfosfinici ai metalelor tranzitionale: Ni, Os, Ru, Ir, Fe, Rh precum și ai Pt, Au, Pd.

Cea mai importantă reacție a alchenelor condusă în cataliză omogenă este hidroformilarea, respectiv adiția H_2 și CO la alchene pentru a produce aldehide, care apoi sunt convertite la alcooli.



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a fost folosit extensiv ca și catalizator, deși nu dovedește bună selectivitate, necesită condiții de reacție extrem de severe, iar recuperarea catalizatorului este un proces dificil și extrem de scump.

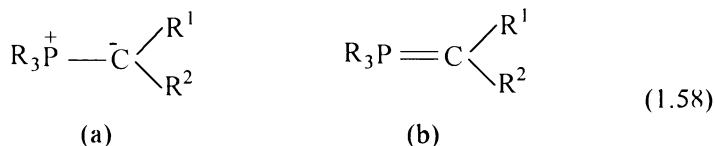
Prin adăugarea de fosfine cum ar fi Ph_3P și Bu_3P ca modificatoare a catalizatorului clasic dicobaltoctacarbonil, se poate conduce procesul la o presiune mult scăzută (apropiindu-se de presiunea atmosferică) și crește foarte mult selectivitatea spre produși neramificați. Speciile active s-a dovedit ca sunt

Alt avantaj al reacției Wittig este acela ca reacția este condusă în mediu alcalin în condiții foarte blânde. În consecință, este unica metoda potrivită pentru prepararea substanțelor ușor degradabile cum ar fi carotenoidele, metilsteroidii și a altor produși naturali.

1.2.6.1. Structura și proprietățile ilidelor.

Existența pentafenilfosforului a dovedit că, spre deosebire de azot, fosforul este capabil de a fi pentavalent pentru că el își poate extinde stratul de valență la 10 electroni prin folosirea orbitalilor d.

Alchiliden fosforanii pot fi considerați ca forme hibride de rezonanță a două structuri limita: ilida (a) și ilena (b).



O dovadă că alchiliden fosforanii posedă caracter de ilena a fost evidențiată într-un studiu cinetic, care a arătat că iodura de tetrametilfosfoniu este convertită la ilida mult mai repede decât iodura de tetrametilamoniu, în ciuda faptului că protonii în sarea de fosfoniu sunt sub influența unor forțe coulombiene mai slabe decât acelea din sarea de amoniu (distanțe de legătură P-C = 1,87Å; N-C = 1,47Å).

Accastă tendință mai mare pentru formarea fosforilidelor reflectă stabilitatea stării de tranziție, prin interpenetrarea orbitalilor p și d.

Reactivitatea alchiliden fosforanilor este determinată de distribuția sarcinilor negative în moleculă, care la rândul ei depinde de natura substituenților R¹ și R² din porțiunea alchilidenică, la fel ca și de natura substituenților R de la fosfor.

Astfel, caracterul nucleofil al fosforului este scăzut și în același timp stabilitatea este marită dacă perechea de electroni neparticipanți de la atomul de carbon este delocalizată spre substituenții R¹ și R². La modul general, substituenții R¹ și R² atragători de electroni vor stabiliza sarcina negativă și în consecință vor reduce reactivitatea ilidei.

Metilnifenilfosforul, R¹ și R² = H, unde nu există astfel de interacții, este extrem de reactiv și de nestabil, de mare nucleofilicitate.

Substituenții R de la fosfor, de asemenea influențează reactivitatea alchiliden fosforanilor deoarece ei sunt capabili de a crește rezonanța cu orbitalii d ai fosforului, în consecință favorizând transformarea în ilena a hibridului de rezonanță.

O interpatrundere scazuta a orbitalilor d marește rezonanța spre forma ilida și totodata reactivitatea fosforanului.

Din cele menționate, rezulta ca grupele atragatoare de electroni care sunt substituenți ai fosforului în alchilidenfosforani vor crește rezonanța orbitalilor d și vor favoriza forma de ilena, în timp ce grupele respingatoare de electroni vor mari probabilitatea existenței formei ilida.

Ar fi de așteptat ca alchiliden trialchilfosforanii, în care sarcina pozitiva formala este redusa prin efectul inductiv donor al grupelor alchil sa fie mult mai reactivi decât alchiliden trifenilfosforanii în care efectele grupelor fenil au efect opus.

În general, acidul conjugat al unui fosforan va fi cu atât mai puternic, cu cât este mai importanta forma ilena (și deci rezonanța orbitalilor d), deci o sare de fosfoniu mai acida va corespunde la un fosforan mai puțin reactiv și invers.

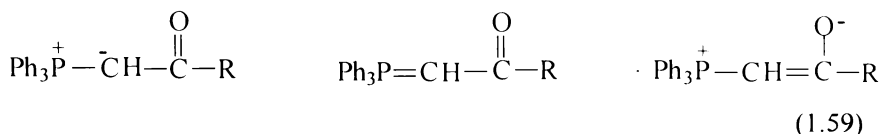
Este posibil sa se estimeze reactivitatea unei ilide din valoarea pK_a a acidului conjugat.

Oricum, un lung șir de experimente în domeniu au demonstrat ca alchiliden trialchilfosforanii sunt superiori alchiliden trifenilfosforanilor numai în câteva cazuri speciale [74-77].

Reactivii Wittig pot fi împărțiți în doua grupe, corespunzator reactivității lor.

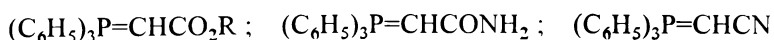
Primul și cel mai mare grup include alchiliden fosforanii de mica stabilitate și mare reactivitate, în timp ce grupul al doilea cuprinde alchiliden fosforanii de înalta stabilitate, nereactivi, stabilizați prin rezonanța, foarte stabili la hidroliza.

De exemplu, acilmetiltrifenilfosforanul, un compus cristalin, incolor, hidrolizabil doar la temperaturi înalte, își datoreaza stabilitatea rezonanței dintre structurile limita la care participa inclusiv gruparea carbonil.



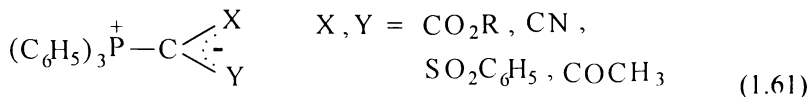
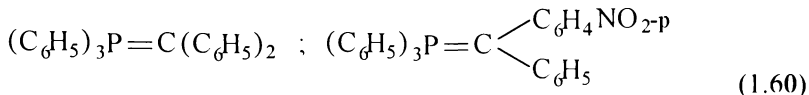
În ciuda acestei stabilizari prin rezonanța, și acest compus sufera reacție Wittig cu compuși carbonilici reactivi cum ar fi benzaldehida, dar nu și cu ciclohexanona. Similar, formilmetilen trifosforanul reacționeaza repede cu aldehidele în benzen la reflux, dar nu și cu cetonile.

Carbalcoximetiltrifenilfosforanul, carbamidometiltrifenilfosforanul și cianometiltrifenilfosforanul sunt compuși cristalini, stabili [78].

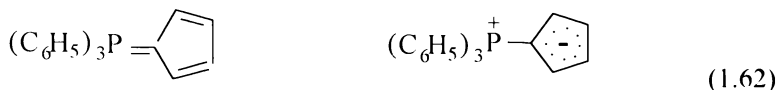


Inlocuirea celui de-al doilea atom de hidrogen în grupa metilen printr-un substituent atragator de electroni, conduce la o scadere atât de accentuata a reactivității fosforanilor încât ei devin inactivi chiar față de alchida.

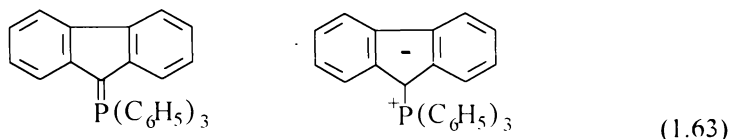
Astfel de compuși sunt difenilmetilentrifenilfosforanul, fenil-4-nitrofenilmetilentrifenilfosforanul, precum și compușii de tipul c), la care spectrele UV arata ca sarcina negativa este extins delocalizata [79].



Carbonul metilenic poate sa faca parte și dintr-un sistem cvasiaromatic ducând la scaderea caracterului de carbanion al ilidei. Ciclopentadienilidentrifenilfosforanul de exemplu, nu reacționeaza cu benzofenona sau ciclohexanona [80, 81].



Fluorenilidentrifenilfosforanul [82] este considerabil mult mai reactiv. El sufera reacții Wittig cu un numar mare de alchide obținându-se alchene. Dipolmomentul acestuia în valoare de 7,05 D accentueaza importanța formei de rezonanță ilida.

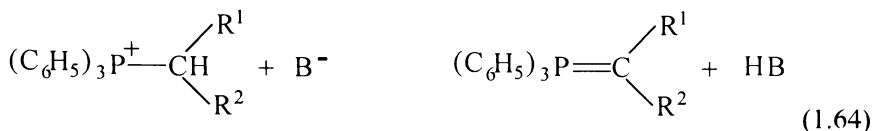


Inlocuirea grupelor fenil cu grupe alchil la atomul de fosfor conduce la o creștere marcanta a reactivității.

1.2.6.2. Prepararea alchilidenfosforanilor

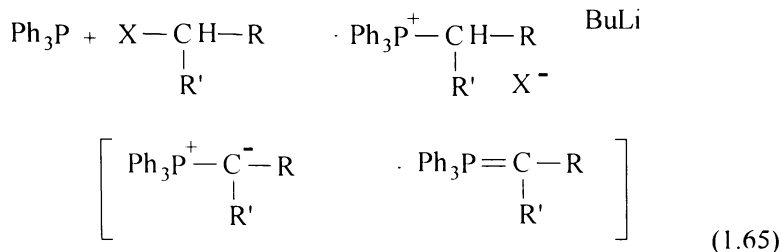
1.2.6.2.1. Prepararea alchilidenfosforanilor pornind de la saruri de fosfoniu

In general, reactivii Wittig se prepara prin acțiunea bazelor asupra halogenurilor de trifenilalchilfosfoniu [83].



Formarea alchilidenfosforanilor prin înlocuirea unui proton din molecula sarii sub influența bazei este o reacție reversibilă.

Cel mai adesea sarurile de fosfoniu se obțin din fosfine și o halogenură de alchil.



De obicei această secvență de două reacții poartă numele de reacție Wittig, alături de etapa finală a transformării compușilor carbonilici.

Sarurile de fosfoniu mai pot fi obținute prin adăugarea de fosfine la alchene. Alegerea condițiilor de reacție depinde esențial de natura ilidei dorite.

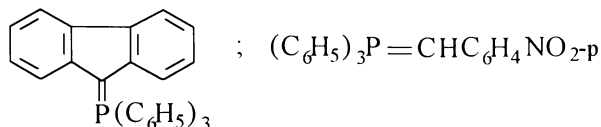
Fosforanii sensibili la acțiunea aerului și a umidității trebuie preparați într-un mediu anhidru sub atmosfera de gaz inert, folosind compuși organometalici drept acceptori de protoni. În general, metoda constă în adăugarea unei soluții eterice de fenilitiu sau butilitiu sub curent de azot, unei suspensii de sare de fosfoniu în eter, tetrahidrofuran sau alți solvenți potriviți. Reacția decurge la rece și formarea fosforanilor este urmată la scurt timp de apariția unei culori intense galbene sau roșii.

Alchilidenfosforanii care nu reacționează cu funcțiunea carboxamidică pot fi preparați în dimetilformamida ca solvent. Deoarece multe saruri de fosfoniu se prepara în dimetilformamida, nu mai este necesară în acest caz izolarea sarii cuaternare [84, 85].

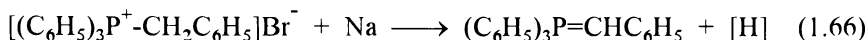
O altă metodă de preparare a alchilidenfosforanilor folosește alcoxi ai metalelor alcaline drept acceptori de protoni, de obicei în alcoolul corespunzător, ca solvent. Simplitatea acestei metode atrage mult atenția. Este permisă astfel prepararea ilidelor instabile direct în prezența compușilor carbonilici minimizând posibilitatea reacțiilor secundare.

Ilidele stabilizate prin rezonanță, stabile la hidroliză, pot fi preparate prin acțiunea hidroxizilor metalici în soluția apoasă a sarurilor de fosfoniu [86, 87]. De obicei, fosforanii de acest tip precipită în formă cristalină și pot fi uscați fără precauții speciale, la aer.

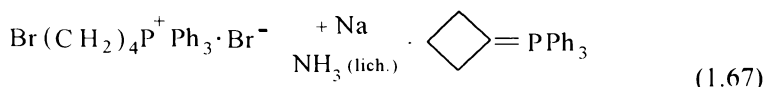
Cu sărurile de fosfoniu suficient de acide pot fi folosite baze mai slabe. De exemplu, fluorenilidtrifenilfosforanul poate fi preparat prin acțiunea hidroxidului de amoniu asupra sarurilor de fosfoniu corespunzătoare și paranitrobenzilidtrifenilfosforanul prin acțiunea ca baza a carbonatului de sodiu.



O metoda diferita implica reacția dintre halogenurile de fosfor cuaternar și sodiu metalic.

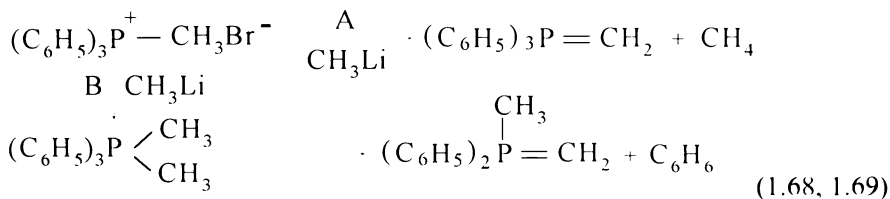


Prin reducere cu sodiu în amoniac lichid, a fost obținuta ciclobutilidtrifenilfosforanul, ilida obținuta fiind nerigidizata, cu devieri de la structura plana [88].

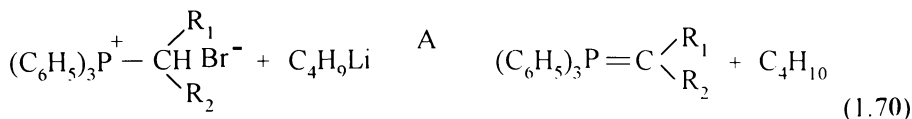


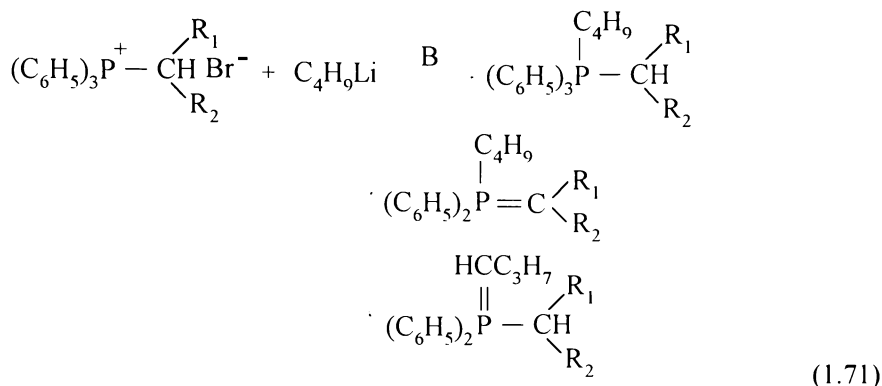
Mecanismul formarii ilidelor prin interacțiunea dintre compușii organometalici ai litiului și sarurile de fosfoniu este un studiu extrem de interesant [89].

Baza, nu numai ca elimina un proton de la atomul de carbon din poziția α , ci într-o oarecare masura se adăunează la fosfor formând un intermediar pentavalent care apoi generează un alchilidenfosforan și o hidrocarbura.



Formarea benzenului, obținut în cantitate mare, poate fi explicata numai prin acceptarea variantei B de reacție. Trebuie subliniat ca oricum, marca parte a reacțiilor decurg pe calea A. Totuși, din studiul posibilităților rezulta ca se va elimina pe cât posibil folosirea butillitiului preferându-se fenillitiul.

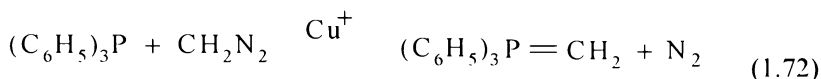




Reacțiile secundare ce au loc la prepararea alchilidenfosforanilor din sarurile de fosfoniu sunt rare și pot fi complet evitate prin alegerea cât mai adecvata a condițiilor de reacție.

1.2.6.2.2. Obținerea alchilidenfosforanilor pornind de la fosfine terțiare.

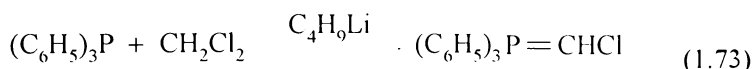
Prepararea metilentrifenilfosforanului din diazometan și trifenilfosfina a reușit cu mare succes sub influența catalitică a clorurii cuproase.



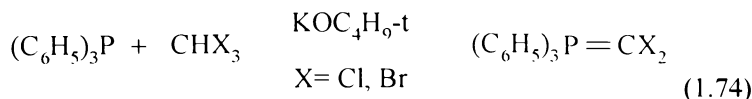
Este bine ca aceasta reacție să fie condusă în prezența compușilor carbonilici pentru ca altfel, ilidele dau reacții cu compușii diazo în exces [89].

Adiția carbenilor la trifenilfosfina, descoperită simultan de Wittig, Speziale și Seyferth, de asemenea a condus la obținerea de alchilidenfosforani, folosiți pentru sinteza olefinelor monohalogeno substituie și 1,1-dihalogeno substituie.

De exemplu, acțiunea butililitului asupra unei soluții de trifenilfosfina în clorura de metilen la -60°C , conduce la clorometilentrifenilfosforan [90-92].

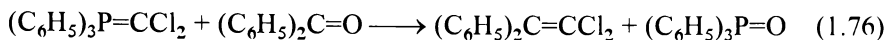
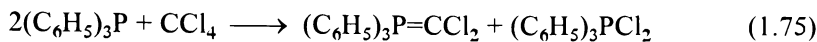


Printr-o metoda similara s-a obținut și dihalogenometilentrifenilfosforanul.

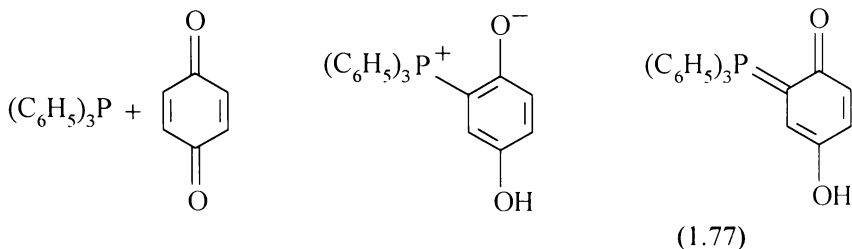


În contrast cu aceasta raportare, s-a obținut $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C}(\text{OCMe}_3)_2$ prin reacția dintre trifenilfosfina și tribrommetan în exces de terțbutanoat de potasiu [93].

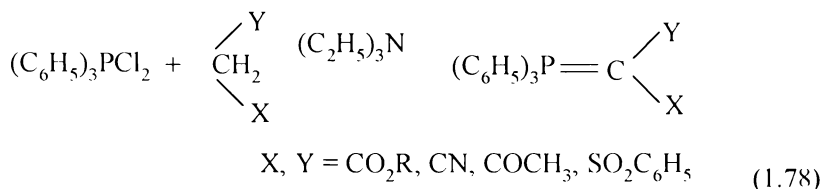
Cu bun randamente au loc reacțiile:



Benzochinona și trifenilfosfina se combina și dau un fosforan stabil de culoare galben-verzuic [94].



1.2.6.2.3. Prepararea alchilidenfosforanilor de înaltă stabilitate pornind de la dihalogenfosforani.

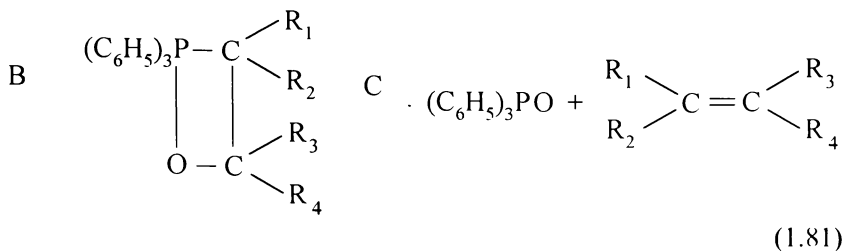


Cerectari recente pornesc de la difluorofosforani sau chiar perfluoroalchilidifluorofosforani. De exemplu R₃PF₂ unde R este un radical alchil C₂-C₆ perfluorurat, se obține prin fluorurarea electrochimică a R₃PO cu acid fluorhidric, cu randamente de 78-86% [95].

Tot prin oxidare electrochimică pe electrod de platina, în acetonitril și în prezența de fluorura de n-hexilamoniu, se obțin structuri de tipul R'₂R₁PF₂ (R' = R₁ = Et, Pr, Bu, Ph, Pentil sau R' = Et, R₁ = Ph) [96].

1.2.6.2.4. Sinteze de fosforilide din saruri de bisfosfoniu

Sub acțiunea fenilitiului în eter, sarurile de fosfoniu sufera eliminare Hofmann, când exista un hidrogen acid în poziție α față de fosfor.



În prima etapă, are loc adăuția nucleofilă a alchilidenfosforanului în forma de ilidă la funcțiunea carbonică polarizată, ducând la obținerea unei fosfoniubetaine.

Ca o consecință a mării afinități a fosforului pentru oxigen și a posibilității de marire a stratului de valență a fosforului la 10 electroni, se formează în continuare o legătură P-O, generându-se un compus ciclic de 4 atomi, care apoi se rupe în două molecule: trifenilfosfinoxidul și o alchenă.

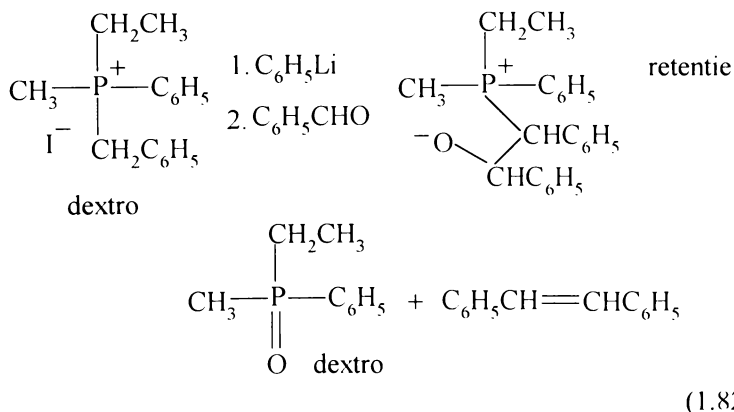
Etapa A poate sau nu să fie o reacție de echilibru. Etapele B și C constau în eliminarea trifenilfosfinoxidului și pot fi simultane.

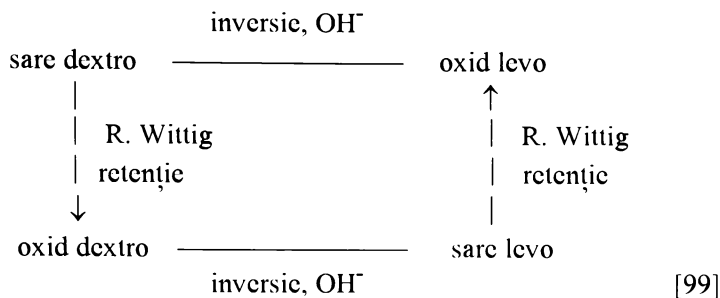
Atât etapa A cât și etapele B și C pot fi determinante pentru viteza de reacție.

Etapa A s-a demonstrat că este reversibilă pentru ilidele stabile (cele conținând COR, CN, etc.). Etapa A s-a demonstrat de asemenea că este reversibilă pentru cel puțin o ilidă instabilă.

În concordanță cu acest mecanism, o sare de fosfoniu optic activă $\text{RR}'\text{R}''\text{P}^+\text{CHR}_2$ își va păstra configurația pe tot parcursul reacției și de asemenea, configurația se va păstra și în fosfinoxidul corespunzător rezultat în urma eliminării *cis* [98].

Deci reacția Wittig are loc cu retenție de configurație la atomul de fosfor.





Din punct de vedere al cineticii reacției Wittig, studii recente efectuate asupra reacției dintre benzaldehida și benzilidentrifenilfosforan au dus la concluzia ca reacția este de ordinul 1 în raport cu fiecare reactant [100].

Se poate examina situația dacă etapa A este mai rapidă decât etapele B, C sau invers.

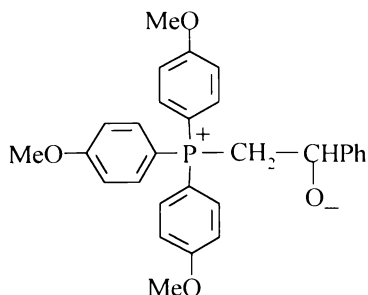
S-a aratat ca o ilida este mai stabilă și deci mai puțin reactivă în prezența grupelor cu efect atragător de electroni la atomul de carbon.

Alt factor cu implicație diferită este prezența grupelor donoare de electroni la atomul de fosfor. Aceste grupe stabilizează forma ilida în detrimentul legăturii duble C=P, scăzând sarcina pozitivă la atomul de fosfor. Aceste efecte măresc reactivitatea ilidei și explică de ce trialkilfosforilidele sunt mai reactive decât triarilfosforilidele.

Pe de altă parte, odată ce betaina este formată, acești factori lucrează exact invers. Grupele cu efect atragător de electroni de la atomul de carbon măresc reactivitatea betainei, pentru că ele stabilizează prin conjugare dubla legătura nou creată, iar substituenții cu efect donator de electroni la atomul de fosfor micșorează reactivitatea betainei, pentru că micșorează sarcina pozitivă a atomului de fosfor și îl fac pe acesta mai puțin atractiv pentru oxigenul reactiv.

Concluzia desprinsă este aceea că pentru ilidele ce conțin substituenți cu efect donator de electroni la atomul de fosfor, prima etapă va fi mai rapidă decât următoarele.

În unele cazuri s-a putut într-adevăr, să se izoleze betaina. Un astfel de exemplu este [101]:



Daca, în schimb, exista substituenți cu efect atragator de electroni la atomul de carbon, atunci prima etapa va fi mai lenta decât urmatoarele și va fi mult mai dificil sa se izoleze betaina. Pâna în prezent, nici o raportare a izolarii unei astfel de betaine nu a fost făcuta.

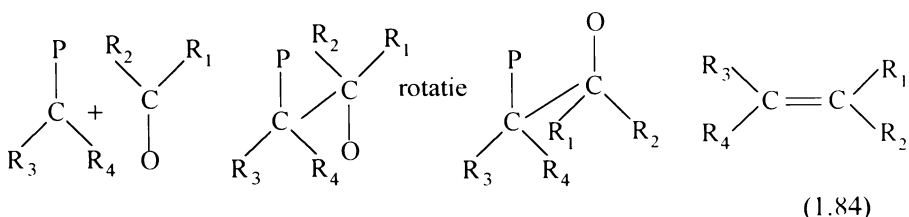
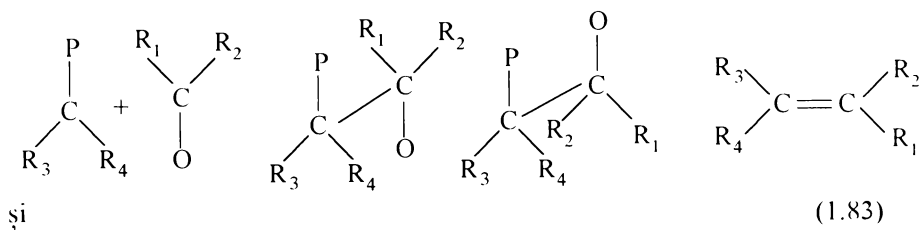
Așa cum era de așteptat, reversibilitatea etapei A este mai importanta când betaina este stabila.

In cazurile în care betaina are 2 atomi de carbon asimetrici, exista doua perechi de diastereomeri.

Daca formarea betainei este reversibila, atunci diastereomerul mai stabil din punct de vedere termodinamic va fi format cu precadere și acest diastereomer va da în mod normal o cetna trans [102, 103].

In cazul în care formarea betainei nu este un proces reversibil, forma diastereomerului va fi determinata de modul în care are loc atacul ilidei asupra compusului carbonilic.

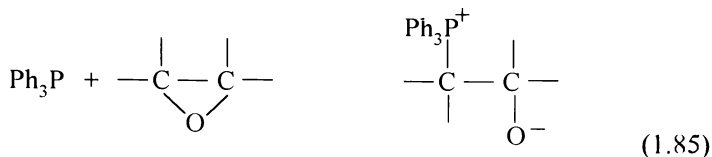
Odata ce betaina este formata, stereochimia alchenei este determinata de faptul ca eliminarea este "cis" [104, 105]. Pot apare astfel doua posibilitați:



In urma acestei discuții, rezulta ca ilidele formate din trifenilfosfina și aldehide sau cetone normale vor forma alchene cis sau amestecuri de alchene cis și trans, dar acele ilide care sunt formate de la trialchilfosfine sau de la aldehide și cetone ce conțin grupe stabilizatoare vor da alchene trans [106].

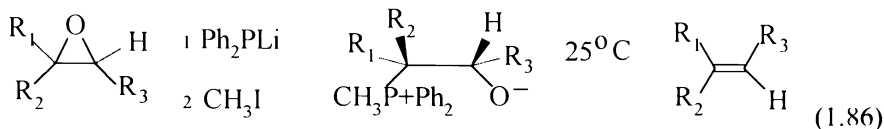
Oricum, se pare ca este posibil sa controlam reacția astfel încât sa se obțină cu precadere alchene cis sau trans.

Betainele pot fi formate și altfel, prin atacul nucleofil al fosfinelor terțiare asupra epoxizilor:

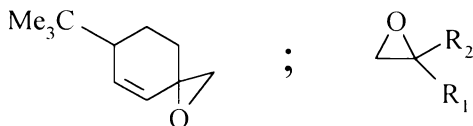


Betainele formate în acest fel pot fi și ele convertite în alchene.

Astfel, fosfura de difenillitiu în tetrahidrofuran deschide ciclul stereospecific și cuaternizarea produsului cu iodura de metil conduce direct la obținerea betainei. Alchena care se obține este formată prin inversie relativ cu epoxidul de la care se pornește.



În ultimul timp, acest tip de reacție este mult investigat. Astfel, prin acțiunea unei triarilfosfine de tipul R_3P , unde $\text{R} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ asupra unor cicluri epoxidice de tipul



au fost obținute alchenele corespunzătoare [107].

1.3. Notiuni de electrochimia compușilor organofosforici

Electrochimia compușilor organofosforici reprezintă un domeniu nou al cercetării în electrochimia organică. Ea este puțin cunoscută, comparativ cu cea a compușilor organici ai elementului anterior din grupa a V-a, azotul [108-111]. Doar în ultimul timp, cercetările asupra comportamentului electrochimic al acestor compuși a dobândit un caracter sistematic și profund, rezultând importanța deosebită atât din punct de vedere teoretic cât și practic al domeniului de cercetare menționat. În acest sens, pot fi amintite reacțiile electrochimice ale alchilfosfinelor, arilfosfinelor și fosfinoxidilor [113, 114], ale fosfiților și fosfaților organici [115, 116], ale sarurilor cuaternare de fosfoniu [43, 45, 117], precum și ale compușilor fosfinici ai unor metale tranzitionale [118].

În cele ce urmează vor fi tratate câteva aspecte de bază legate de generarea electrochimică a fosfinelor și transformarea lor pe electrod.

1.3.1. Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei

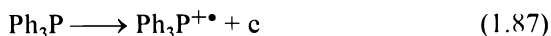
Trifenilfosfina reprezintă compusul de referință al seriei arilfosfinelor. Fiind cel mai studiat, proprietățile sale, importanța sa și a derivaților săi sunt bine determinate. O mare parte din studiile de electrochimie ale compușilor organofosforici au ca bază de plecare acest compus.

Cea mai importantă reacție de electrod a trifenilfosfinei constă în generarea anodică a cation-radicalului trifenilfosfinei urmată de reacția cu parteneri nucleofili prezenți în soluție.

În timp ce pentru generarea radicalilor liberi au fost intens folosite tehnicile de fotoliză și termoliză, s-au efectuat foarte puține studii referitoare la obținerea acestora prin metode electrochimice, în special începând cu deceniul al VIII-lea al secolului nostru [119].

Cation-radicalii de tipul $L_3P^{+\bullet}$ sunt implicați în multe procese chimice și electrochimice. Aceste specii puternic reactive și cu timp de viață scurt în soluție, fac ca studiile de rezonanță electronică de spin efectuate asupra lor să fie foarte dificile [120].

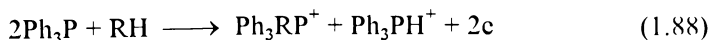
Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei decurge, în prima etapă, prin cedarea unui electron și formarea unui cation radical, în conformitate cu ecuația de reacție (1.87).



În ceea ce privește formarea cation-radicalilor de tipul $L_3P^{+\bullet}$, studii recente au arătat [120] că există o scădere semnificativă a potențialului de oxidare al organofosfinelor pe măsură ce numărul de substituenți voluminoși atașați la atomul de fosfor crește.

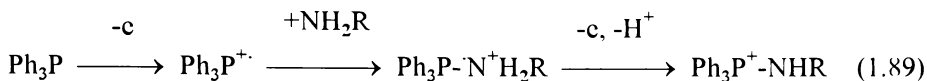
Acest rezultat poate fi pus pe seama aplatizării geometriei piramidale existente în trifenilfosfina, indusă de substituenții voluminoși. Aceasta aplatizare este însoțită de o creștere a caracterului 3p al orbitalilor, ceea ce determină o mai ușoară îndepărtare a unui electron.

Cation-radicalul trifenilfosfinei $Ph_3P^{+\bullet}$, generat electrochimic, este un agent electrofil suficient de puternic și este în stare să se stabilizeze reacționând la temperatura camerei cu compuși cu nucleofilicitate oricât de slabă. Astfel, oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei este de așteptat să genereze ioni de fosfoniu extrem de variați, prin proceduri simple, fără adaosuri scumpe, după ecuația de reacție (1.88), general-valabilă pentru un partener nucleofil oarecare, când se realizează un consum de 1 electron pentru o moleculă de trifenilfosfină.



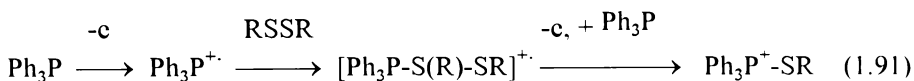
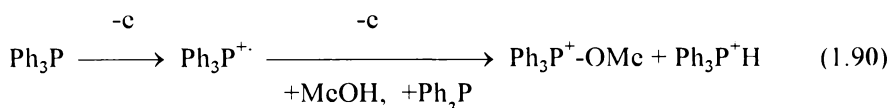
Ionii cuaternari de fosfoniu, indiferent de stabilitate, s-a dovedit ca ocupa o poziție importanta în chimia compușilor organofosforici (v. 1.2.6.2.1.)

A fost raportata [113] prepararea electrochimica într-o singura etapa a perchloratilor de alchilaminotrifenilfosfoniu, metoda fara de care obținerea acestor saruri, pe cale chimica, în condiții similare de lucru, sau nu este posibila, sau durcaza câteva zile.



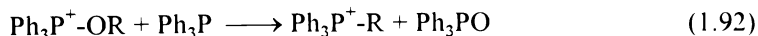
Perclorații de monoalchilaminotrifenilfosfoniu se obțin sub forma de cristale albe în urma electrolizei PPh₃ în acetonitril, conținând un exces de amina primara. Aminele folosite, care au dat rezultate bune au fost: n-propilamina, i-propilamina, i-butilamina, t-butilamina, ciclohexilamina.

Electroliza la potențial controlat a PPh₃ în acetonitril, conținând diferiți alcooli primari sau dialchilsulfuri, conduce la formarea sarurilor de alcoxi-respectiv alchiltiotrifenilfosfoniu de tipul [Ph₃P⁺-X][ClO₄⁻]. Au fost izolați compușii cu X= OMe, OEt, OPrⁿ, SMe, SEt, SPRⁿ [122].



Ionii de fosfoniu, având cel puțin o grupare alcoxi, sunt de obicei instabili, suferind de exemplu, reacții de tip Arbuzov și nu pot fi ușor izolați. Cu contraioni slab nucleofili aceste saruri au putut fi totuși izolate și s-au dovedit a fi valoroși agenți de alchilare.

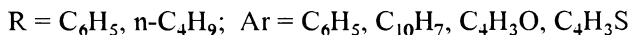
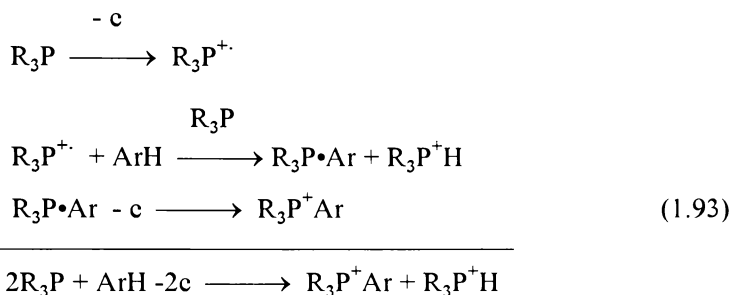
Electroliza PPh₃ în prezența de t-butanol sau alcool benzilic conduce la formarea ionilor de alchiltrifenilfosfoniu, conform reacției (1.92).



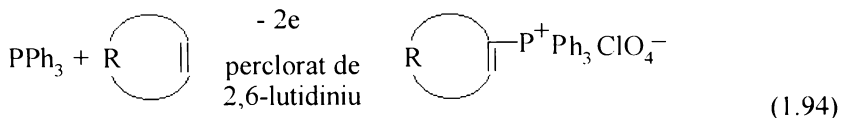
Conform rezultatelor obținute, reactivitatea Ph₃P⁺-OR pentru reacția (1.92) în care R = PhCH₂ > t-Bu > Me > Et ≈ n-Pr indica faptul ca pentru Ph₃P⁺-OCH₂Ph și Ph₃P⁺-OBu^t reacția decurge dupa un mecanism SN1, în timp ce pentru celelalte saruri decurge dupa un mecanism SN2.

Prin oxidarea anodica a fosfinelor terțiare pe electrod de Pt în prezența compușilor aromatici și heteroaromatici ArH [123] este posibila arilarea electrochimica a fosfinelor cu formarea cationilor de aril(heteroaril)fosfoniu. In

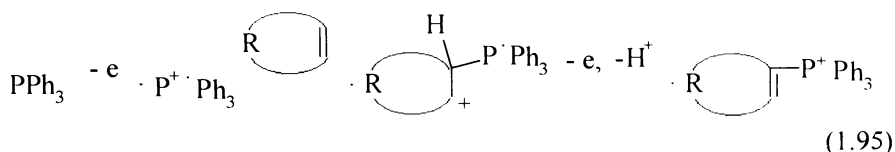
timpul electrolizei soluția devine mai acida. Se pare ca în formarea legaturilor P-Ar se rupe un proton și o parte din fosfina inițială este îndepărtată din aria de reacție a electrodului din cauza protonării ei [112].



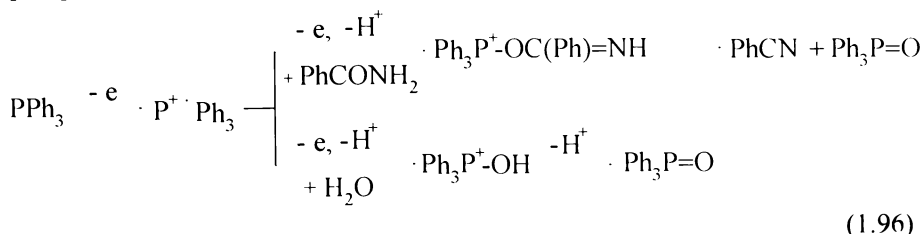
Electroliza la potențial constant a trifetilfosfinei în diclorometan pe electrod de grafit, în prezența cicloalchenelor da sarurile corespunzătoare de 1-cicloalcheniltrifenilfosfoniu, cu randamente bune, cc.(1.94), (1.95) [45].

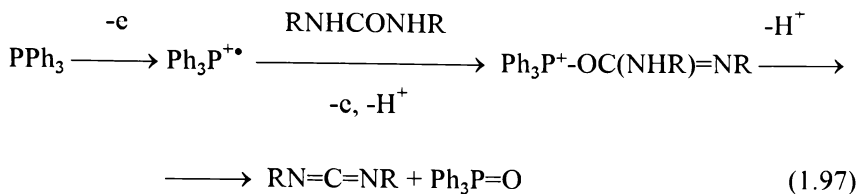


cicloalchena = ciclopentena, ciclohexena, cicloheptena, ciclooctena



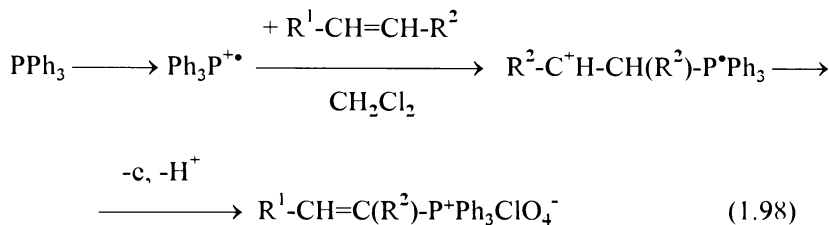
Electroliza la curent constant a PPh_3 în diclorometan în prezența amidelor primare și a ureilor N,N'-disubstituie duce la formarea de nitrili și carbodiimide [125].





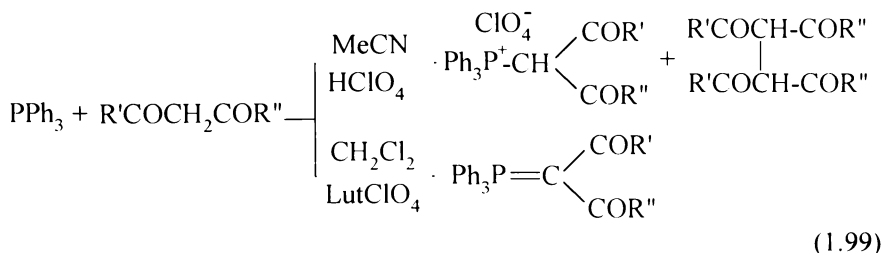
În cele două cazuri mai sus amintite, sarurile de fosfoniu sunt instabile obținându-se nitrilii sau carbodiimidele.

Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei în diclorometan pe anod de grafit în prezența olefinelor s-a dovedit a fi o metoda convenabila pentru prepararea perchloratilor de 1-alchenil- trifenilfosfoniu în condiții blânde de reacție [126], cu randamente de 50-70%.



S-au obținut sarurile de fosfoniu ale 1-metilciclohexenci, ciclohexenci, stirenului, 4-metilstirenului, 1,3-ciclohexadienci, etilenci.

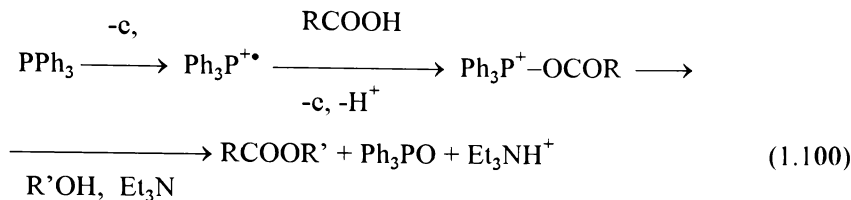
Oxidarea electrochimică a PPh_3 în MeCN, în prezența compușilor 1,3-dicarbonilici $\text{R}'\text{COCH}_2\text{COR}''$ cu HClO_4 ca electrolit suport duce la formarea sarurilor de fosfoniu de forma $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{COR}')\text{COR}'' \text{ClO}_4^-$ cu obligativitatea ca R' sau R'' sa fie o grupare fenil [127]. Pe de alta parte electroliza în CH_2Cl_2 cu perchlorat de 2,6-lutidiniu conduce la fosforanii de tip $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COR}')\text{COR}''$, direct din fosfina și compusul 1,3-dicarbonilic, cu randamente excelente. În acest din urma caz nu este necesar ca R' sau R'' sa fie o grupare fenil.



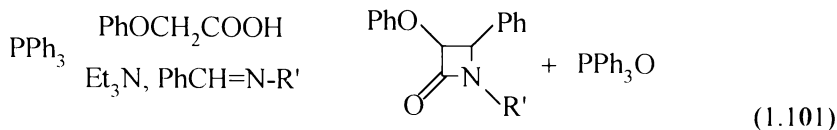
Prepararea fosforanilor într-o singura etapa, sub condiții de reacție blânde, are o mare utilitate pentru chimia preparativa, în special pentru reactivii Wittig.

În prezența acizilor carboxilici, oxidarea anodica a trifenilfosfinei în mediu de CH_2Cl_2 conținând perchlorat de 2,6-lutidiniu ca electrolit suport duce la ioni de

acetoxifosfoniu $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{OCOR}$, care pot fi convertiți *in situ* în esteri, amide sau β -lactame în condiții blânde de reacție [128].



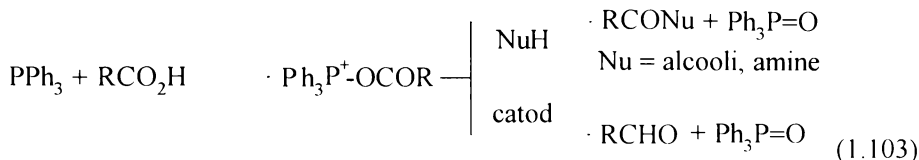
Conform aceluiași mecanism, decurg și reacțiile corespunzând ecuațiilor (1.101) și (1.102).



$\text{R}' = i\text{-Pr}$, randament 63%; $\text{R}' = \text{Bu}$, randament 66%



Electroliza trifenilfosfinci în prezența de L- α -aminoacizi într-o celulă necompartimentată, la -30°C , sub atmosfera de azot, cu perchlorat de trifenilfosfoniu ca electrolit suport, duce în prima fază la formarea anodică a ionului de aciloxitrifenilfosfoniu care poate reacționa cu agenți nucleofili, dar mai interesant, se reduce pe catod formând trifenilfosfinoxid și L- α -aminoaldehide, cu randamente bune, fara, sau cu puțină racemizare [129], cc. (1.103).



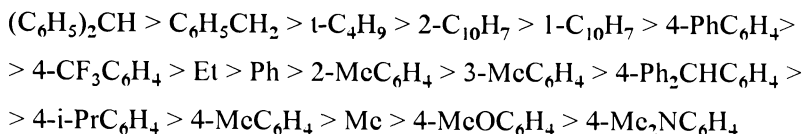
Oxidarea anodică a trifenilfosfinci ocupa o poziție importantă în chimia compușilor organofosforici, domeniul de cercetare fiind extrem de vast, atât prin diversitatea partenerilor de reacție nucleofili, cât și prin influența condițiilor de lucru asupra rezultatelor sintezelor electrochimice.

1.3.2. Obținerea fosfinelor prin reducerea electrochimică a sarurilor de fosfoniu.

Reducerea electrochimică a sarurilor de fosfoniu reprezintă o cale avantajoasă din punct de vedere economic de obținere a fosfinelor.

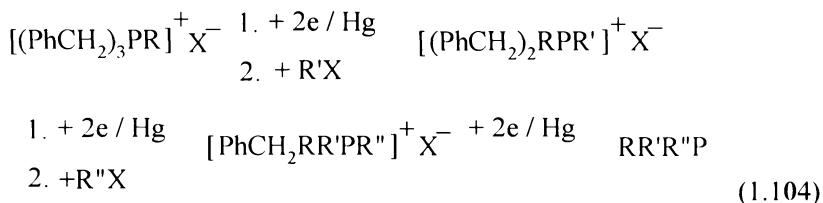
Uzual se folosesc anozii de carbon, înconjurați de o diafragma de ceramică. Reducerea are loc în soluție apoasă la 70-90°C, tensiunea pe celula de 24 V și intensitatea curentului de 2-6 A ($S_{\text{catod}} = 2 \text{ dm}^2$). Fosfinele terțiare sunt izolate apoi prin extracție cu eter, urmată de distilare (randament: 80-90%) [133].

Ordinea de eliminare a radicalilor pe catod de mercur este dată de labilitatea grupelor legate de fosforul central [130, 131]:



Constantele σ Hammett ale substituenților grefați pe nucleul benzenic au valori descrescătoare în paralel cu această serie de ușurință a eliminării. Acest fapt conduce la concluzia că acea legătură P-C care are cea mai mică densitate de electroni este scindată cu cea mai mare ușurință.

Ruperea preferențială a grupării benzil a fost folosită cu succes pentru prepararea unui număr mare de fosfine terțiare asimetrice [28].

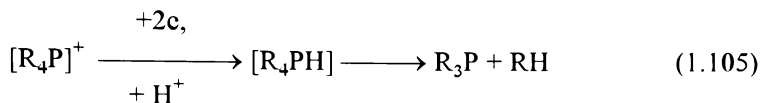


Reducerea electrolitică decurge stereospecific. Astfel, reducerea sarurilor de fosfoniu optic active produce fosfine terțiare optic active (în acest fel au fost obținute pentru prima dată fosfinele terțiare optic active). Aceasta descoperire stabilește fără îndoială faptul că atomul de fosfor ocupă vârful unui tetraedru și în contrast cu azotul, inversia de configurație nu are loc, atomul de fosfor neschimbându-și poziția față de planul liganzilor. De exemplu, fosfina optic activă n-PrMcPhP racemizează doar după ce este pastrată în toluen la fierbere timp de cel puțin 3 ore. Ea poate fi distilată sub presiune redusă (p.f. 86-88°C/3mmHg), pierderea de activitate optică fiind foarte mică ($[\alpha]_D = +36,8 \rightarrow +29,1^\circ$). Distilarea la presiunea atmosferică (230°C) cauzează în schimb racemizarea completă.

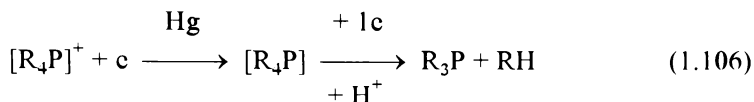
Fosfinele terțiare optic active își mențin configurația în procesele de alchilare, oxidare și sulfurare.

Mecanismul reducerii electrolitice nu este clarificat [133, 134]. S-a sugerat că ionul de fosfoniu acceptă 2 electroni într-o etapă generând un compus pentacovalent, care se descompune apoi prin pierderea unui ligand, care este mai

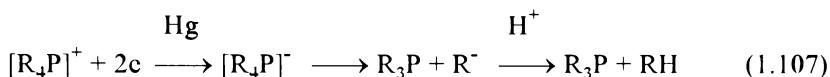
stabil ca și cation. Trebuie amintit ca același intermediar a fost postulat și în reducerea cu hidrura de litiu și aluminii.



Deoarece prin mecanismul descris de ec.(1.105) s-ar obține un amestec racemic de fosfine terțiare, din saruri de fosfoniu optic active, acest mecanism este greșit, fiind infirmat de datele experimentale. Se presupune un alt mecanism, conform ec. (1.106), (1.107),



sau



Pare rezonabilă presupunerea ca reducerea electrolitică nu decurge prin intermediul unui compus al fosforului pentavalent, caz în care racemizarea ar avea loc, deci ultimele două mecanisme ar putea fi cele reale fiind în concordanță cu retenția de configurație constatată experimental.

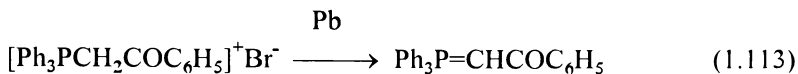
Intermediarul instabil, obținut după primul transfer de electron, poate genera un radical, care la rândul său se stabilizează în funcție de condițiile de reacție, astfel ca se obține mecanismul de reacție descris de ecuațiile (1.108-1.112) [135]. Se poate observa ca producția de reacție și tipul de reacție depind de caracterul protic sau neprotic al mediului [136].



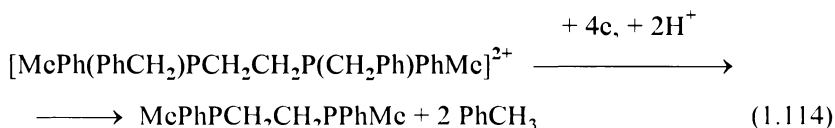
Materialul din care sunt confecționați catozii are o influență distinctă asupra modului în care are loc ruperea radicalilor organici. Astfel, pe electrod de platina, din clorura de trifenilbenzilfosfoniu se obține trifenilfosfina, dar din bromura de metiltrifenilfosfoniu se obține 20% metildifenilfosfina, 26% trifenilfosfina și o mare cantitate de fosfinoxid. Electrozii de staniu sunt extrem de eficienți, dar prezintă dezavantajul ca se acopera cu un strat spongios, uleios.

rezultat din degradări și care blochează electrodul. Electrozii de cupru produc doar fosfinoxizi.

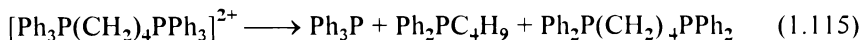
În unele cazuri, reducerea electrochimică generează un derivat fosforanic în loc să se formeze o fosfină terțiară. Astfel, bromura de fenaciltrifenilfosfoniu da prin reducere pe catod de plumb 11% trifenilfosfină și 67% benzoilmetiliditriphenilfosforan [117].



Electroliza sarurilor de alchilidifosfoniu folosind catod de mercur, conduce la formarea alchilendifosfinelor. Electroliza este condusă în soluție apoasă conținând sarurile de bisfosfoniu, iar alchilendifosfinele sunt izolate cu randament de 80% prin extracție cu un solvent organic. Reducerea are loc cu retenție de configurație [50].



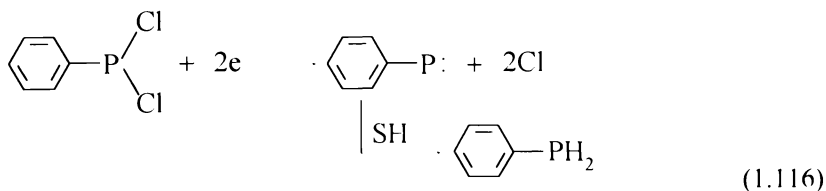
Reducerea electrochimică a sarurilor de bis-fosfoniu decurge chiar mai complicat decât cea a sarurilor de fosfoniu. De exemplu, prin electroliza sarurilor de tetrametilen-bis-trifenilfosfoniu, s-au izolat și determinat cantitativ trei compuși diferiți, cc. (1.115).



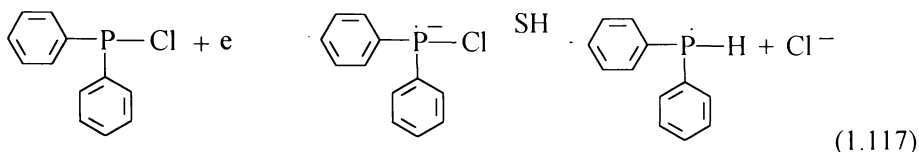
Din cele prezentate se poate observa vastitatea și complexitatea domeniului abordat, caracteristici rezultate atât din proprietățile substratului organic cât și ale condițiilor experimentale.

1.3.3. Reducerea electrochimică a arilfosfinelor.

Fenildiclorofosfină se reduce electrochimic într-un proces cu 2 electroni la un potențial de semiundă $\varepsilon_{1/2} = -2,5 \text{ V (Ag/AgClO}_4)$ [137]. Transferul de reacție este ireversibil, produsul etapei de reducere stabilizându-se prin reacție cu solventul, conform ec. de reacție (1.116).

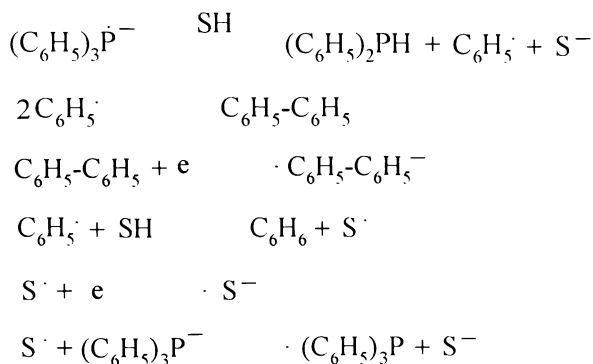
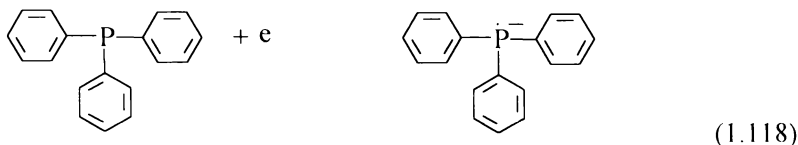


Difenilclorofosfina se reduce la un potențial $\varepsilon_{1/2} = -3,3$ V (Ag/AgClO₄) [137]. Si în acest caz intermediarul de reducere este instabil (durata de viață a fost estimata la mai puțin de 10 ms), mecanismul de reacție fiind descris de ec. (1.117).



Trifenilfosfina se reduce la $\varepsilon_{1/2} = -2,7$ V (ESC) într-un proces reversibil sau cvasireversibil de 1 electron [138].

Mecanismul de reacție consta în formarea în prima etapa a unui radical-anion instabil, ec.(1.118), care reacționează în funcție de condițiile experimentale (conținutul de apă al mediului, oxigen, electrolit suport), ec.(1.119) [138-142].



SH = solvent (1.119)

Reducerea tris(pentafluorofenil)fosfinei decurge în prima etapa cu formarea anion-radicalului prin acceptarea unui electron. Potențialul este $\varepsilon_{1/2} = -1,68$ V (ESC). Anion-radicalul este instabil, el se descompune cu eliminare de fluor. Acest mecanism de eliminare a halogenurii este caracteristic pentru o serie de halogenuri organice [143].

Fenilciclopilfosfinele suferă reacții de reducere electrochimică pe electrodul picator de mercur la potențialul $\varepsilon_{1/2} = -2,62$ V (Ag/Ag⁺) [144].

PARTEA EXPERIMENTALA

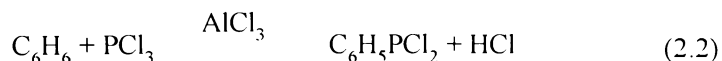
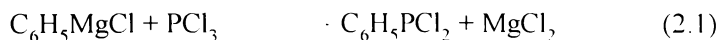
Capitolul 2

CLOROFOSFINE ALIFATICE SI AROMATICE

Datorita importanței lor speciale pentru chimia compușilor organici ai fosforului, mai ales pentru prepararea fosfinelor terțiare mixte și a difosfinelor, obținerea diclorofosfinelor aromatice și alifatică a fost un subiect de investigație pentru multe și prestigioase laboratoare de profil din întreaga lume. Cele mai performante metode și bincințele cele mai utilizate au ramas până astazi doar:

a) metoda Grignard, cc. (2.1),

b) modificăția Michaelis a reacției Friedel-Crafts, cc. (2.2)



In continuare se vor prezenta cele mai semnificative rezultate obținute în laborator abordând ambele metode de sinteza, metoda Friedel-Crafts pentru a obține o serie de derivați aromatici ai diclorofosfinelor și metoda Grignard pentru prepararea unui compus de tip alchildiclorofosfina.

Cercetarile noastre și-au propus ca obiectiv sinteza de produși *para*-substituiți cu randamente cât mai mari. Acest lucru s-a realizat prin modificarea condițiilor de lucru (în special a rapoartelor molare între reactanți) și prin alegerea celei mai bune metode de separare a produșilor din amestecul de reacție.

Obținerea practica a di(p-clor-fenil)clorofosfinei, a difenilclorofosfinei și a bis(t-butil)clorofosfinei, care fac obiectul preocupărilor experimentale din subcapitolul 2.2 a fost impusa de lipsa accesului la reactivii de acest tip, care sunt necesari pentru sinteza de noi difosfine, de fosfine mixte noi, constituind totodata baza de materii prime pentru fosfinoxizi, fosfinsulfuri, esteri difenilfosfinitoici, etc.

De asemenea, compușii fosforului aparținând acestor clase sunt extrem de reactivi și toxici, fiind indicata prepararea lor înainte de fiecare folosire.

2.1. Sinteza diclorofosfinelor.

2.1.1. Sinteza diclorofosfinelor aromatice prin modificare Michaelis a reacției Friedel-Crafts.

Interacțiunea hidrocarburilor aromatice cu trichlorura de fosfor, în prezența clorurii de aluminiu a fost descoperita și studiată în timpul muncii de pionierat depusa de profesorul Michaelis în timpul ultimelor decenii ale secolului trecut [145].

Reacția constituie o sursă convenabilă de arildiclorofosfine care pot fi folosite ca intermediari în sinteza unei mari varietăți de compuși organici ai fosforului.

Sinteza arildiclorofosfinelor este reprezentată prin ecuația următoare:



Reacția este condusă prin refluxarea amestecului de reacție până la degajarea completă a acidului clorhidric, după care produsul este izolat prin distilare în vid sau prin alte modalități.

Reacția a fost aplicată la un număr considerabil de hidrocarburi aromatice: benzen, toluen, etilbenzen, xileni, alchilbenzeni și naftalina.

Substanțele cu unul sau doi atomi de clor la nucleul benzenic sunt de asemenea reactanți potriviți. Trichlorobenzenul nu reacționează în acest fel pentru că substanțele aromatice ce conțin substituenți de ordinul II care condiționează substituția următoare în poziția meta, nu sunt potrivite pentru reacția Friedel-Crafts.

Aminele aromatice terțiare, care au un foarte pronunțat caracter reactiv în poziția para, reacționează cu halogenurile de fosfor fără a fi necesară intervenția catalizatorului Friedel-Crafts.

Așa cum este vizibil din ecuația anterioară, în reacție se substituie un atom de hidrogen din structura aromatică cu o grupare PCl_2 . Hidrocarburile

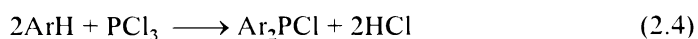
aromatice simple reacționează aproape complet în timp de 2-3 ore. Substanțele considerate mai puțin reactive necesită un timp mult mai lung de refluxare.

Compoziția amestecului de reacție este un factor de mare importanță în această reacție. Cercetând datele din literatura și analizându-le comparativ cu rezultatele experimentelor proprii (tab. 2.1.), s-a constatat că randamentele produșilor sunt optime dacă raportul molar dintre clorura de aluminiu și reactantul aromatic este 0,3 sau mai mare. Cantitățile mai mici de catalizator scad randamentul mult și devine clar faptul că tricolorura de aluminiu nu este un catalizator în sensul obișnuit, ci este pur și simplu un reactant.

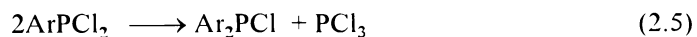
În același timp s-a putut verifica faptul că proporția dintre componentul aromatic și clorura de fosfor în amestecul de reacție, deși nu are o importanță vitală asupra mersului reacției, totuși este recomandabil să se folosească un exces din unul din aceste componente, chiar și pentru simplul considerent al pastrării fluidității amestecului și ușoara lui agitare.

Prelungind durata de reacție la 24 ore sau mai mult, excesul de component aromatic duce la o modificare a compoziției produșilor în sensul randamentului crescut în compuși diariți.

Reacția poate fi reprezentată prin ecuația (2.4).



Nu a fost încă stabilit dacă reacția este o simplă continuare a reacției inițiale, sau dacă are loc o disproporționare, ec. (2.5).



Constatarile experimentale, conform cărora excesul de compus aromatic conduce la formarea compușilor diariți, favorizează prima explicație dată și este în concordanță cu propriile rezultate.

Am constatat că o cantitate moderat crescută a proporției de catalizator de asemenea favorizează formarea produșilor diariți.

O impresie clară asupra celor spuse mai sus se formează urmărind tabelul 2.1 [145], unde rubricile însemnate cu "*" conțin rezultatele experimentelor proprii.

De asemenea, se poate menționa faptul că AlCl_3 folosită în reacție trebuie să fie foarte pură. Urmele de fier conținute, scad considerabil randamentul. Nici un alt catalizator halogenură metalică nu servește bine această reacție.

Problema importantă a acestei reacții este aceea a separărilor, deoarece în produșii de reacție se găsesc excesul de reactanți și fenildiclorfosfină sub formă de complex cu tricolorura de aluminiu. În anii 1946-1947, amestecul de reacție a fost prelucrat prin simplă extracție lichid-lichid, cu petrol ușor. O astfel de

extracție eliberează în stratul cteric orice clorofosfina prezenta în amestecul de reacție.

Tab. 2.1. Efectul compoziției amestecului de reacție și a timpului de refluxare asupra distribuției produșilor.

ArH	Raport molar ArH:PCl ₃ :AlCl ₃	Perioada de refluxare (ore)	Randament produs (%)		
			monoaril	diaril	
Benzen	1 : 3 : 0,5	36	49,5	19,9	
	1 : 3 : 1	40	58	20,3	
	1 : 3 : 0,6	40	58,9	30,1	
	1 : 3 : 1	3	80,4	-	
	*	1 : 4 : 1,33	3	82-86	-
	*	1 : 3 : 1,33	25	60	14
	*	1,25 : 2,5 : 1	36	41	33,3
Clor- benzen	1 : 4 : 0,25	40	34,3	9	
	1 : 4 : 0,5	40	45,6	19,5	
	1 : 3 : 0,75	40	42,9	32,7	
	1 : 4 : 1,5	40	82,6	17	
	1 : 4 : 1,25	40	82	10	
	1 : 4 : 2	40	72	18	
	3 : 1 : 1	40	31,4	23,6	
	1 : 3 : 1	3	70	-	
	*	1 : 4 : 1,33	3	86	-
	*	1 : 3 : 1,33	27	59	19
	*	1,25 : 2,5 : 1	33	39	35,6
Toluen	* 1 : 3 : 1,33	25	63	10	
	* 1 : 4 : 1,33	3	78	-	

Distilarea extractului de petrol, sub presiune redusă, conduce la izolarea fenildiclorofosfinei. Randamentele obținute în acest fel dezamăgesc profund (sub 20%). Datorită acestui fapt, mulți cercetători au supus direct amestecul de reacție la distilarea în vid, dar randamentul nu a crescut semnificativ. În plus, în acest caz, reziduul format este de multe ori imposibil de îndepărtat, datorită consistenței sale deosebite.

Soluționarea acestei probleme a fost făcută pe două cai complet diferite, cam în același timp, la scurtă perioadă după al doilea Război Mondial [147-149].

Prima soluție constă în izolarea diclorofosfinelor, cealaltă în izolarea unor produși de conversie [146].

Prima soluție dată de W.T.Dye, folosește capacitatea $AlCl_3$ de a se transfera din complexul cu diclorofosfina într-un complex cu o altă substanță, capabilă de a forma un complex mai stabil.

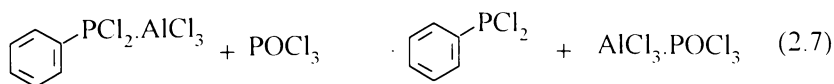
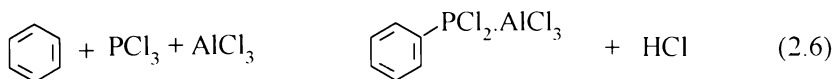
La această metodă există două variante. În una din ele, amestecul de reacție, eliberat de PCl_3 este tratat cu atenție cu o cantitate de apă care este egală cu de trei ori cantitatea molară a $AlCl_3$ folosită în reacție. Se formează un trihidrat foarte stabil, care fiind insolubil în substanțe organice, precipită sub formă granulară. Separarea complexului trebuie făcută imediat.

Varianta a doua se bazează pe stabilitatea ridicată a complexului echimolar de $AlCl_3 \cdot POCl_3$. Amestecul de reacție se tratează cu cantitatea corespunzătoare de $POCl_3$ și precipitatul granular de $AlCl_3 \cdot POCl_3$ se formează foarte repede.

După filtrarea complexului, filtratul se distilă pentru a izola produsul.

2.1.1.1. Sinteza fenildiclorofosfinei

Sinteza fenildiclorofosfinei prin modificare Michaelis a reacției Friedel-Crafts, are loc conform schemei de reacție (2.6, 2.7) [150, 151] și a fost efectuată la un raport molar stabilit în urma experimentelor proprii de 1/4/1,33 ($ArH/PCl_3/AlCl_3$), ducând la obținerea de randamente mai mari decât cele raportate până acum în literatura (Tab. 2.1).



Mod de lucru.

Într-un balon de 1 litru, cu 3 găuri, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent, se introduc 165 g (1,2 moli) PCl_3 , 23,4 g (0,3 moli) benzen, 53 g (0,4 moli) tricolorura de aluminiu anhidra. Amestecul este agitat continuu și încălzit încet pentru a preveni degajarea rapidă a acidului clorhidric.

În timpul creșterii temperaturii, soluția devine omogenă, capătă o colorație galbenă și începe să refluxeze. După două ore, amestecul de reacție se refluxează cât de puternic este posibil. La sfârșitul celei de-a 3-a ore, degajarea de HCl aproape încetează. Sursa de căldură se îndepărtează și în timp ce amestecul este încă fierbinte se adaugă încet, dintr-o pâlnie de picurare 62g (0,4 moli) POCl_3 .

Reacția dintre oxicolorura de fosfor și tricolorura de aluminiu este exotermă. Precipitatul granular al complexului $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ce se formează, se depune rapid.

După ce balonul de reacție este demontat, se efectuează 6-8 extracții cu 100 ml eter de petrol, pentru a se îndepărta fenildiclorofosfina și materiile primare nereacționate din amestecul de reacție.

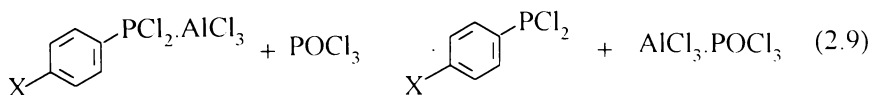
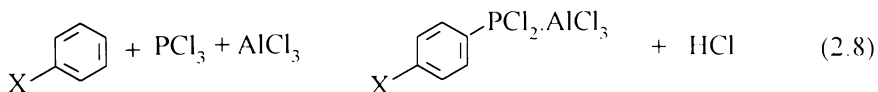
Reziduul este transferat pe o pâlnie Büchner și spălat de mai multe ori cu porțiuni mici de eter de petrol. Soluțiile rezultate la extracții și la spălarea precipitatului se amestecă și se concentrează sub presiune redusă.

Fenildiclorofosfina este purificată prin fracționare sub vid pe o coloană Vigreux.

Fenildiclorofosfina distilă la $89-91^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$. Randamentele obținute au fost de 82-86% (PhPCl_2). Pentru obținerea de randamente bune este necesară păstrarea riguroasă a condițiilor anhidre.

2.1.1.2. Sintezele tolildiclorofosfinei, p-til-fenildiclorofosfinei, p-izopropil-fenildiclorofosfinei și p-clor-fenildiclorofosfinei

Sintezele au loc după ecuațiile de reacție (2.8), (2.9)



$\text{X} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}$

Dorința noastră a fost să obținem izomerii *para*- substituți, cu randamente cât mai bune, în scopul preparării de acizi arilfosfinici și esterii ai acizilor arilfosfinici *para*- substituți, care au bune proprietăți de ignifuganți.

Mod de lucru.

Reacția a fost condusă într-o instalație din sticlă, formată dintr-un balon de 1 litru cu 3 găuri, prevăzut cu termometru, agitator și un condensator Friedrich. Triclorura de fosfor (165 g, 1,2 moli), 0,3 moli toluen (etilbenzen, izopropilbenzen sau clorbenzen) și 53 g (0,4 moli) triclorura de aluminiu au fost introduse în balon și încălzite încet sub agitare continuă.

Acidul clorhidric degajat a fost absorbit într-un vas tampon umplut cu soluție de hidroxid de sodiu. Amestecul de reacție a fost protejat de umiditate prin inserția unui tub de uscare umplut cu CaCl_2 între condensator și vasul tampon.

Dupa două ore, amestecul de reacție a fost refluxat atât de puternic cât este posibil. Pentru a mari eficiența condensatorului, se recircula prin pereții săi apa rece de aproximativ 2-3°C.

La sfârșitul celei de a 3-a ore, degajarea acidului clorhidric încetează, sursa de căldură se îndepărtează și în timp ce amestecul de reacție este încă fierbinte, se introduc printr-o pâlnie de picurare, 61,3 g (0,4 moli) oxiclorigen de fosfor.

Amestecul de reacție din balon se extrage de 6-8 ori cu porțiuni de 100 ml eter de petrol pentru a îndepărta tolildiclorofosfina și materiile prime nereacționate.

Complexul granular $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ este transferat într-o pâlnie Büchner, spălat cu mici porțiuni de eter de petrol, iar extractele sunt unite și concentrate prin evaporare sub vid.

Prin distilare fracționată pe o coloană umplută cu inele de sticlă de 20 cm lungime, se separă tolildiclorofosfina (randament 78%, p.f. 108-111°C/10 mmHg), respectiv p-etil-fenildiclorofosfina (randament 76%, p.f. 124-126°C/10 mmHg), p-izopropil-fenildiclorofosfina (randament 72%, p.f. 136-137°C/11 mmHg) și p-clor-fenildiclorofosfina (randament 86%, p.f. 128-130°C/15 mmHg).

Diferența semnificativă față de metoda prezentată în literatură, este că se obțin rezultate optime pentru scopul dorit de noi, adică se obține în principal izomerul "para" lucrându-se sub următorul raport molar: (benzen substituit):(triclorura de aluminiu):(triclorura de fosfor) de 1 : 1,33 : 4.

Deși Kosolapoff, folosind cristalizarea fracționată a amestecurilor de acizi tolilfosfinici, a determinat distribuția izomerilor orto:meta:para = 1: 2,7: 6,3, în timpul sintezelor efectuate în laborator nu s-a obținut decât izomerul para al

tolildiclorofosfinei, fapt demonstrat și prin spectroscopia de IR ($\delta_{CH\ para} = 820\text{ cm}^{-1}$) [152].

Pentru a caracteriza produșii arildiclorofosfinici obținuți, s-au efectuat analize spectrometrice IR, $^1\text{H-RMN}$ și s-a determinat cantitativ conținutul procentual de fosfor și conținutul procentual de clor prin titrare potențiometrică.

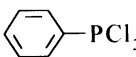
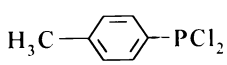
Valorile obținute în urma analizelor efectuate sunt prezentate în tabelul 2.2.

În tabelul 2.3. se prezintă principalele caracteristici IR și $^1\text{H-RMN}$ ale arildiclorofosfinelor sintetizate.

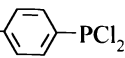
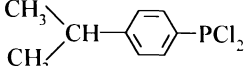
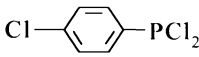
Tab. 2.2. Caracteristici principale ale diclorofosfinelor aromatice pe care le-am sintetizat și randamentele obținute

Nr. crt.	Produsul sintetizat	η (%)	p.f. ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	P (%)		Cl (%)	
				calc.	det.	calc.	det.
1.	fenildiclorofosfina	86	89-91/10	17,32	17,40	39,66	39,28
2.	p-tolildiclorofosfina	78	108-111/10	16,06	16,30	36,78	36,31
3.	p-etil-fenildiclorofosfina	76	124-126/10	14,97	14,70	34,30	33,96
4.	p-izopropil-fenildiclorofosfina	72	136-137/11	14,02	13,87	32,13	32,40
5.	p-clor-fenildiclorofosfina	86	128-130/15	14,52	14,65	49,88	50,02

Tab. 2.3. Caracteristicile IR și $^1\text{H-RMN}$ ale aril-diclorofosfinelor din tab.2.2.

Nr. crt.	Denumire produs	$^1\text{H-RMN}$ (δ ppm) proba = produsul 97-100%	IR (cm^{-1})
1.	 fenildiclorofosfina	7,45-8,1(m, C_6H_5)	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3075$, $\nu_{\text{CC ar.}} = 1580$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1435$, 1090. $\gamma_{\text{Char.}} = 760$, $\delta_{\text{CC ar.}} = 690$, $\nu_{\text{PCl}_2}^{\text{s.as}} = 495$
2.	 p-tolildiclorofosfina	2,55(s, 3H, CH_3) 6,95-7,45(dt, C_6H_4)	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3040$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2950$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{sim}} = 2910$, $\nu_{\text{CC ar.}} = 1600$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1400$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1050$, $\delta_{\text{CH subst. para}} = 820$, $\nu_{\text{PCl}} = 505$

Tab. 2.3. (continuare)

3.	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  <p>p-etil-fenil-diclorofosfina</p>	<p>efect de acoperiș 1,2(t, 3H, CH₃), 2,6(q, 2H, CH₂) 7,5-7,9(m, 4H, C₆H₄)</p>	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3071, \nu^{\text{as,s}}_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 2960, 2930, 2900, 2875,$ $\nu_{\text{CC ar.}} = 1595, 1460,$ $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1450, \nu_{\text{P-Ph}} = 1430,$ $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1390, \nu_{\text{P-Ph}} = 1100,$ $\delta_{\text{CH subst. para}} = 825,$ $\rho_{\text{CH}_2} = 760, \nu_{\text{PCl}} = 495$
4.	 <p>p-izopropil-fenildiclorofosfina</p>	<p>1,1(d,6H,CH₃), 3,1(m, H, CH), 7,65-7,9(m, 4H, C₆H₄)</p>	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3075, \nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960,$ $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2865, \nu_{\text{CC ar.}} = 1600,$ $\nu_{\text{CC ar.}} = 1460, \delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1440,$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100, \nu_{\text{CC alif.}} = 1020-$ $1040, \delta_{\text{CH subst. para}} = 860,$ $\gamma_{\text{CH ar.}} = 760, \nu_{\text{PCl}} = 500$
5.	 <p>p-clor-fenil-diclorofosfina</p>	-	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3110, 3074, \nu_{\text{CC ar.}} = 1580, 1395, \nu_{\text{P-Ph}} = 1100,$ $\delta_{\text{CH subst. para}} = 818,$ $\gamma_{\text{CH ar.}} = 805, \delta_{\text{CC ar.}} = 760,$ $\nu_{\text{C-Cl ar.}} = 730,$ $\nu_{\text{PCl}} = 505$

Se poate observa cu ușurința ca substituentul electronegativ, saracind în electroni legaturile C-H, dezecranaza protonii respectivi. Aceștia vor rezona la câmp mai mic, deci la valori δ mai mari, cu cât efectul inductiv al substituentului sau electronegativitatea sa sunt mai puternice. Ca urmare, protonii aromatici vor rezona la un câmp mai mic, deci vor avea valori δ mai mari.

2.1.2. Sinteza diclorofosfinelor alifaticе prin metoda Grignard.

Reacția dintre reactivii Grignard și tricolorura de fosfor deschide calea spre obținerea oricarui tip de fosfina terțiara de tip R₃P. Foarte rar se poate observa alchilarea în trepte, obținându-se compuși cum ar fi (n-C₈H₁₇)₂PCl sau (C₆H₁₁)₂PCl, prin reacția dintre tricolorura de fosfor și reactivul Grignard

corespunzator. In toate aceste cazuri este evident ca introducerea celui de al 3-lea rest alifatic este dificila, mai ales din motive sterice [153].

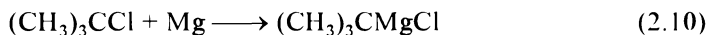
S-a observat ca și în cazul clorurilor izoalchilice secundare sau terțiare, prin reacția în rapoarte molare adecvate dintre reactivul Grignard și tricolorura de fosfor, procesul poate fi aplicat pentru obținerea diclorofosfinelor sau clorofosfinelor.

Un astfel de exemplu, de alchilare în trepte va fi dat în continuare și este legat de obținerea terț-butildiclorofosfinei, necesara pentru a completa gama diclorofosfinelor obținute, cu un component de tip alifatic, util preparării în continuare de noi fosfine terțiare mixte cu volum mare, extrem de utile în obținerea catalizatorilor oxo de mare selectivitate.

2.1.2.1. Sinteza t-butildiclorofosfinei.

2.1.2.1.1. Prepararea reactivului Grignard.

Prepararea reactivului Grignard are loc conform ecuației de reacție (2.10).



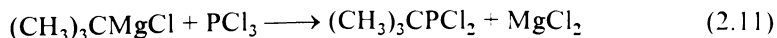
Mod de lucru

Intr-un balon de 1 litru prevazut cu 3 gâturi, se introduce 100 ml dietileter și 9,2 g (0,1 moli) de clorura de t-butil proaspat distilata, peste 24,3 g (1 atom gram) de magneziu. Balonul este prevazut cu agitator mecanic, refrigerent de reflux și o pâlnie de picurare de 250 ml. Reacția se inițiază prin adaugarea câtorva picături de brom. Restul clorurii de terț-butil, 83,3 g (0,9 moli), dizolvata în prealabil în 200 ml dietileter, se adauga prin pâlnia de picurare încet, astfel încât amestecul de reacție sa ramâna în permanența la punctul de fierbere. Dupa introducerea întregii cantități de reactant, amestecul de reacție este menținut la reflux pentru înca cel puțin 1 ora.

Reactivul Grignard este apoi turnat sub atmosfera de azot, printr-un tub de sticla cu robinet, într-o pâlnie de picurare cu tub egalizator de presiune ("by pass"). O mica cantitate de vata de sticla este așezata pe fundul pâlniei de picurare pentru a evita eventuala înfundare a robinetului acesteia.

2.1.2.1.2. Prepararea t-butildiclorofosfinei.

Reacția de obținere a terț-butildiclorofosfinei are loc conform ecuației de reacție (2.11).



Mod de lucru

Reacția este condusă într-o instalație identică cu cea folosită pentru prepararea reactivului Grignard.

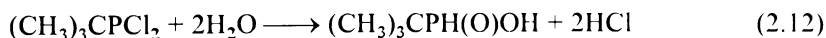
137 g (1 mol) tricolorura de fosfor, dizolvată în 600 ml dietileter, este introdusă într-un balon cu 3 găuri, având capacitatea de 2 litri. Soluția Grignard, aflată în pâlnia de picurare de 500 ml, este adăugată în picături, sub agitare, la tricolorura de fosfor, în timp de 3 ore. Printr-un tub în forma de T, dispus la capatul superior al refrigerentului de reflux, este barbotat azot, amestecul de reacție fiind menținut la o temperatură de $-15 \div -10^{\circ}\text{C}$ cu ajutorul bii unui criostat, pe tot parcursul operațiunii de adăugare a reactivului Grignard.

Temperatura amestecului de reacție este apoi lăsată să crească până la temperatura mediului. Amestecul de reacție este apoi refluxat pentru încă 1 ora. Solidul format este îndepărtat prin filtrare, iar precipitatul este spălat de două ori cu porțiuni de 100 ml de dietileter.

Produsele ușor volatile sunt îndepărtate prin distilare, mai întâi la presiune atmosferică, iar apoi sub vid, până la 40 mmHg.

Soluția concentrată de diclorofosfină în eter este adăugată în porțiuni mici la o instalație de distilare prevăzută cu o coloniță Vigreux. La $145\text{-}147^{\circ}\text{C}/40$ mmHg distilă un lichid incolor, care este terț-butildiclorofosfină ($\eta = 43\text{-}45\%$), care este extrem de sensibilă și instabilă la umiditatea din atmosferă și trebuie păstrată în vas închis, sub pernă de azot. Soluția obținută se solidifică în timp dând un solid alb cu p.t. $48\text{-}49^{\circ}\text{C}$.

Diclorura obținută a fost analizată în laborator, efectuându-se spectrul IR, analiza conținutului de fosfor prin metoda Schöniger și a conținutului de clor prin titrarea potențiometrică a clorului hidrolizabil în urma reacției (2.12), care decurge practic cantitativ.



Rezultatele analizelor produsului obținut de noi sunt prezentate în tab. 2.4.

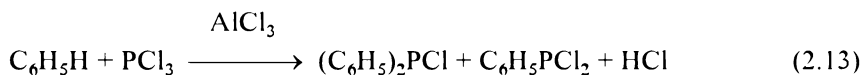
Tab. 2.4. Principalele caracteristici ale t-butildiclorofosfinei obținute

Produsul sintetizat	p.t. ($^{\circ}\text{C}$)	p.f. ($^{\circ}\text{C}$)	P (%)		Cl (%)		IR (cm^{-1})
			calc.	det.	calc.	det.	
$(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$ t-butil-diclorofosfină	49	145- 147 /40 mmHg	19,49	19,08	44,65	44,78	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960,$ $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2875,$ $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1460,$ $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1365,$ $\nu_{\text{C-C}} = 940,$ $\nu_{\text{P-C}} = 700$ $\nu_{\text{P-Cl}} = 510$

2.2. Sinteza monoclorofosfinelor.

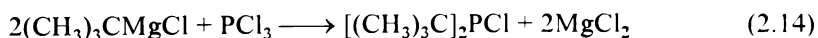
În strânsa legatură cu diclorofosfinele, obținerea clorofosfinelor, R_2PCl , aromatice și alifatică, constituie o bază importantă pentru sinteza fosfinelor terțiare mixte și a difosfinelor, astfel încât a fost necesară obținerea lor în laborator pentru a putea realiza o gamă cât mai largă de fosfine.

În secțiunea anterioară a lucrării, referitor la obținerea diclorofosfinelor aromatice prin modificare Michaelis a reacției Friedel-Crafts s-au pus în evidență condițiile în care se obține un randament mare în compuși ai diarilclorofosfinelor. O durată de reacție mai mare de 24 ore și un exces de compus aromatic, conduce la obținerea cu randament de peste 30% a Ar_2PCl . De asemenea, o proporție mai mare de catalizator favorizează formarea produșilor diarilați, conform reacției (2.13).



Un raport molar, $ArH:PCl_3:AlCl_3$ cuprins între 1:3:0,75 și 1:2:0,80 și o perioadă de refluxare cuprinsă între 28 și 40 de ore, oferă un randament de min. 24% în compus diarilclorofosfinic (tab. 2.1).

O a doua cale accesibilă în laborator pentru obținerea dialchilclorofosfinelor rămâne metoda Grignard. Folosind un raport molar potrivit, se poate prepara di(terț-butil)clorofosfina, conform ecuației de reacție (2.14).



2.2.1. Sinteza difenilclorofosfinei și a di(p-clor-fenil)clorofosfinei.

Cele două sinteze s-au efectuat prin reacție Friedel-Crafts după rapoarte molare optime: 1,25/2,5/1 ($ArH/PCl_3/AlCl_3$), diferite de cele raportate în literatura (tab. 2.1), când se obțin concomitent dicloroaril- și clordiarilfosfinele cu randamente satisfăcătoare, separabile prin distilare fracționată sub vid.

Mod de lucru.

Într-un balon cu 3 găuri, de 0,5 litri, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent, se introduc 137,5 g (1 mol) PCl_3 , 0,5 moli benzen (respectiv clorbenzen) și 53 g (0,4 moli) tricolorura de aluminiu anhidra.

Amestecul este agitat continuu și încălzit încet pentru a preveni degajarea prea rapidă a acidului clorhidric.

În timpul creșterii temperaturii, soluția devine omogenă, capătă o culoare galbenă și începe să refluxeze. Refluxarea este continuată 30-36 ore, iar după ce sursa de căldură se îndepărtează, se adaugă încet dintr-o pâlnie de picurare, în amestecul încă fierbinte, 62 g (0,4 moli) POCl_3 . Precipitatul granular de $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ se filtrează și se spală cu 6-8 porțiuni de 100 ml eter de petrol.

Soluția rezultată în urma separării extractului eteric obținut prin filtrarea și spalarea precipitatului, este concentrată sub presiune redusă.

Pe o instalație de distilare sub vid, prevăzută cu o coloniță Vigreux de 20 cm, distilă întâi un lichid incolor care este fenildiclorofosfina cu p.f. $89-91^\circ\text{C}/10$ mmHg (respectiv p-clor-fenildiclorofosfina cu p.f. $104-106^\circ\text{C}/10$ mmHg), și apoi un lichid galben cu p.f. $169-171^\circ\text{C}/10$ mmHg care este difenilclorofosfina $\eta = 33,3\%$ (respectiv bis(p-clor-fenil)clorofosfina cu p.f. $178^\circ\text{C}/5$ mmHg, $\eta = 35,6\%$).

Difenilclorofosfina și bis(p-clor-fenil)clorofosfina obținute sunt caracterizate prin spectrometrie IR, determinarea cantitativă a conținutului de fosfor și clor. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.5.

Tab. 2.5. Caracterizarea fizico-chimică a difenilclorofosfinei și a bis(p-clor-fenil)clorofosfinei, obținute în laborator.

Produsul sintetizat	p.f. ($^\circ\text{C}$)	P (%)		Cl (%)		IR (cm^{-1})
		calc.	det.	calc.	det.	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ difenil-clorofosfina	169-171 /10 mmHg	14,06	14,33	16,10	16,17	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3075,$ $\nu_{\text{CC ar.}} = 1600,$ $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1430,$ $\nu_{\text{P-C ar.}} = 1100$ $\gamma_{\text{CH ar.}} = 755,$ $\nu_{\text{P-Cl}} = 505$
$(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCl}$ bis(p-clor-fenil)-diclorofosfina	178 /5 mmHg	10,71	10,89	12,26	12,20	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3110,$ $\nu_{\text{CC ar.}} = 1580, 1390,$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1090-1100,$ $\nu_{\text{CC ar.}} = 1020,$ $\delta_{\text{CH ar. subst. para}} = 820,$ $\delta_{\text{C-C ar.}} = 750,$ $\nu_{\text{P-Cl}} = 510$

2.2.2. Sinteza di(t-butil)clorofosfinei

Obținerea di(t-butil)clorofosfinei este necesară deoarece acest compus este o materie primă importantă pentru sintezele de noi fosfine și difosfine.

2.2.2.1. Prepararea reactivului Grignard.

Reactivul Grignard a fost preparat într-un balon de 2 litri, cu 3 gături, prevăzut cu o pâlnie de picurare de 500 ml cu "by pass", un condensator de reflux prevăzut cu un tubușor de uscare cu CaCl_2 și un agitator mecanic.

Se pregătesc pentru reacție 24,3 g (1 atom gram) de șpan de magneziu și 92,5 g (1 mol) clorura de terț-butil conținută în 1200 ml eter etilic anhidru.

Peste magneziul aflat în balon, se introduc 300 ml eter etilic anhidru și se adaugă câteva cristale de iod. Reacția este inițiată prin adăugarea soluției de clorura de t-butil. În circa 3 ore se adaugă întreaga cantitate de soluție eterică, temperatura fiind menținută la temperatura de fierbere a solventului. Pentru încă 2 ore după terminarea adăugării, soluția este menținută la reflux.

Folosirea imediată a reactivului Grignard este obligatorie. Orice întârziere va produce mari neajunsuri pentru randament și dacă se va observa formarea de mari cantități de precipitat alb, amestecul nu mai poate fi folosit.

2.2.2.2. Prepararea di(terț-butil)clorofosfinei.

Prepararea clorofosfinei este efectuată în același balon în care a fost preparat reactivul Grignard. 34,4 g (0,25 moli) tricolorura de fosfor dizolvată în 50 ml eter este adăugată la temperatura camerei, sub agitare, la reactivul Grignard, preparat conform rețetei anterioare. Se observă formarea imediată a unui precipitat. Amestecul de reacție este adus la fierbere și refluxat pentru 2 ore. Apoi soluția eterică conținând produsul este separată de precipitat prin decantare cu atenție într-o pâlnie de separare de 500 ml în care a fost așezată puțină vată de sticlă pentru a împiedica colmatarea robinetului. Această operațiune este efectuată rapid, sub perna de azot. Produsul decantat, aflat sub perna de azot, este turnat în cantități mici într-o instalație de distilare la presiune atmosferică, prevăzută cu colonița Vigreux.

Produsul galben, uleios, rămăsese ca reziduu după distilarea la presiunea atmosferică este supus distilării în vid.

Produsul, bis(t-butil)clorofosfină, obținut la $70-71^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$, este un lichid incolor. Randamentul sintezelor variază între 30-55%.

Produsul obținut a fost analizat prin spectroscopie IR, analiza conținutului de fosfor și a celui de clor prin metoda Schöniger. Rezultatele analizelor sunt cuprinse în tabelul 2.6.

Tab. 2.6. Caracterizarea bis(t-butil)clorofosfinici

Produsul sintetizat	p.f. (°C)	P (%)		Cl (%)		IR (cm ⁻¹)
		calc.	det.	calc.	det.	
[(CH ₃) ₃ C] ₂ PCl bis(t-butil)-clorofosfina	102-105 /50 mmHg, 70-71 /12 mmHg	17,17	17,31	19,67	19,51	ν ^{as} _{CH₃} = 2970, ν ^s _{CH₃} = 2875, δ ^{as} _{CH₃} = 1460, δ ^s _{CH₃} = 1365, ν _{CC} = 950, ν _{P-C alif.} = 700, ν _{P-Cl} = 505-510

2.3. Concluzii

1. S-au obținut și caracterizat în laborator 5 arildiclorofosfine, prin modificarea Michaelis a reacției Friedel-Crafts:

- fenildiclorofosfina,
- p-tolildiclorofosfina,
- p-etil-fenildiclorofosfina,
- p-izopropil-fenildiclorofosfina,
- p-clor-fenildiclorofosfina,

necesare sintezelor ulterioare de noi fosfine terțiare, acizi fosfinici și esteri ai acizilor fosfinici.

2. Studiind influența compoziției și a duratei reacției cu scopul de a se obține proporții maxime din componenta arildiclorofosfinică, am stabilit un raport molar optim între reactanți, de 1/1,33/4 (compus aromatic/triclorura de aluminiu/triclorura de fosfor) și un timp de reacție de 3-4 ore, care asigură randamente cuprinse între 72-86% de compuși ai arildiclorofosfinelor, mai mari decât cele raportate în literatura.

3. Deși studiile de specialitate cuprind articole în care se prevede obținerea izomerilor o:m:p într-o distribuție 1:2,7:6,3, în cadrul sintezelor efectuate și conform analizelor prestate, am pus în evidență doar izomerii para, fapt demonstrat și prin spectroscopia IR ($\delta_{\text{CH}_{\text{subst. para}}} = 820 \text{ cm}^{-1}$) banda caracteristică, ascuțită, care apare în toate spectrele IR ale compușilor studiați.

4. Comparând metodele de separare a diclorofosfinelor (existente în literatura), am ales ca fiind optimă, calea de obținere a precipitatului granular reprezentând complexul $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, metoda ce permite siguranța în aplicare și nedistrugerea diclorofosfinici formate, prin hidroliza.

5. Prin metoda Grignard, s-a sintetizat o diclorofosfina alifatica, tert-butildiclorofosfina, necesara obtinerii fosfinelor terțiare mixte, voluminoase.

6. S-au sintetizat în laborator 3 clorofosfine disubstituie: difenilclorofosfina, bis(p-clor-fenil)clorofosfina și di(tert-butil)clorofosfina, primele două prin modificarea sintezei Friedel-Crafts, iar a 3-a prin reacție Grignard.

7. In cazul diarilclorofosfinelor obținute prin sinteza Friedel-Crafts, s-a pus în evidența faptul ca modificând raportul molar al reactantilor și în mod semnificativ timpul de refluxare, se pot obține randamente de peste 30% ale produșilor doriți. Astfel, marind timpul de reacție la 30-36 ore și folosind rapoarte molare ale reactanților $ArH:PCl_3:AlCl_3$ de 1.25:2.5:1, deci, marind considerabil cantitatea de compus aromatic introdusa în reacție, se rezolva scopul propus, acela ca prin aceeași metoda de reacție, sa se obțină și diarilclorofosfine în cantități suficiente.

8. Faptul ca un exces de compus aromatic favorizeaza obținerea diarilclorofosfinelor, conduce și la concluzia ca etapa a doua a reacției Friedel-Crafts este o continuare a primei substituții și nu o reacție de disproporționare, cum s-a crezut anterior ($2ArPCl_2 \rightarrow Ar_2PCl + PCl_3$).

9. Cu o singura excepție, t-butildiclorofosfina (care este un compus solid), cloro- și diclorofosfinele sintetizate sunt lichide incolore sau colorate în galben, cu miros neplacut, caracteristic de fosfina, extrem de toxice pentru sistemul nervos central. Precauții extreme se impun atât privitoare la inhalarea, cât și la contactul cu epiderma al acestor compuși [24].

Capitolul 3.

SINTEZA ACIZILOR FOSFINICI SI A ESTERILOR ALCHILICI AI ACIZILOR FOSFINICI.

Ignifugarea fibrelor sintetice este o problema dificila și incomplet soluționata în momentul actual. Literatura de specialitate [159-161] indica faptul ca acizii arilfosfinici *para*- substituți și esterii lor alchilici dau foarte bune rezultate în compoziții ignifuge pentru poliesteri.

Cercetarile, ale caror rezultate sunt prezentate în acest capitol, au avut ca scop diversificarea gamei acizilor fosfinici și obținerea de noi esteri ai acestora.

În cursul experimentelor efectuate s-au soluționat și aspectele privind posibilitatea existenței tautomeriei acizilor fosfinici, cât și aplicabilitatea ecuației Hammett la acizii arilfosfinici, carora le-am determinat constanta de aciditate, prin metoda conductometrica.

3.1. Sinteza acizilor fosfinici

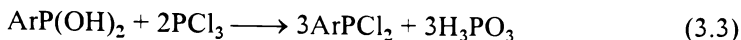
Hidroliza diclorofosfinelor aromatice conduce la obținerea acizilor fosfinici corespunzatori, conform ecuației de reacție (3.1).



Acizii arilfosfinici sunt cunoscuți ca au o structura te tricovalenta $ArP(O)H(OH)$, dar anumite considerente au condus la ideea existenței unui echilibru tautomic, cc. (3.2).

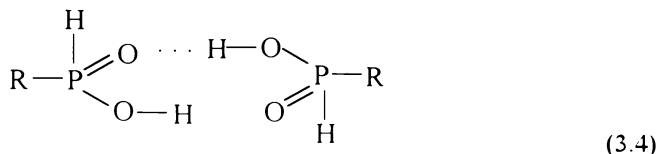


A.W. Franck [154] a dat dovada existenței unui derivat tricovalent, pornind de la observația ca în reacția cu triclorigura de fosfor, acidul fenilfosfinic este convertit în fenildiclorofosfina, cc. (3.3).



Această reacție a dovedit la timpul respectiv, existența echilibrului tautomic, forma tricovalentă a acidului fiind considerată în acest caz forma reactivă.

Se pare că acidul fosfinic liber există exclusiv sub forma de dimer, forma monomerică fiind găsită în doze mici în stare de vapori [155], cc. (3.4).



Legarea preferențială a atomului de hidrogen la atomul de fosfor, care neagă afinitatea firească a hidrogenului față de oxigen, ar conduce la concluzia că atomul de fosfor trivalent are o tare bazicitate mai mare atunci când este legat de doi atomi de oxigen și unul de carbon (aparținând unui rest cu efect inductiv atrăgător de electroni), decât atunci când este legat de doi atomi de carbon (aparținând unui rest cu efect puternic electronegativ) și unul de oxigen.

Dacă analizăm efectele inductive în legăturile σ pentru P-C și P-O, constatăm că în cazul unui radical cu efect atrăgător de electroni (ex. CF_3), efectele electronegative pentru cele două legături sunt asemănătoare și scad similar bazicitatea perechii de electroni neparticipanți de la atomul de fosfor.

Totuși, grupările de tipul CF_3 nu oferă nici un efect compensator pentru diminuarea bazicității, în timp ce oxigenul compensează cel puțin parțial, prin efect π donor, scăderea bazicității perechii de electroni neparticipanți ai fosforului, deplasând densitatea de electroni a dublei legături spre atomul de fosfor.

3.1.1. Modul de lucru și rezultatele obținute la sinteza acizilor fosfinici.

Acizii fosfinici se obțin practic cantitativ prin reacția stoichiometrică dintre diclorofosfinele respective și apa, conform reacției (3.1).

Mod de lucru.

Instalația este simplă, fiind formată dintr-un balon cu 2 găuri, prevăzut cu agitator și pâlnie de picurare. În balon se introduce apa (0.05 moli), iar diclorofosfinele respective se picură încet, sub agitare continuă și răcire într-o

baie de gheață cu sare. Instantaneu se formează un precipitat, care reprezintă acidul fosfinic corespunzător.

Reacția decurge cantitativ. Cristalele se separă prin filtrare și spălare cu apă răcită până la aproape 0°C.

Prin această metodă, s-au sintetizat acizii fosfinici corespunzând aril- și alchil-diclorofosfinelor obținute în laborator, prezentate și caracterizate într-un alt capitol al prezentei lucrări. Reacția aceasta constituie și confirmarea deplină a purității clorofosfinelor sintetizate. S-au obținut astfel:

- acidul fenilfosfinic,
- acidul p-tolilfosfinic,
- acidul p-etil-fenilfosfinic,
- acidul p-izopropil-fenilfosfinic,
- acidul p-clor-fenilfosfinic,
- acidul terțbutilfosfinic.

Acizii sintetizați au fost supuși analizei IR, RMN, li s-au efectuat punctele de topire și conținutul procentual de fosfor din moleculă, prin metoda Schöniger.

De asemenea, au fost determinate constantele de aciditate ale acizilor obținuți, prin metoda conductometrică.

Principalele rezultate ale caracteristicilor fizico-chimice obținute, sunt prezentate în tabelul 3.1 și 3.2.

Tab. 3.1. Principalele caracteristici ale acizilor fosfinici obținuți prin hidroliza diclorofosfinelor, conform reacției (3.1)

Nr. crt.	Diclorofosfina utilizată	Acidul fosfinic obținut	Aspect	P (%)		p.t. (°C)
				calc.	det.	
1.	$C_6H_5PCl_2$ fenil-dicloro-fosfina	$C_6H_5PH(O)OH$ acid fenil-fosfinic	cristale incolore	21,83	21,68	71-72
2.	p-McC ₆ H ₄ PCl ₂ p-tolil-dicloro-fosfina	p-McC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-tolil-fosfinic	crist. alb rozii	19,87	20,06	104-106
3.	p-EtC ₆ H ₄ PCl ₂ p-etil-fenil-dicloro-fosfina	p-EtC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-etil-fenil-fosfinic	crist. alb galbui	18,23	18,10	63-64

Tab 3.1. (continuare)

4.	p-(i-Pr)- -C ₆ H ₄ PCl ₂ p-izopropil- diclorofosfina	p-(i-Pr)- -C ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-izopropil- fenilfosfinic	ulei vâscos	16,84	17,00	-
5.	p-ClC ₆ H ₄ PCl ₂ p-clor-fenil- dicloro- fosfina	p-ClC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-clor-fenil- fosfinic	crist. albe	17,56	17,43	130- 132
6.	(CH ₃) ₃ CPCl ₂ t-butil- dicloro- fosfina	t-BuPH(O)OH acid t-butil- fosfinic	crist. albe	25,40	25,21	86

Tab. 3.2. Principalele caracteristici IR și RMN ale acizilor fosfinici sintetizați.

Nr. crt.	Denumire acid	IR (cm ⁻¹)	RMN δ (ppm)
1.	C ₆ H ₅ PH(O)OH acid fenilfosfinic	$\nu_{\text{CHar}} = 3061$, $\nu_{\text{OH chelatic}} = 2900-3000$, $\nu_{\text{PH}} = 2430$, $\gamma_{\text{OH(P)}} = 2200-2300$, $\delta_{\text{OH(P)}} = 1730$, $\nu_{\text{CC ar.}} = 1460$, $\nu_{\text{P=O}} = 1260$, $\delta_{\text{PH}} = 985$, $\gamma_{\text{CHar.}} = 760$	m, 7,64 (C ₆ H ₅ P-H)
2.	p-MeC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-tolilfosfinic	$\nu_{\text{CHar}} = 3030$, $\nu_{\text{POH}} = 2990$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2940$, $\nu_{\text{PH}} = 2420$, $\gamma_{\text{OH(P)}} = 2200-2400$, $\delta_{\text{OH(P)}} = 1730$, $\delta_{\text{CHar}} = 1470$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1375$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\rho^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1170$, $\delta_{\text{PH}} = 1005$, $\delta_{\text{CH subst. para arom.}} = 820$	d, 2,38 (3H, CH ₃) m, 7,45 (5H C ₆ H ₅ -PH)
3.	p-EtC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-etil-fenilfosfinic	$\nu_{\text{CHar}} = 3057$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2940$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 2920$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 2885$, $\nu_{\text{PH}} = 2400$, $\nu_{\text{OH(P)}} = 2260$, $\delta_{\text{OH(P)}} = 1720$, $\delta_{\text{CHar}} = 1490$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\rho^{\text{as}}_{\text{CH}} = 1170$, $\delta_{\text{PH}} = 990$, $\delta_{\text{CH subst. para arom.}} = 820$	-

Tab. 3.2. (continuare)

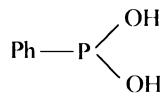
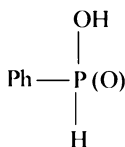
4.	p-(i-Pr)- -C ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-izopropil- fenilfosfinic	$\nu_{\text{CHar}} = 3040$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2960$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2930$, $\nu_{\text{PH}} = 2390$, $\gamma_{\text{OH(P)}} = 2200-2280$, $\nu_{\text{CCar}} = 1580$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\delta_{\text{PH}} = 995$, $\delta_{\text{CH subst. para arom.}} = 815$	-
5.	p-ClC ₆ H ₄ PH(O)OH acid p-clor-fenilfosfinic	$\nu_{\text{CHar}} = 3060$, $\nu_{\text{PH}} = 2380$, $\nu_{\text{OH}} = 2280$, $\nu_{\text{CCar}} = 1590$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\gamma_{\text{PH}} = 995$, $\gamma_{\text{CHar.}} = 760$	-
6.	(CH ₃) ₃ C-PH(O)OH acid t-butilfosfinic	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2960$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2870$, $\nu_{\text{PH}} = 2400$, $\nu_{\text{OH}} = 2200-2300$, $\delta_{\text{OH(P)}} = 1700$, $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1460$, $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1370$, $\nu_{\text{P=O}} = 1260$, $\gamma_{\text{PH}} = 995$	s 1,15 (C ₄ H ₉ , 9H) m 6,7 (P-H, 1H)

3.1.2. Determinarea constantelor de aciditate ale acizilor fosfinici pe cale conductometrica.

Deoarece acizii fosfinici sunt acizi slabi, solubili în apa, metoda conductometrica se preteaza foarte bine la determinarea constantelor de aciditate ale acestora.

3.1.2.1. Principiul metodei.

Constanta de aciditate a acidului fenilfosfinic, considerat un acid slab, s-a determinat pe baza legii de diluție a lui Ostwad.



$$K = \alpha^2 \cdot c / (1-\alpha) \quad (3.5)$$

în care K - constanta de disociere,

α - gradul de disociere,

c - concentrația electrolitului, mol/l.

Considerând

$$\alpha = \lambda / \lambda^{\circ} \quad (3.6)$$

unde λ este conductanța molară a soluției de electrolit, iar λ° este aceeași conductanța la diluție infinită, se obține pentru constanta de disociere, cc. (3.7),

$$K_a = \lambda^2 \cdot c / [\lambda^{\circ}(\lambda - \lambda^{\circ})] \quad (3.7)$$

relație care mai poate fi scrisă și în forma (3.8)

$$\lambda \cdot c = -K_a \cdot \lambda^{\circ} + K_a \cdot \lambda^{\circ 2} \cdot 1/\lambda \quad (3.8)$$

și din care rezulta o dependența liniară între $\lambda \cdot c$ și $1/\lambda$, după cum se poate observa în fig. 3.1.

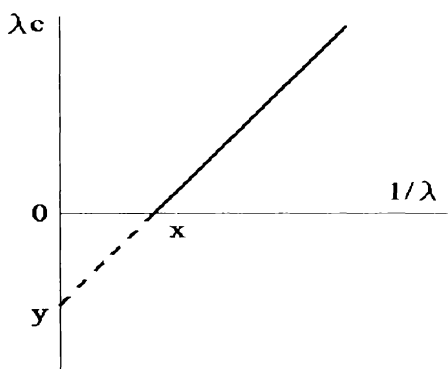


FIG. 3.1. Reprezentarea grafică a cc. (3.8)

Intersecția dreptei cu axele de coordonate se face pentru $\lambda \cdot c = 0$, rezultând $x = 1/\lambda^{\circ}$ și pentru $1/\lambda = 0$, când $y = -K_a \cdot \lambda^{\circ}$. Din produsul xy rezulta

$$xy = -K_a \quad (3.9)$$

3.1.2.2. Determinarea practică a constantei de aciditate.

Practic se procedează astfel:

- soluția cercetată se introduce în celula de conductanță și se măsoară conductanța ($1/R$ (R = rezistența electrică a soluției), Ω^{-1} sau S (Siemens)),
- cu ajutorul constantei celulei (C , m^{-1}) se determină conductanța specifică a soluției (conductivitatea), conform cc. (3.10).

$$\kappa = C \cdot l/R \quad (\text{S m}^{-1}) \quad (3.10)$$

- constanta celulei se determina utilizând o soluție pentru care se cunoaște conductanța specifică (din tabele) și se măsoară conductometric conductanța; raportul celor două mărimi da constanta celulei,
- se măsoară conductanța apei distilate folosite la prepararea soluțiilor, și se va scădea această valoare din cea măsurată pentru electrolitul cercetat,
- se măsoară conductanța soluțiilor de diferite concentrații ale acidului cercetat, se calculează conductanța specifică,
- se calculează conductanța molară, cc. (3.11),

$$\lambda = \kappa/c \quad (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}) \quad (3.11)$$

- se reprezintă grafic $\lambda c(1/\lambda)$ și se determină K_a , fig. 3.1, cc. (3.9).

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui conductometru RADELKIS, tip OK-102/1.

Condițiile și rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tab. 3.3. Condițiile de lucru și rezultatele experimentale pentru acidul fenilfosfinic.

- temperatura de lucru: 24°C,
- $(1/R)_{\text{KCl } 0,1 \text{ M}} = 1,39 \text{ mS}$ (măsurat),
- $\kappa_{\text{KCl } 0,1 \text{ M}} = 1,264 \text{ Sm}^{-1}$ (tabel),
- $C = \kappa / (1/R) = (1,264/13,9)1000 = 90,935 \text{ m}^{-1}$
(constantă celulei de conductanță, calculată),
- $1/R_{\text{apa dist.}} = 2,5 - 2,7 \text{ }\mu\text{S}$ (măsurat).

Nr. crt.	1	2	3	4
c(M)	10^{-2}	10^{-3}	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-4}$
c(mol/m ³)	10	1	0,5	0,06
1/R (μS)	3300	379	194	31,8
1/R _{corcetat} (μS)	3300	376	191	29,3
$\kappa \cdot 10^3$ (S m ⁻¹)	300,085	34,191	17,368	2,664
$\lambda \cdot 10^3$ (S m ² mol ⁻¹)	30,008	34,191	34,736	42,535
1/λ (S ⁻¹ m ⁻² mol)	33,33	29,24	28,78	23,51
$\lambda c \cdot 10^3$ (S m ⁻¹)	300,085	34,191	17,368	2,664

Reprezentând grafic $\lambda c(1/\lambda)$ și aplicând un program de regresie liniară, s-a obținut dependența $\lambda c(1/\lambda)$, de forma prezentată de ec. (3.12),

$$\lambda c = 28,5 \cdot (1/\lambda) - 731,5 \quad (3.12)$$

din care rezulta conform ecuației (3.9):

$$K_a = 18,62 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (3.13a)$$

respectiv

$$pK_a = 1,73. \quad (3.13b)$$

În mod similar, s-au determinat constantele de aciditate pentru întreaga serie de acizi fosfinici obținuți în laborator, precum și pentru o serie de acizi fosfinici etalon, obținuți de la firmele *DEGUSSA* și *RIEDEL DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER*.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tab. 3.4. Valorile constantelor de aciditate determinate conductometric pentru o serie de acizi fosfinici și valorile constantelor electronice σ Hammett pentru substituenții respectivi ai nucleului aromatic.

Nr. crt.	Acidul fosfinic	pK_a det. cond.	pK_a lit. [155]	Ct-ele. electr. σ pt. substituenți
1.	$C_6H_5PH(O)OH$	1,73	1,1-1,8	0,00 (H)
2.	$p-MeC_6H_4PH(O)OH$	1,87	1,81	-0,17 (CH_3)
3.	$p-EtC_6H_4PH(O)OH$	1,81	-	-0,15 ($p-CH_2CH_3$)
4.	$p-ClC_6H_4PH(O)OH$	1,55	1,57	+0,23 ($p-Cl$)
5.	$(CH_3)_3CPH(O)OH$	1,4	-	-
6.	$p-HOOC C_6H_4PH(O)OH$	1,35	-	+0,42 ($p-COOH$)
7.	$p-NCC_6H_4PH(O)OH$	1,12	1,19	+0,66 ($p-CN$)
8.	$p-H_2NC_6H_4PH(O)OH$	2,39	2,49	-0,66 (pNH_2)

După cum se poate observa, datele existente sunt suficiente pentru a testa aplicabilitatea ecuației Hammett la acest grup de acizi [41,156].

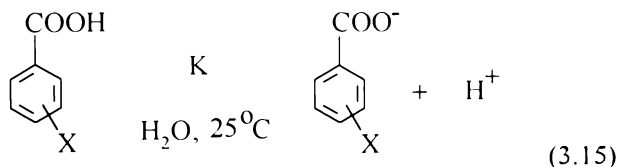
3.1.3. Aplicabilitatea ecuației Hammett la acizii arilfosfinici.

Prima tentativă de cuantificare a efectelor electronice, cu un impact deosebit asupra explicării mecanismelor de reacție în chimia organică, se datorește lui Hammett. Acesta a deschis un drum nou prin tentativa de a explica efectele substituenților greșiți pe nucleul aromatic asupra acidității acizilor benzoici, exprimată ca pK_a , în funcție de contribuțiile lor inductive și de rezonanță. O presupunere acceptabilă este că în acizii benzoici substituiți în pozițiile meta și para este improbabil ca efectele electronice să fie afectate de interacțiile sterice dintre substituent și centrul de reacție. În aceste condiții, o măsură cantitativă a efectelor electronice poate fi dată de diferența dintre valoarea pK_a a acidului benzoic substituit și cea corespunzătoare acidului benzoic înșiși.

Se poate defini un parametru σ (constanta de substituent) care să fie o măsură a mărimii unor astfel de efecte pentru un substituent dat X, cu ajutorul relației (3.14).

$$\sigma_X = \log K_X - \log K_0 = -(pK_a)_X + (pK_a)_0 \quad (3.14)$$

Grupările atragătoare de electroni deplasează echilibrul



spre dreapta deoarece stabilizează ionul carboxilat; în acest fel ele măresc constanta de echilibru și, deoarece valoarea pK_a este mai mică numeric decât cea pentru acidul benzoic, valorile σ vor fi pozitive. Dimpotrivă, valorile σ pentru substituenții cu efect donor de electroni vor fi negative. În tabelul 3.5 sunt prezentate, ilustrativ, constantele de substituent calculate cu ec. (3.14) pentru o serie de substituenți.

Tab. 3.5. Constantele electronice σ pentru câțiva substituenți.

X	σ_m	σ_p	X	σ_m	σ_p	X	σ_m	σ_p
CH ₃	-0,07	-0,17	F	0,34	0,06	COOC ₂ H ₅	0,37	0,45
CH ₂ CH ₃	-0,07	-0,15	Cl	0,37	0,23	COCH ₃	0,38	0,50
CH(CH ₃) ₂	-0,07	-0,15	Br	0,39	0,23	CN	0,56	0,66
C(CH ₃) ₃	-0,10	-0,20	I	0,35	0,28	NO ₂	0,71	0,78
N(CH ₃) ₂	-0,21	-0,83	OCH ₃	0,12	-0,27	⁺ N(CH ₃) ₃	0,88	0,82
NH ₂	-0,16	-0,66	OC ₂ H ₅	0,10	-0,24			

Extrapolând valorile σ astfel determinate pentru alte serii de reacție sau de echilibru s-a ajuns la concluzia ca ele sunt constante. In felul acesta s-a ajuns la faimoasa ecuație Hammet (3.16).

$$\log K_X - \log K_0 = \rho \sigma_X \quad (3.16)$$

Notățiile reprezintă: K- constanta de echilibru, k- constanta de viteza, indicele "0" se refera la H, X- un substituent oarecare.

Panta dreptelor din ec. (3.17a) și (3.17b)

$$\log k = \rho \sigma + \log k_H \quad (3.17a)$$

$$\log K = \rho \sigma + \log K_H \quad (3.17b)$$

echivalente cu (3.16), notata cu ρ , poarta numele de constanta de reacție: ea este o masura a susceptibilității reacției sau echilibrului față de efectele electronice de substituent. având prin relația (3.14), valoarea $\rho=1,00$ pentru disocierea acizilor benzoici în apa, la 25°C. Cu alte cuvinte, disocierea acizilor benzoici a fost propusa ca reacție de referință pentru a modela efectele electronice ale substituenților în alte tipuri de reacție.

Din relațiile (3.14)-(3.17) se observa ca daca ρ este pozitiva ($\rho>0$), atunci reacția respectiva este accelerata, sau echilibrul este deplasat spre dreapta de catre substituenții atragatori de electroni și încetinita, sau echilibrul este deplasat spre stânga de catre substituenții donori de electroni. O valoare ρ negativa ($\rho<0$) implica reciproca efectelor descrise anterior.

Ecuațiile (3.16) sau (3.17) nu se aplica pentru substituenții din orto. S-a presupus ca interacțiunile sterice dintre substituenți și centrul de reacție, mascând factorii electronici, variaza de la un tip de reacție la alta. Fujita a dezvoltat o metoda generala de abordare a efectelor electronice ale orto-

substituenților, dar problema orto-efectului nu a fost, deocamdata, pe deplin rezolvată.

Reprezentând grafic $\log K_a/K_a^0$ pentru cei 7 acizi arilfosfinici aromatici din tab. 3.4, funcție de constantele electronice σ , Hammett, pentru substituții respectivi, tab. 3.6 și fig. 3.2, se obține o corelare liniară, descrisă de funcția (3.18).

$$y = 0,934x - 0,026 \quad (3.18)$$

Tab. 3.6. Constantele de aciditate și constantele σ pentru acizii arilfosfinici la care s-a verificat aplicabilitatea ecuației Hammett.

Nr. crt.	Substituent	pK_a	σ Hammett	$\log (K_a/K_0) = -pK_a + pK_0$
1.	p-CN	1,12	0,66	0,61
2.	p-COOH	1,35	0,42	0,38
3.	p-Cl	1,55	0,23	0,18
4.	H	1,73	0,00	0,00
5.	p-CH ₂ CH ₃	1,81	-0,15	-0,08
6.	p-CH ₃	1,87	-0,17	-0,14
7.	p-NH ₂	2,39	-0,66	-0,66

Coefficienții ecuației de regresie liniară, determinați cu programul MATHE-ASS, sunt:

- coeficientul de corelare = 0,996378,
- deviația standard = 0,001444,
- coeficientul de siguranță = 0,99277.

Constanta de reacție are valoarea $\rho = 0,934$.

Marimea valorii $\rho = 0,934$ indică faptul că efectele electronice ale substituțiilor transmise grupării acide a acizilor fosfinici sunt cam de aceeași importanță cu cele din seria acizilor benzoici substituți.

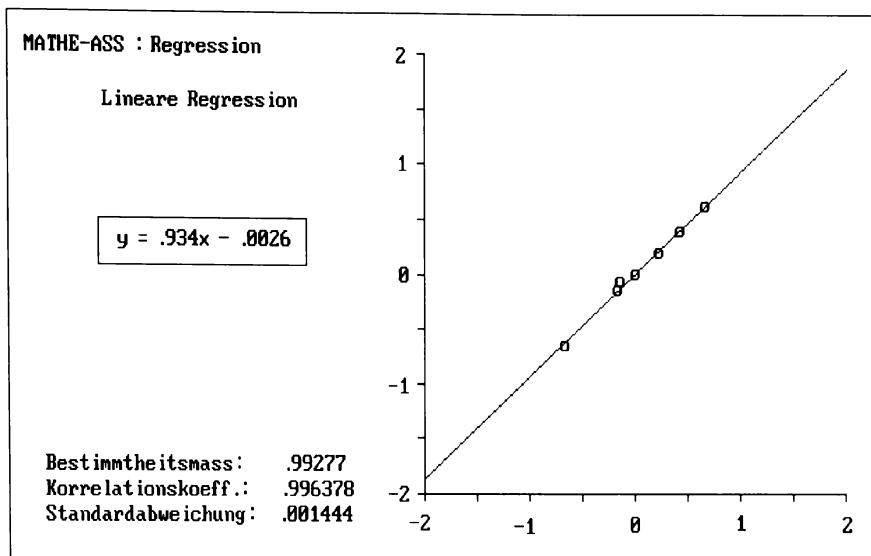


FIG. 3.2. Dependența $\log K_a/K_a^0$ de σ Hammett.

Constanta de reacție ρ fiind pozitivă, înseamnă că reacția de hidroliză este accelerată, echilibrul fiind deplasat spre dreapta de către substituții atragători de electroni (CN, COOH, Cl) și încetinită sau echilibrul este deplasat spre stânga de către substituții donori de electroni (Et, Me, NH₂).

3.2. Sinteza esterilor alchilici ai acizilor fosfinici

Sinteza esterilor alchilici ai acizilor fosfinici s-a efectuat prin atacul nucleofil al fenildiclorofosfinelor asupra alcoolilor corespunzători, conform ecuației (3.19), acești compuși constituind o clasă puțin cercetată [157].



Expunând esterii acidului fosfinic la umiditatea atmosferică timp de 1-2 zile, ei hidrolizează complet la acidul fosfinic corespunzător [158], conform ec. (3.20).



În subcapitolul anterior s-a discutat posibilitatea existenței unui echilibru tautomic la acizii fosfinici, cc. (3.2), ipoteza susținută de experimentul cercetătorului american A.W.Franck, cc. (3.3).

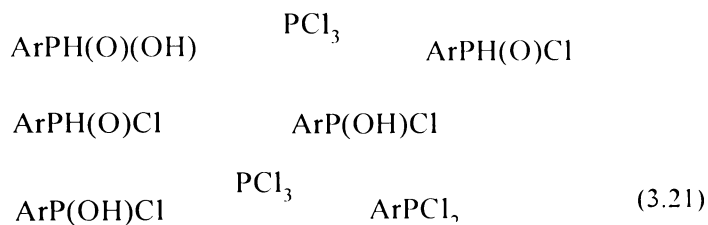
Pentru a vedea dacă este posibilă existența tautomeriei la esteri, s-a lucrat cu mare exces de alcooli, dar s-a obținut doar produsul tetravalent $C_6H_5PH(O)(OR)$ monoesteric, fapt demonstrat de existența benzilor de absorbție în IR, datorate vibrațiilor de valență ν_{PH} la 2400 cm^{-1} și ν_{PO} la 1250 cm^{-1} . Nu s-a evidențiat existența vreunei benzi datorate vibrației POH.

În spectrul IR al acidului fenilfosfinic se pot identifica de asemenea benzi datorate vibrațiilor de valență ale legăturilor PH și PO.

Din aceste observații reiese că acidul fenilfosfinic și esterii săi există în forma tetravalentă stabilă, fără a exista vreun echilibru tautomic.

În acest context se poate rediscuta și reacția dintre acidul fenilfosfinic și trichlorura de fosfor cu formarea fenildiclorfosfini. Cursul reacției nu depinde neapărat de rearanjarea formei tetravalente în cea trivalentă. Pare posibil ca legarea clorului la atomul de fosfor să aibă loc în două etape.

Presupunând că forma tetravalentă este cea reactivă, se poate imagina următoarea secvență de reacții, cc. (3.21).



Astfel conversia către forma trivalentă are loc printr-un derivat cu clor și nu prin acidul fosfinic în sine.

Se poate da o explicație de ce o structură ca ArPH(O)Cl suferă rearanjarea, în timp ce acidul și esterii săi nu.

Se știe că legătura PCl nu prezintă caracter π , în timp ce legăturile PO au un apreciabil caracter π . Atomul de clor, acționând numai prin efect inductiv atragător va spori caracterul pozitiv al atomului de fosfor, protonul devenind oarecum mobil.

În acidul fenilfosfinic și în esteri, unde există oxigen în loc de clor, legăturile au un și mai pronunțat caracter π , atomul de fosfor fiind mai puțin pozitiv, legătura PH mai puțin labilă, tautomeria neputând avea loc.

Obținerea esterilor alchilici ai acizilor fosfinici.

Modul de lucru și rezultatele obținute.

Intr-un balon cu 3 găuri, prevazut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, se introduc prin picurare, sub agitare, 14,6g (0,125 moli) fenildiclorofosfina în 15g (0,465 moli) alcool metilic absolut. Se remarcă o încălzire puternică a amestecului de reacție mai ales pe perioada adăugării reactantului diclorofosfinic, reacția fiind exoterma. După 3-4 ore de agitare puternică, produsul este degajat de HCl format prin vidare slabă. Amestecul de reacție este supus distilării în vid. Esterul metilic al acidului fenilfosfinic distilă sub forma unui lichid incolor la 93-95°C / 2 mmHg.

Se obțin 8,4 g ester ($\eta = 66\%$).

Ceilalți 15 esteri care au fost obținuți în laborator, i-am sintetizat în mod similar, putându-se evidenția câteva aspecte originale mai importante care diferențiază modul de lucru, aspecte prezentate în cele ce urmează.

1) În cazul esterilor izobutilici și izopropilici, datorită faptului că degajarea acidului clorhidric din mediul de reacție este încetată, după terminarea adăugării reactanților și încetarea efectului exoterm, se încălzește ușor balonul de reacție, timpul de perfectare al reacției fiind de cca 5 ore.

2) Pastrarea condițiilor anhidre în tot timpul sintezei esterilor este strict necesară.

3) Marele exces de alcooli, folosit în sintezele proprii, este necesar și pentru că o parte din acesta servește drept solvent în reacție (raport molar fenildiclorofosfina/alcool = 1/3,5 - 1/4).

4) Dacă nu se observă degajarea acidului clorhidric din mediul de reacție, după aproximativ 5 ore de la începutul reacției se poate introduce o cantitate de amina terțiară (calculată stoechiometric) pentru a lega acidul. Procedul acesta este folosit și în cazul esterilor care sunt instabili în mediu de acid, situație în care amina este introdusă de la început în balonul de reacție [162].

În tabelul 3.7 sunt prezentate caracteristicile principale ale celor 16 esteri sintetizați în laborator, având ca reactanți principali arildiclorofosfinele obținute în laborator prin sinteza Friedel-Crafts și metoda Grignard, respectiv fenildiclorofosfina, p-tolildiclorofosfina, p-clor-fenildiclorofosfina și tert-butildiclorofosfina.

Alcoolii folosiți au fost "reactivi pentru sinteza", achiziționați de la diverse firme: *Chimopar* - București, *Reactivul* - București, *Loba-Chemie* - Wien și sunt următorii:

- alcool metilic,
- alcool etilic,
- alcool n- și i-propilic,
- alcool n- și i-butilic.

- alcool n-hexilic,
- alcool 3-clorpropilic-1 (trimetilen clorhidrina) și
- alcool 2-cloretilic-1 (etilenclorhidrina).

Cei 16 esteri sintetizați sunt:

1. - esterul metilic al acidului fenilfosfinic,
2. - esterul etilic al acidului fenilfosfinic,
3. - esterul izopropilic al acidului fenilfosfinic,
4. - esterul izobutilic al acidului fenilfosfinic,
5. - esterul n-hexilic al acidului fenilfosfinic,
6. - esterul 3-clorpropilic al acidului fenilfosfinic,
7. - esterul metilic al acidului p-tolilfosfinic,
8. - esterul izopropilic al acidului p-tolilfosfinic,
9. - esterul n-propilic al acidului p-tolilfosfinic,
10. - esterul izobutilic al acidului p-tolilfosfinic,
11. - esterul n-butilic al acidului p-tolilfosfinic,
12. - esterul n-hexilic al acidului p-tolilfosfinic,
13. - esterul n-hexilic al acidului p-etil-fenilfosfinic,
14. - esterul metilic al acidului p-clor-fenilfosfinic,
15. - esterul 3-clorpropilic al acidului p-clor-fenilfosfinic.
16. - esterul 2-cloroetilic al acidului tert-butilfosfinic.

și au fost caracterizați prin spectroscopie IR și RMN (doar cei 5 nou obținuți), li s-a determinat conținutul de fosfor și clor prin metoda Schöniger. Principalele rezultate ale analizelor efectuate sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tab. 3.7. Principalele caracteristici ale esterilor alchilici ai acizilor fosfinici.

Nr. crt.	Formula esterului	p.f. (°C)/mmHg	P (%)		η (%)
			calc.	det.	
1.	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	93-95 /2	19,87	20,03	66
2.	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	97 /2	18,23	18,11	82
3.	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	109-111 /3	16,80	16,67	72
4.	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{i-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	114-115 /3	15,66	15,81	91

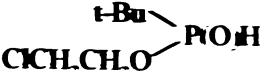
Tab. 3.7. (continuare)

5.	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	156-158 /4	13,48	13,72	60
6. *	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	171-173 /3	14,18	13,99	87
7.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	146-147 /9	18,23	18,31	67
8.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	154-156 /10	15,65	15,42	73
9.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	158-159 /10	15,65	15,71	68
10.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{i-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	160 /9	14,62	14,31	86
11.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	165 /8	14,62	14,40	76
12.	$\begin{array}{l} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	136-138 /3	12,91	12,73	88
13. *	$\begin{array}{l} \text{p-Et-C}_6\text{H}_4 \\ \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	163 /3	12,20	11,98	79
14. *	$\begin{array}{l} \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	141-142 /5	16,27	16,40	78
15. *	$\begin{array}{l} \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4 \\ \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	182-185 /3	12,25	12,03	80
16. *	$\begin{array}{l} \text{t-Bu} \\ \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P(O)H}$	80 /8	16,80	16,91	83

Tab. 3.8. Principalele benzi caracteristice în spectrul IR și RMN ale compușilor nou sintetizați.

Nr. crt.	Formula esterului	RMN δ (ppm)	IR (cm^{-1})
1. *	$\text{C}_6\text{H}_5 \diagup \text{P}(\text{O})\text{H}$ $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{O} \diagdown$	-	$\nu_{\text{CH}_2} = 3075$, $\nu^{\text{as}} \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3050$. $\nu^{\text{as}} \text{CH}_2 = 2880$, $\nu^{\text{s}} \text{CH}_2 = 2860$. $\nu_{\text{PH}} = 2390$, $\nu_{\text{CCar}} = 1605$. $\delta^{\text{as}} \text{CH}_2 = 1480$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070$. $\rho_{\text{CH}_2} = 740$, $\nu_{\text{C-Cl}} = 715$. $\nu_{\text{C-Cl}} = 600$
2. *	$\text{p-Et-C}_6\text{H}_4 \diagup \text{P}(\text{O})\text{H}$ $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{O} \diagdown$	0,9[(CH ₂) ₅] 1,2 (CH ₃ -CH ₂) 2,63 (CH ₂ -CH ₃) 6,7(P-H) 7,7(C ₆ H ₄)	$\nu_{\text{CH}_2} = 3060$. $\nu^{\text{as}} \text{CH}_3 = 2965$, 2925. $\nu^{\text{s}} \text{CH}_2 = 2870$, 2850. $\nu_{\text{PH}} = 2395$, $\nu_{\text{CCar}} = 1595$. $\delta^{\text{as}} \text{CH}_3 = 1480$, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$. $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu_{\text{POC}} = 1070$. $\rho_{\text{CH}_2 \text{ schelet}} = 760$
3. *	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4 \diagup \text{P}(\text{O})\text{H}$ $\text{CH}_3\text{O} \diagdown$	3,38 (3H.OCH ₃) 6,53(P-H) 7,6 (4H.C ₆ H ₄)	$\nu_{\text{CH}_2} = 3070$. $\nu^{\text{as-s}} \text{CH}_3 = 2920-2980$. $\nu_{\text{PH}} = 2400$, $\nu_{\text{CCar}} = 1590$. $\delta^{\text{as}} \text{CH}_3 = 1475$, $\nu_{\text{P=O}} = 1260$. $\nu_{\text{P-O-CH}_3} = 1190$. $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu_{\text{C-Cl ar}} = 730$
4. *	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4 \diagup \text{P}(\text{O})\text{H}$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \diagdown$	-	$\nu_{\text{CH}_2} = 3080$, $\nu^{\text{as}} \text{CH}_2 = 2880$. $\nu^{\text{s}} \text{CH}_2 = 2840$, $\nu_{\text{PH}} = 2400$. $\nu_{\text{CCar}} = 1590$, 1395, $\nu_{\text{P=O}} = 1250$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070$, $\nu_{\text{O-C-C}} = 930$. $\nu_{\text{C-Cl ar}} = 730$, $\nu_{\text{C-Cl}} = 600$

Tab. 3.8. (continuare)

5. *		<p>1.119H (CH₂)₂C 3.84H CH₂-CH₂) 6.8(P-H)</p>	<p>$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}} = 3050.$ $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 2962, \nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 2930.$ $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 2872, \nu_{\text{PH}} = 2400.$ $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1460, \delta^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 1365.$ $\nu_{\text{P=O}} = 1250, \nu_{\text{P-O-C}} = 1070.$ $\delta_{\text{CH}_2\text{as}} = 70, \nu_{\text{C-Cl}} = 600$</p>
---------	---	---	--

3.3. Concluzii la sinteza acizilor fosfinici și a esterilor alchilici ai acizilor fosfinici

1. Prin hidroliza cantitativă a diclorofosfinelor corespunzătoare, am sintetizat 6 acizi fosfinici, care au fost caracterizați prin spectrometrie IR și RMN, cărora li s-a determinat punctul de topire și conținutul de fosfor.

2. Prin metoda conductometrică s-au determinat valorile constantelor de aciditate pK_a pentru o serie de acizi arilfosfinici divers substituiți cu substituenți atragători și respingători de electroni, în poziția para a nucleului benzenic și am obținut valori ale pK_a cuprinse între 1,12 și 2,39.

3. Am verificat aplicabilitatea ecuației Hammett la acizii arilfosfinici para substituiți, obținându-se o corelare liniară descrisă de funcția $y = 0,934x - 0,026$. Valoarea constantei de reacție ρ fiind pozitivă, înseamnă ca reacția este accelerată de către substituenții atragători de electroni (CN, COOH, Cl) și încetinită de substituenții donori de electroni (Et, Me, NH₂). Efectele electronice ale substituenților transmise grupării acide a acizilor fosfinici sunt cam de aceeași importanță cu cele din seria acizilor benzoici substituiți.

4. Au fost obținuți 16 esteri alchilici ai acizilor fosfinici prin reacția directă dintre diclorofosfine și alcooli obținându-se 5 esteri noi, printr-un procedeu într-o singură etapă, brevetat [162]: esterul 3-clorpropilic al acidului fenilfosfinic, esterul n-hexilic al acidului p-etil-fenilfosfinic, esterul metilic al acidului p-clor-fenilfosfinic, esterul 3-clorpropilic al acidului p-clorfenilfosfinic și esterul 2-cloretanic al acidului terțbutilfosfinic, izolați prin destilare sub vid, cu randamente mari (75-85%) și caracterizați prin spectrometrie IR și RMN și determinarea conținutului de fosfor.

5. La acizii fosfinici și esterii alchilici ai acizilor fosfinici s-a studiat prin spectroscopic IR posibilitatea existenței echilibrului tautomic între forma tricovalentă și cea tetracovalentă, stabilindu-se faptul că esterii și acizii fosfinici există în forma tetracovalentă stabilă, afirmație întărită de absența din spectrul esterilor a benzii de vibrație POH și de existența benzilor corespunzătoare vibrațiilor P-H la 2400 cm^{-1} și P=O la 1250 cm^{-1} , atât în spectrul acizilor cât și al esterilor.

6. Arildiclorofosfinele, acizii arilfosfinici para substituiți și esterii alchilici ai acizilor fosfinici sunt, așa cum indică literatura de specialitate, mult folosiți în compoziții ignifuge pentru poliesteri, fapt de o deosebită importanță pentru industria de fibre sintetice [159-161].

7. Sintezele efectuate pentru obținerea acizilor fosfinici și a esterilor acizilor fosfinici au ca bază de pornire diclorofosfinele aromatice, demonstrând o dată în plus importanța acestora ca intermediari în sinteza compușilor organici ai fosforului tetravalent.

SINTEZE DE FOSFINE TERȚIARE SIMETRICE ȘI MIXTE

Până în anul 1972, anul celei de-a doua apariții a monografiei lui Kossolapoff asupra compușilor organici ai fosforului, peste 65% din cele 170 de fosfine terțiare cunoscute, au fost preparate prin metoda Grignard, adică prin reacția dintre o halogenură de alchil- sau arilmagneziu cu tricolorura de fosfor, dicloruri fosfonoase sau cloruri fosfinoase [163].

Înainte de aplicarea acestei metode, aproximativ 15% dintre fosfinele terțiare cunoscute au fost sintetizate prin reacția dintre un compus organozinc cu derivați halogenați ai fosforului trivalent [164].

Reacția Wurtz și descompunerea sarurilor de fosfoniu a fost de asemenea folosită pentru a obține fosfine terțiare [165].

Studii recente au demonstrat posibilități multiple de obținere a fosfinelor prin sinteza realizată între diverse diclorofosfine și compuși organolitici [166, 167].

Obiectivul cercetărilor proprii a fost acela de a obține pe cai diferite, cu randamente bune, o gamă largă de fosfine terțiare mixte. În acest scop, am sintetizat noi compuși care au grupe substituente voluminoase în poziția para a nucleului aromatic. Fosfinele de acest tip sunt raportate în literatura ca fiind liganzi cu calități remarcabile pentru complexii catalitici folosiți în reacția de hidroformilare. Aceleași calități le îndeplinesc și cele 3 fosfine cu activitate optică, nou sintetizate, precum și fosfinele terțiare astfel funcționalizate încât să prezinte avantajul suplimentar al solubilității în apă.

În continuare se vor prezenta câteva rezultate obținute în laborator privind sinteza unor fosfine terțiare simetrice și mixte, cu punct de plecare diclorofosfinele și clorofosfinele obținute în cadrul preocupărilor noastre.

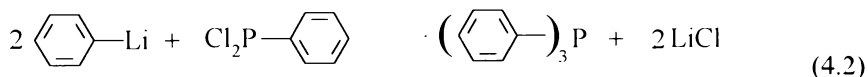
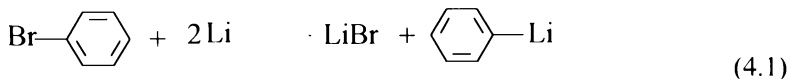
4.1. Sinteza fosfinelor terțiare prin reacția dintre compuși organolitici și diclorofosfine.

Importanța specială oferită de această reacție, rezidă în faptul că în urma aplicării ei se pot obține atât fosfine terțiare simetrice cât și mixte.

4.1.1. Sinteza trifenilfosfinei.

Trifenilfosfina, $(C_6H_5)_3P$ este cea mai studiată fosfină terțiară aromatică și una dintre primele care au fost disponibile comercial.

Reacțiile conform cărora se obține trifenilfosfina pe calca compușilor organolitici, din diclorofosfina sunt prezentate în ec. (4.1), (4.2), constituind un procedeu nou de obținere a acestui compus, prin care se realizează randamente mai bune decât pornind de la PCl_3 .



Mod de lucru.

Într-un balon cu 3 găuri prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și condensator de reflux, se introduc 50 ml eter etilic anhidru. Instalația este umplută cu azot și apoi se introduc 2,94 g (0,42 atomi gram) litiu, sub formă de fire sau granule. Se adaugă apoi prin picurare 20 picături dintr-o soluție de 31,4 g (0,2 moli) brombenzen în 100 ml eter anhidru. Ceața care apare în balonul de reacție după aproximativ 5 minute, indică începutul reacției.

Într-un ritm moderat se introduce apoi și restul cantității de brombenzen, menținându-se refluxul amestecului de reacție.

Dacă reacția se ambează, se răcește puțin masa de reacție, dar cu atenție pentru a se menține continuu refluxul.

Spre sfârșitul adăugării se înalță răcirea și se continuă agitarea până la oprirea refluxului. Prepararea compusului organolitic necesită aproximativ 2 ore.

În soluția mai subțire obținută, se adaugă sub agitare și sub răcire cu gheață cu sare, 17,9 g (0,1 moli) PhPCl_2 în 100 ml eter etilic absolut, temperatura masei de reacție fiind menținută la maximum 15°C .

Reacția este exotermă. Soluția eterică devine de culoare galbenă. Temperatura de reacție se ridică la reflux, iar agitarea continuă 1-2 ore.

Masa de reacție se descompune cu apă, extractul eteric se separă, se spală cu soluție de NaOH 10%, apoi cu apă și eterul se îndepărtează prin evaporare la evaporatorul rotativ.

Restul rămas în balon, care se prezintă ca un ulei, cristalizează prin adăugare de alcool etilic.

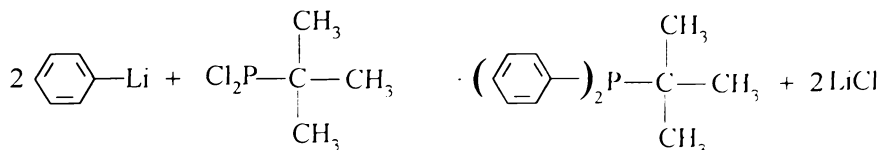
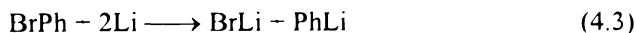
Produsul cristalin obținut se filtrează și se recrystalizează din alcool etilic absolut. Se obțin cristale mici, aciculare, albe, cu p.t. 78-81°C ($\eta = 73\%$).

Această reacție, așa cum a fost aplicată în laborator, este o cale nouă de sinteză a trifenilfosfinei, condusă fără a separa compusul organolitic și având ca materie primă fenildiclorofosfină și nu tricolorura de fosfor.

4.1.2. Sinteza t-butildifenilfosfinei.

Încercarea de a obține t-butildifenilfosfină pe o nouă cale de sinteză, aceea pornind de la compușii organolitici, a fost încununată de succes. Acest compus a fost sintetizat până în prezent doar prin reacția Grignard, în condiții de reacție drastice (între -78 și -90°C).

Sinteza a fost efectuată conform succesiunii de reacții (4.3).



Mod de lucru.

Spre deosebire de cazul precedent când ambele etape decurgeau în același balon, fără a separa intermediarul organolitic, în acest caz, prepararea fenillitiului se efectuează într-o etapă complet distinctă, de sine statatoare.

4.1.2.1. Prepararea fenillitiului.

Într-un balon de 2 litri, cu 3 găuri, prevăzut cu pâlnie de picurare, condensator de reflux și dispozitiv de barbotare pentru azot (care asigură și agitarea), se introduc 500 ml eter etilic anhidru. Balonul este umplut cu azot și apoi se adaugă 29.4 g (4.2 atomi gram) de litiu metalic sub formă de fire, tăiat în bucați mici. Se introduc apoi, la temperatura camerei, aproximativ 40 de picături dintr-o soluție formată din 314 g (2 moli) brombenzen într-un litru de eter etilic

anhidru. Ceața ce apare în balon după câteva minute indică faptul că reacția a fost inițiată. Adăugarea brombenzenului continuă cu viteză moderată până când începe refluxarea energică, moment din care, alternativ, se poate răci amestecul de reacție, dar avându-se grijă să se mențină continuu refluxul.

După ce adăugarea compusului bromurat a fost completă, amestecul de reacție este agitat în continuare, până când ajunge la temperatura camerei. Amestecul de reacție este apoi decantat sub atmosfera de azot printr-un tub îngust umplut cu vată de sticlă și introdus într-o pâlnie de separare. În care s-a creat anterior atmosfera de azot ($\eta = 85-90\%$).

Randamentul de reacție se determină în felul următor:

Din pâlnia de separare se scot 5-10 ml proba de soluție cu o pipetă cu pară de cauciuc, proba ce este hidrolizată cu 10 ml apă distilată. Aceasta este titrată cu acid standard pentru a determina alcaliile totale, folosind fenolftaleina drept indicator.

O a doua probă de 5-10 ml este prelevată și introdusă într-o soluție de 10 ml eter anhidru, conținând 1 ml clorura de benzil. Amestecul este lăsat să stea timp de 1 minut și apoi este hidrolizat cu 10 ml apă distilată și titrat cu acid standard. Trebuie avut grijă să nu se depășească punctul de echivalență, deoarece stratul apos se decolorează înaintea stratului eteric. Pentru a preveni această, amestecul se agită energic în timpul titrării. A doua titrare determină alcaliile prezente în alte tipuri de compuși decât fenilnitrilul. Diferența dintre cele două valori de titrare reprezintă concentrația fenilnitrilului [168].

4.1.2.2. *Prepararea t-butildifenilfosfinei.*

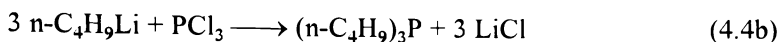
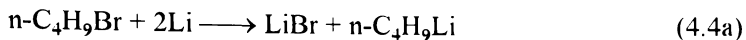
0,5 moli fenilnitril, aflați în soluție eterică, se introduc într-un balon cu 3 gături prevăzută cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de picurare. Sub agitare și sub răcire cu gheață și sare, astfel încât amestecul de reacție să nu urce peste -5°C , se introduc 0,2 moli t-butildiclorofosfină în 200 ml eter etilic absolut. După terminarea adăugării, amestecul de reacție este refluxat pentru 1-2 ore și apoi, cu deosebite precauții, se descompune masa de reacție cu un exces de soluție de NaOH 10%.

Stratul eteric, aflat deasupra, se separă, se supune evaporării pentru eliminarea eterului etilic, iar concentratul se supune distilării în vid pe coloana Vigreux de 20 cm. La o presiune de 5 mmHg distilă terț-butildifenilfosfină cu p.f. $157-158^{\circ}\text{C}$ ($\eta = 79\%$).

4.1.3. Sinteza tri(n-butil)fosfinei.

Într-o manieră similară cu sinteza trifenilfosfinei, s-a realizat în laborator obținerea tri(n-butil)fosfinei, conform schemei de reacție (4.4), metoda aleasă

fiind mult mai convenabila decât reacția Grignard datorita condițiilor mult mai blânde și a randamentelor comparabile.



4.1.3.1. Sinteza *n*-butillitiului.

Intr-un balon cu 3 găhuri, de 500 ml, prevazut cu agitator, termometru pentru temperaturi scazute și pâlnie de picurare, sunt introduși 200 ml eter etilic anhidru. După ce instalația a fost umplută cu azot uscat, se introduc 8,6 g (1,25 atomi gram) litiu metalic. Se pornește agitarea și se adaugă 30 picături dintr-o soluție formată din 68,5 g (0,50 moli) bromura de butil aflată în 100 ml eter etilic anhidru.

Amestecul de reacție este apoi răcit la -10°C prin imersare în cuva unui criostat. Soluția se tulbură și apar pete luminoase pe suprafața litiului, semn ca reacția a început.

Restul soluției de bromura de butil este adăugată în decurs de 30 minute, astfel încât temperatura amestecului de reacție să fie menținută la -10°C . După ce adăugarea bromurii s-a terminat, amestecului de reacție i se permite să ajungă la o temperatură cuprinsă între $0-10^\circ\text{C}$ și agitarea se continuă pentru încă două ore.

Amestecul de reacție este apoi decantat printr-un tub umplut cu vată de sticlă într-o pâlnie de separare gradată, umplută cu azot. Randamentul este de 80-88% și se determină în același mod ca pentru fenillitiu.

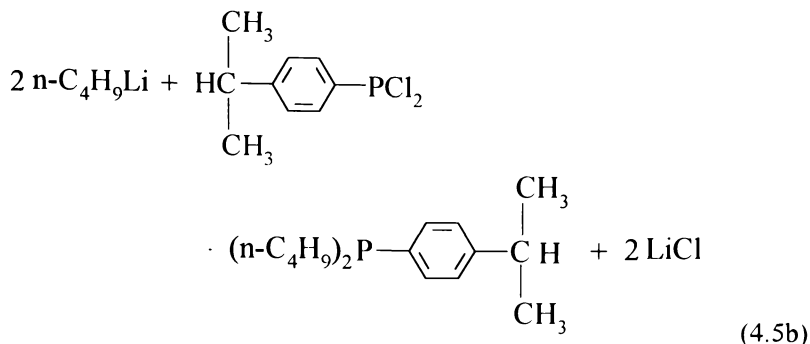
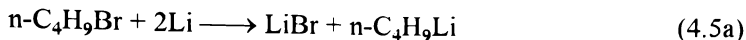
4.1.3.2. Prepararea tri(*n*-butil)fosfinei.

La reactivul organolitic (0,35 moli *n*-butillitiu) preparat anterior în soluție eterică, se adaugă o soluție de 0,1 moli PCl_3 în eter etilic anhidru, la o temperatură de -10°C . Când operațiunea de adăugare a reactantului se termină, amestecul este încălzit la reflux timp de 2 ore.

Apoi amestecul de reacție este descompus cu exces de NaOH 10%, iar stratul eteric este separat și supus distilării sub vid pe coloana Vigreux de 20 cm, pentru a da tri(*n*-butil)fosfină cu p.f. $128-129^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$ ($\eta = 65\%$).

4.1.4. Sinteza di(*n*-butil)(*p*-izopropil-fenil)fosfinei.

Sinteza se conduce conform schemei de reacție (4.5), având ca scop obținerea unei fosfine terțiare mixte noi.

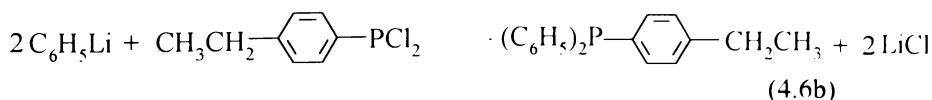
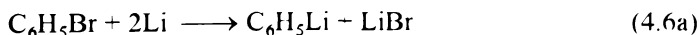


n-Butillitiul se obține conform rețetei prezentate anterior, iar reacția dintre compusul organolitic și p-izopropil-fenildiclorofosfina este condusă la un raport molar compus organolitic/diclorofosfina de 2,2/1, la o temperatură de -15°C . Modul de lucru este în rest similar cu cel de la obținerea tri(n-butil)fosfinei.

Se obține în urma separării și a distilării în vid, $n\text{-Bu}_2(4\text{-iPr-C}_6\text{H}_4)\text{P}$ cu p.f. $181\text{-}182^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$ ($\eta = 76\%$), cu aspect de lichid ușor galbui.

4.1.5. Sinteza difenil(p-etil-fenil)fosfinei

Pentru a aduce contribuții la chimia diclorofosfinelor sintetizate prin metoda Friedel-Crafts, utilizându-le în scopul obținerii de substanțe noi, s-a încercat obținerea difenil(p-etil-fenil)fosfinei, conform schemei de reacție (4.6).

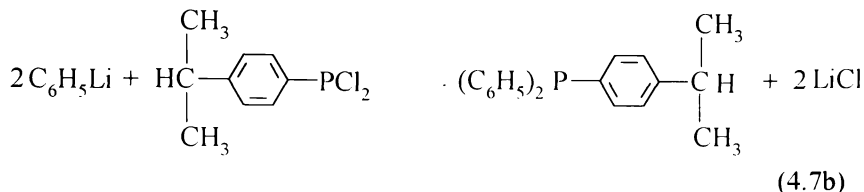
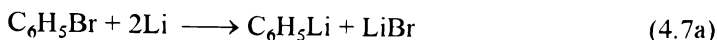


Fenillitiul a fost obținut conform rețetei anterior prezentate, iar reacția dintre (p-etil-fenil)diclorofosfina și fenillitiu a fost efectuată la un raport molar al reactanților $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}/\text{p-CH}_3\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PCl}_2$ de 2,6/1 la o temperatură de circa 5°C . Modul de lucru este cel aplicat pentru sinteza trifenilfosfinei, iar separările din stratul eteric s-au făcut prin cristalizarea produsului din restul uleios obținut, după eliminarea la rotavapor a eterului, prin adăugare de alcool etilic absolut.

S-au obținut cristale albe de difenil(p-ctil-fenil)fosfina cu p.t. 71-72°C ($\eta = 68\%$).

4.1.6. Sinteza difenil(p-izopropil-fenil)fosfinei

S-a obținut difenil(p-izopropil-fenil)fosfina, un compus nou, conform schemei de reacție prezentată de ecuațiile (4.7).



Fenillitiul se obține după rețeta anterior prezentată, iar reacția dintre diclorofosfina și compusul organolitic s-a condus în prezența unui exces de fenillitiu, la o temperatură cuprinsă între 0-15°C. Modul de lucru și separările se efectuează conform sintezei trifenilfosfinei.

Se obțin cristale albe de $\text{Ph}_2(\text{p-iPr-C}_6\text{H}_4)\text{P}$ cu p.t. 74-76°C ($\eta = 78\%$).

4.1.7. Rezultate obținute

Cele 6 fosfine sintetizate conform acestei metode, au fost caracterizate prin analiza IR, $^1\text{H-RMN}$ și prin determinarea conținutului de fosfor. Ultimele 3 fosfine sintetizate reprezintă substanțe noi.

Modul cum au fost conduse reacțiile este prezentat în tabelul 4.1, iar caracteristicile IR și RMN ale fosfinelor terțiare simetrice și mixte obținute sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tab. 4.1. Condiții de reacție și rezultate pentru obținerea în laborator a fosfinelor terțiare, pornind de la compuși organolitici.

Nr. crt.	Fosfina terțiara obținută	Reactanți	Temp. (°C) ^a	Timp de reacție ^b	P.t. sau p.f. (°C)	η (%)
		raport molar				
1.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}:\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ 2:1	15	1-2 ore	78-81	73

Tab. 4.1. (continuare)

2.	$(t\text{-Bu})(C_6H_5)_2P$	$C_6H_5Li:t\text{-Bu}PCl_2$ 2,5:1	- 5	1-2 ore	157- 158/5 mmHg	79
3.	$(n\text{-Bu})_2P$	$C_4H_9Li:PCl_3$ 3,5:1	- 10	2 ore	128- 129/15 mmHg	65
4. *	$\begin{array}{c} n\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ n\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ p\text{-i-Pr-C}_5\text{H}_4 \end{array}$	$C_4H_9Li:$ $i\text{Pr-C}_6\text{H}_4PCl_2$ 2,2:1	- 15	2 ore	181- 182/15 mmHg	76
5. *	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ P\text{-Et-C}_5\text{H}_4 \end{array}$	$C_6H_5Li:$ $p\text{-Et-C}_6\text{H}_4PCl_2$ 2,6:1	5	1-2 ore	71-72	68
6. *	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ p\text{-i-Pr-C}_5\text{H}_4 \end{array}$	$C_6H_5Li:$ $i\text{Pr-C}_6\text{H}_4PCl_2$ 3:1	0-15	1-2 ore	74-76	78

^a pe parcursul adăugării reactivilor

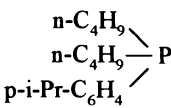
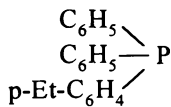
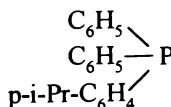
^b la reflux

Conform rezultatelor obținute, așa cum sunt ilustrate în tab. 4.1, se observă că un exces de compus organolitic conduce la obținerea de randamente mai mari.

Tab. 4.2. Principalele caracteristici IR, RMN și conținutul de fosfor al fosfinelor terțiare sintetizate.

Nr. crt.	Fosfina	IR (cm^{-1})	$^1\text{H-RMN}$ $\delta(\text{ppm})$	P (%)	
				calc.	det.
1.	$(C_6H_5)_2P$	$\nu_{\text{CH}_{\text{ar}}} = 3069, \nu_{\text{CC}_{\text{ar}}} = 1590,$ $\nu_{\text{P-Pb}} = 1430, \nu_{\text{CC}_{\text{ar}}} = 1390,$ $\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{Pb}} = 1090, \gamma_{\text{CH}_{\text{ar}}} = 860,$ $\gamma_{\text{CH}_{\text{ar}}} = 760, \delta_{\text{CC}_{\text{ar}}} = 700,$ $\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{P-C}_{\text{ar}}} = 515$	7,35d (C_6H_5)	11,83	11,91

Tab. 4.2. (continuaré)

2.	(t-Bu)(C ₆ H ₅) ₂ P	$\nu_{\text{CHar}} = 3060$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2962$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2872$, $\nu_{\text{CCar}} = 1590$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1460$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1365$, $\nu_{\text{P-C}} = 1100$	0,9s (9H, CH ₃) 7,65m (10H, C ₆ H ₅)	12,81	12,61
3.	(n-Bu) ₃ P	$\nu^{\text{as,s}}_{\text{CH}_3}$, $\nu^{\text{as,s}}_{\text{CH}_2} =$ 2850-2980, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1470$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1395$, $\rho_{\text{CH}_3} = 1195$, $\nu_{\text{CC}} = 1000-1100$, $\rho_{\text{CH}_2} = 720-760$, $\nu_{\text{P}<\text{C}_s} = 670$	0,9t (9H, CH ₃) 1,4m (18H, CH ₂)	15,3	14,97
4.		$\nu_{\text{CHar}} = 3075$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960$, $\nu_{\text{CH}} = 2892$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2865$, $\nu_{\text{CCar}} = 1600$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1460$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1440$, $\delta_{\text{CH}} = 1360$, $\beta^{\text{ar}}_{\text{CHar}} = 1270$, $\rho_{\text{CH}_3} = 1180$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\delta_{\text{CH subst. para}} =$ 820, $\nu_{\text{P-Car}} = 760$	-	11,78	11,50
5.		$\nu_{\text{CHar}} = 3070$, $\nu^{\text{as,s}}_{\text{CH}_3}$, $\nu^{\text{as,s}}_{\text{CH}_2} = 2855-2980$, $\nu^{\text{ar}}_{\text{CC}} = 1590$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1470$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1450$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1390$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\gamma_{\text{CHar}} = 1020$, $\delta_{\text{CH subst. para}} = 820$	1,2t (3H, CH ₃) 2,7dq (2H, CH ₂) 7,3s (4H, C ₆ H ₄) 7,6m (9H, C ₆ H ₅)	10,69	10,87
6.		$\nu_{\text{CHar}} = 3050$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960$, $\nu_{\text{CH}} = 2892$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2875$, $\nu_{\text{CCar}} = 1595$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1450$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta_{\text{CH}} = 1360$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\delta_{\text{CH subst. para}} = 815$	1,3d (6H, CH ₃) 3,1m (1H, CH) 7,55m (C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄)	10,23	10,57

4.1.8. Sinteza 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfinei.

Sinteza unui astfel de compus prezintă importanța mai ales dacă ne referim la proprietățile sale de ligand în complecși cu proprietăți catalitice [169].

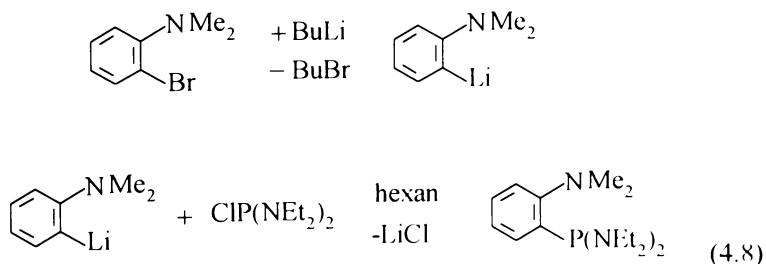
2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfina, fiind un compus al fosforului trivalent, este de așteptat să coordoneze prioritar prin atomul de fosfor, dar poate da naștere la chelați și pe baza potențialului donor al azotului. S-a dovedit în timpul activității catalitice a unui complex al platinei, conținând fosfina de mai sus ca ligand, apariția unei interacțiuni slabe între atomul de platina și cel de azot, care servește la stabilizarea centrilor de coordonare vacanți.

Mai mult decât atât, liganzii fosforului trivalent având în molecula substituenți 2-N,N-dimetilamino grefați pe structura inelului aromatic formează complecși chelați de tipul (L)MCl₂ (M=Pd sau Pt), coordonarea ligandului la metal făcându-se atât prin intermediul fosforului cât și al azotului. Se pare că efectul +I al grupelor metil de la atomul de azot din poziția *orto*, are și el un efect favorabil asupra capacității de coordonare a acestui atom de azot.

Arildiclorofosfine *orto* substituie ca precursori ai 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfinei, au fost obținute anterior, dar condițiile de reacție erau drastice, iar randamentele nesatisfăcătoare [170-172].

Mod de lucru.

A fost sintetizată 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfina pe o cale nouă, cu randament satisfăcător, conform ecuațiilor de reacție (4.8).



Un amestec format din 0,115 moli n-butilitriu (preparat conform rețetelor anterioare și constând din 60 g soluție n-BuLi 1,4 M în eter etilic) și 23,1 g (0,115 moli) de 2-bromo-N,N-dimetilanilina, a fost preparat la -10°C, agitat energic și apoi agitat continuu pentru încă 8 ore la temperatura camerei.

După răcirea amestecului de reacție la -30°C se adaugă 24 g (0,115 moli) de bis(dietilamino)clorofosfina (reactiv p.a. DEGUSSA) dizolvată în 20 ml eter

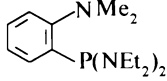
celic anhidru, cu o viteza moderata, astfel încât picurarea sa dureze circa 30 minute.

Dupa terminarea introducerii reactanților, amestecul de reacție este refluxat timp de 5 ore, iar apoi clorura de litiu este îndepartata prin filtrare, iar filtratul este supus distilării fracționate pe colonița Vigreux (p.f. 148-150°C/3 mmHg).

S-au obținut 21,8 g ($\eta = 64\%$) produs lichid incolor.

Produsul obținut a fost caracterizat prin analiza conținutului de fosfor prin metoda Schöniger, prin spectroscopie $^1\text{H-PMN}$ în CHCl_3 și IR. Rezultatele obținute sunt prezentate în tab. 4.2a.

Tab. 4.2a. Principalele caracteristici IR, RMN și conținutul de fosfor al 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfinici.

Nr. crt.	Fosfina caracteriz.	IR (cm^{-1})	RMN $\delta(\text{ppm})$	P (%)	
				calc.	det.
1.		$\nu_{\text{CHar}} = 3060$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2980$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 2920$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 2860$, $\nu_{\text{CCar}} = 1600$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1500$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1480$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1390$, $\nu^{\text{as}}_{\text{C-N-C}} = 1200$, $\rho_{\text{CH}_3} = 1180$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu^{\text{as}}_{\text{P-N-C}} = 1030$, $\nu_{\text{N-C-C}} = 920$, $\rho_{\text{CH}_2} = 790$, $\nu^{\text{s}}_{\text{N-P-N}} = 660$, $\nu^{\text{s}}_{\text{P-N-C}} = 620$	1t (12H, CH_3) 2,9dq (8H, CH_2) 2,7s (6H, NCH_3) 6,8-7,5m (4H, C_6H_4)	10,51	10,68

4.1.9. Concluzii.

1. S-au sintetizat 2 fosfine simetrice, trifenilfosfina și tri(n-butil)fosfina și 4 fosfine mixte, t-butildifenilfosfina, di(n-butil)(p-izopropil-fenil)fosfina, (p-etil-fenil)difenilfosfina și difenil(p-izopropil-fenil)fosfina, prin reacția dintre diclorofosfinele sintetizate în laborator (cap.2) și 2 compuși organolitici, fenillitiu și n-butillitiu.

2. Am observat o corelare între mărimea randamentului de reacție și existența unui exces moderat de compus organolitic.

3. Prin reacția amintita mai sus, s-au obținut în laborator 3 fosfine noi, care au fost izolate și caracterizate prin analiza IR, RMN și conținut de fosfor

prin metoda Schöniger. Cele 3 fosfine nou obținute sunt: di(n-butil)(p-izopropil-fenil)fosfina cu p.f. 181-182°C/15 mmHg, (p-etil-fenil)(difenil)fosfina cu p.t. 71-72°C și difenil(p-izopropil-fenil)fosfina cu p.t. 74-76°C.

4. Reacțiile de mai sus se conduc în mediu anhidru sub atmosfera de azot, necesitând și precauții speciale legate de înalta lor toxicitate. Cea mai puțin toxică dintre fosfinele sintetizate este de câteva ori mai toxică decât insecticidul *Parathion* [50]. Ele produc otrăviri ale celulelor ganglionare și ale sistemului nervos central.

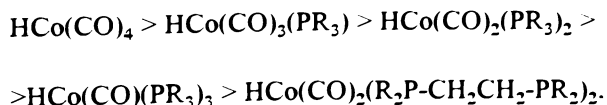
5. Avantajul aplicării acestei metode față de metoda Grignard este conducerea reacției la temperaturi mai uzuale (-15 ÷ +15°C) față de -78°C și obținerea de randamente mai mari.

6. A fost sintetizată 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietilamino)fosfina pe o cale nouă, cu randament satisfăcător, ea având o importanță specială ca ligand în complecși metalici de tipul (L)MCl₂, unde M = Pd sau Pt, atomul de azot din poziția *orto* având și el capacitate de coordonare.

4.2. Sinteza fosfinelor mixte conținând substituenți chirali.

Sinteza compușilor optic activi prin reacția substratelor prochirale, sub cataliza complecșilor metalici conținând liganzi chirali, atrage tot mai mult atenția în momentul actual [173-176].

Prin adaugarea fosfinelor ca modificatoare a catalizatorilor metalici clasici, reacțiile moderne de hidrogenare, hidroformilare, hidrosililare pot fi conduse la presiuni mai scăzute, datorită creșterii stabilității termice a complecșilor metalici carbonilfosfinici formați. Stabilitatea marită se explică prin legarea mai puternică a liganzilor carbonilici datorită tendinței metalului de a transfera sarcina negativă marită obținută prin coordonarea fosfinelor, către grupele carbonilice, prin mecanism π-donor. Liganzii fosfine sunt mai mult σ-donoare și mai puțin π-acceptoare decât carbonilii, scăzând aciditatea hidrurilor metalice carbonilfosfinice (care sunt catalizatorii efectivi) în ordinea:



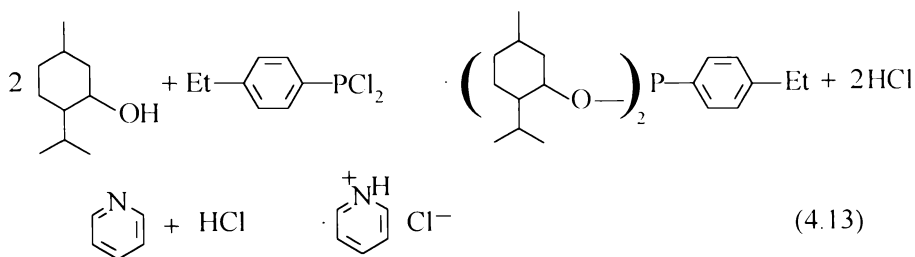
de fapt în ordinea substituirii cu fosfine, și mai mult decât atât, cu fosfine tot mai voluminoase, care determină un efect de împiedicare sterică tot mai mare.

Toți factorii mai sus amintiți determină și o creștere considerabilă a selectivității, în sensul în care se dorește un raport tot mai mare între cantitatea de produși cu catena normală obținuți și cantitatea de produși cu catena ramificată rezultați în urma proceselor de hidroformilare.

Astfel, apare necesitatea obținerii de fosfine terțiare cât mai variate și cu proprietăți tot mai speciale, clasa în care se includ și fosfinele cu activitate optică, obiectivul nostru fiind acela de a obține noi compuși de acest tip.

4.2.1. Sinteza dimentoxi(p-etil-fenil)fosfinei.

Sinteza dimentoxi(p-etil-fenil)fosfinei, un compus nou, s-a efectuat în laborator, conform schemei de reacție descrisă de ec. (4.13), prin reacția directă dintre p-etil-fenildiclorofosfina și (-)-mentol în prezența de piridină.

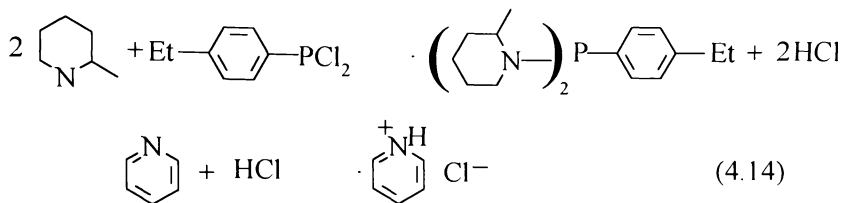


Mod de lucru.

La o soluție de 15,6 g (0,1 moli) (-)-mentol și 7,91 g piridină în 75 ml benzen, s-au adăugat încet, în timp de 40 minute, sub agitare și sub racire cu gheață a amestecului de reacție 10,05g (0,05) moli p-etil-fenildiclorofosfina. Se observă imediat precipitarea clorhidratului de piridină, datorită formării HCl în sistem. Amestecul de reacție se agită energic timp de o oră și apoi este lăsat să stea peste noapte. Clorhidratul piridinei a fost îndepărtat prin filtrare, iar filtratul a fost răcit la 0°C. Cristalizează încet un produs cristalin alb, pufoș, foarte solubil în benzen ($\eta = 86\%$) cu p.t. 76-77°C și $[\alpha]_D^{20} = -48,49$ (cloroform).

4.2.2. Sinteza bis(2-metil-1-piperidil)(p-etil-fenil)fosfinei.

Sinteza are loc conform ecuațiilor de reacție (4.14), obținându-se un compus nou, prin reacția directă dintre un compus natural optic activ și p-etil-fenildiclorofosfina în prezența unei amine, necesară pentru a capta acidul clorhidric format în reacție.

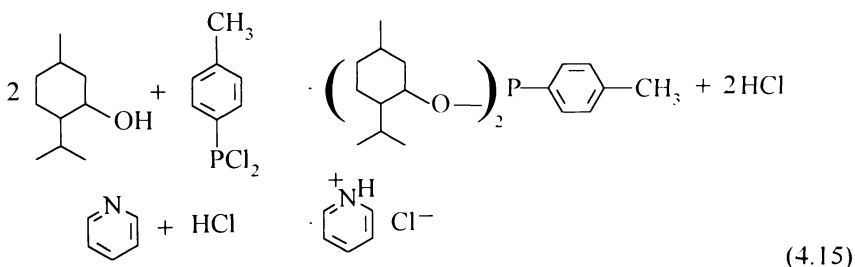


Mod de lucru.

La o soluție de 7 g (70 mmoli) de (-)-2-metilpiperidina [$\alpha_D^{20} = -20,35^\circ$] și 8,5 g (84 mmoli) de piridina în 50 ml benzen, s-au adăugat încet, prin picurare, la o temperatura de 10°C , sub agitare, 7,73 g (38,5 mmoli) de p-etilfenildiclorofosfina dizolvata în 15 ml benzen. Agitarea mai este continuata 3 ore la temperatura camerei, clorhidratul bazei piridinice este apoi filtrat, iar filtratul este prelucrat prin distilare la presiune redusa, pe o colonița Vigreux de 20 cm, când se obține un lichid cu miros puternic de fosfina ($\eta = 85\%$) cu p.f. $171-173^\circ\text{C}/5 \text{ mmHg}$ și [α] $_D^{20} = -5,14^\circ$ (tetrahidrofuran).

4.2.3. Sinteza dimentoxi-p-tolilfosfinei.

Reacția de la baza sintezei este descrisa de ec. (4.15).



Sinteza dimentoxi-p-tolilfosfinei, o substanța noua, s-a experimentat în laborator dupa modul de lucru original, brevetat, descris în cele ce urmeaza [189, 198].

Mod de lucru.

La o soluție formata din 15,6 g (0,1 moli) (-)-mentol și 7,91g (0,1 moli) piridina în 75 ml toluen, s-au adăugat încet, timp de o ora, sub agitare și sub racire cu gheața a amestecului de reacție, 9,7 g (0,05 moli) p-CH₃-Ph-PCl₂ în 10 ml toluen. Se formeaza imediat precipitatul fin de clorhidrat de piridina prin formarea HCl în sistem.

Se agita energic înca 3-4 ore și apoi se lasa la temperatura camerei pentru 6-7 ore.

Se filtreaza apoi clorhidratul de piridina, filtratul se supune evaporarii la rotavapor pentru îndepartarea toluenului și apoi restul ramas se racește la -10°C în criostat. Se formeaza un precipitat alb-galbui cu cristale lungi de 4-5 cm ($\eta = 81\%$) cu p.t. $70-72^{\circ}\text{C}$ și $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -58,15^{\circ}$ (cloroform).

4.2.4. Caracterizarea produsilor de reactie.

Produsele obținute au fost izolate și caracterizate prin analiza conținutului de fosfor prin metoda Schöniger și prin analiza IR. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tab. 4.3. Principalele caracteristici ale fosfinelor mixte nou sintetizate conținând substiuenți chirali.

Nr. crt.	Fosfina caracterizata	IR (cm^{-1})	p.t. (p.f.)	η (%)	P (%)	
					calc.	dct.
1.	$(\text{O})_2\text{P}^{\text{H}}$	$v_{\text{CHar}} = 3060$, $v^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2960$, $v^{\text{as}}_{\text{CH}} = 2905$, $v^{\text{s}}_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 2860$, $v_{\text{CCar.}} = 1590$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1460$, $v_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1420$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1360, 1370$, $v_{\text{P-O-C}} = 1230$, $v_{\text{P-Car.}} = 1100$, $v_{\text{OCC}} = 1030-970$, $v_{\text{P-O-C}} = 920-870$, $\delta_{\text{CH subst. para}} = 820$	p.t. 76-77 $^{\circ}\text{C}$	86	6,91	7,02
2.	$(\text{N})_2\text{P}^{\text{Et}}$	$v_{\text{CHar}} = 3050$, $v^{\text{as.s}}_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 2862-2974$, $v_{\text{CCar.}} = 1600$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1520$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1500$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 1450$, $v_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1390$, $v^{\text{as}}_{\text{CNC}} = 1190$, $v_{\text{P-Ph}} = 1100$, $v^{\text{as}}_{\text{PNC}} = 1025$, $v^{\text{as}}_{\text{NCC}} = 930$, $\delta_{\text{CH subst. para}} = 818$, $\rho_{\text{CH}_2} = 800$, $v^{\text{s}}_{\text{PNC}} = 680$	p.f. 171- 173 $^{\circ}\text{C}/5$ mmHg	85	9,33	9,14

Tab. 4.3. (continuare)

3.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$	$\nu_{\text{CHar}} = 3045,$ $\nu_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}^{\text{as.s}} = 2795-2958,$ $\nu_{\text{CCar.}} = 1600, \delta_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 1475,$ $\nu_{\text{P-Pb}} = 1430, \nu_{\text{POC}} = 1200,$ $\nu_{\text{P-Pb}} = 1100, \nu_{\text{POC}} = 1070,$ $\nu_{\text{OCC}} = 940, \nu_{\text{POC}} = 860-900,$ $\delta_{\text{CH s. para}} = 817. \gamma_{\text{CHar.}} = 750$	p.t. 70-72 °C	81	7,17	7,35
----	---	--	---------------------	----	------	------

4.2.5. Concluzii.

1. S-au sintetizat 2 alcoxifosfine și o aminofosfina, cu activitate optica, prin reacția directă dintre p-etil-fenil- și respectiv tolildiclorofosfina, pe de o parte și compușii naturali optic activi: (-)-mentol și (-)-2-metilpiperidina, pe de alta parte, în prezența unei amine.

2. (-)Dimentoxi-p-etil-fenilfosfina, (-)bis(2-metil-1-piperidil)-p-etil-fenilfosfina și (-)dimentoxitolilfosfina constituie substanțe noi, sintetizate și caracterizate pentru prima dată. Fosfinele sintetizate prezintă activitate optica, dovedită prin determinarea unghiului de rotație.

3. Metoda aplicată este nouă, brevetată și demonstrează o dată în plus importanța diclorofosfinelor ca intermediari pentru întreaga gamă de compuși ai fosforului trivalent, tetravalent și pentavalent.

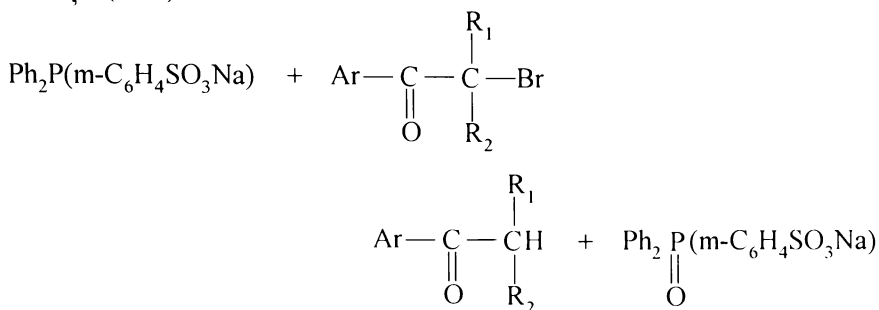
4.3. Sinteze de fosfine terțiare funcționalizate.

Sintezele de fosfine cu grupe funcționale grefate pe nucleul aromatic sau alifatic prezintă un interes deosebit deoarece ele sunt substanțe cu două centre reactive: unul la atomul de fosfor trivalent și celălalt la gruparea funcțională respectivă (hidroxi, nitro, amino, sulfonica, cian) grefată pe un rest hidrocarbonat [177].

Pe lângă aceste aspecte legate de dubla reactivitate, unele grupe funcționale modifică solubilitatea fosfinelor, transformându-le în substanțe solubile în apă. Cele mai recente cercetări în domeniul sintezelor organice se bazează pe observația că apa sau amestecurile de apă și alți solvenți polari

acționează ca un reactiv acido-bazic care dirijează echilibrul înspre reacții cantitative.

De exemplu, trifenilfosfina meta-monosulfonată reacționează în soluție apoasă, fără a adăuga vreun alt reactiv de transfer de fază cu o α -bromocetona pentru a genera cetonă fără brom, care este selectiv și cantitativ extrasă cu eter, pentru că fosfinoxidul produs rămâne în soluție apoasă [178], conform ecuației de reacție (4.16).



a) Ar=Ph, R₁=R₂=H

b) Ar=Ph, R₁=H, R₂=Me

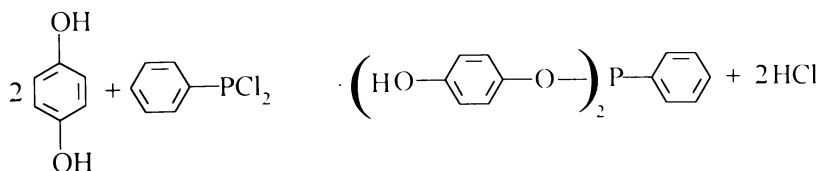
c) Ar=Ph, R₁=R₂=Me

(4.16)

În scopul obținerii de fosfine terțiare funcționalizate, s-au realizat în laborator sintezele trifenilfosfinei m-monosulfonate și a di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfinei.

4.3.1. Sinteza di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfinei.

Sinteza acestei fosfine funcționalizate cu o grupare hidroxi, decurge după ecuația de reacție (4.17), conducând la obținerea unei substanțe noi.



(4.17)

Mod de lucru.

Intr-un balon cu 3 gâturi, prevazut cu agitator, refrigerent și pâlnic de picurare, se introduce o soluție formată din 22 g (0,2 moli) hidrochinona dizolvată în 100 ml eter etilic anhidru și 7,9 g (0,2 moli) piridina. Se pornește agitarea și se adaugă încet, prin picurare 17,9 g (0,1 moli) fenildiclorfosfina.

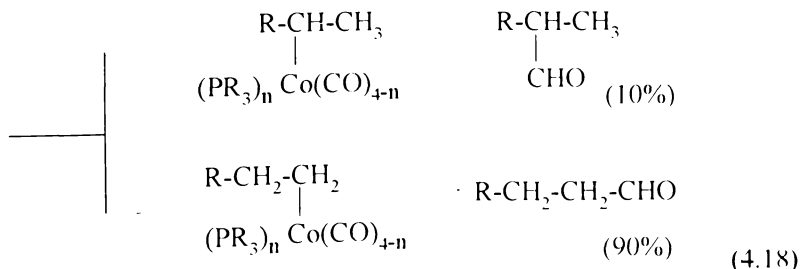
Reacția este exoterma. Se observa imediat formarea de clorhidrat de piridina. Amestecul de reacție se agita energic încă 1 ora după terminarea adăugării reactanților, după care se filtrează clorhidratul de piridina, iar filtratul care este o soluție galbenă vâscoasă, se răcește câteva ore la -5°C . timp în care se formează un precipitat alb, acicular, cu p.t. $93-94^{\circ}\text{C}$ ($\eta = 82\%$).

4.3.2. Sinteza trifenilfosfinci m-monosulfonate.

Sinteza oxo, unul dintre cele mai importante procese chimice cu aplicare industrială, a suferit de-a lungul timpului nenumărate îmbunătățiri legate în special de înlănzirea condițiilor drastice de temperatură ($100-180^{\circ}\text{C}$) și presiune ($100-300$ atm), de optimizarea raportului de produși cu catena normală/ produși izomeri obținuți, precum și de recuperarea dificilă și adesea hazardată a catalizatorului [121, 132, 184-188].

Liganzii fosfine, fiind mai mult σ donori și mai puțin π acceptori decât carbonilii, scad aciditatea hidrurilor metalice carbonil fosfinice din catalizatorii de tipul: $\text{HMc}(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n$, unde $n \geq 1$ și $n \leq 3$.

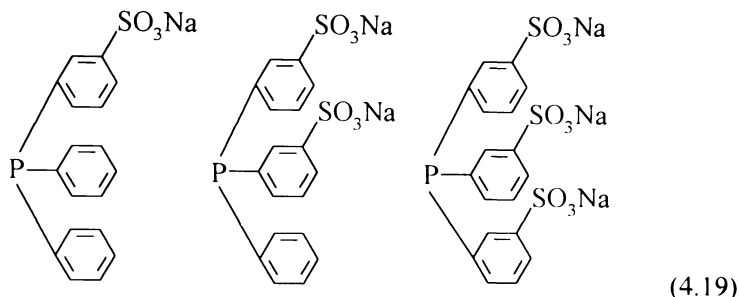
Formarea de produși cu catena normală prin inserția olefinelor la catalizator, este favorizată de reducerea acidității hidrurilor complexelor cobalt carbonil fosfinici, fenomenul putând fi parțial explicat de regula lui Marcovnikoff, cc.(4.18).



Având în vedere selectivitatea de mai mult de 90% spre produși liniari și presiunea de 1-70 atm la care se poate lucra în prezența unor astfel de

catalizatori, s-a pus problema gasirii unei fosfine care, introdusa ca ligand în complexii catalitici sus amintiți, sa pastreze toate avantajele enumerate și în plus, sa simplifice etapa finala de separare a catalizatorului, dificila tehnic și economic.

Toate aceste deziderate le întrunește catalizatorul ce conține ca ligand una dintre fosfinele solubile în apa, cu formula:



Avantajul de baza al catalizatorilor metal carbonilici ce conțin aceste fosfine, este ca faza apoasa ce conține sistemul catalitic, se poate imediat recircula spre o noua etapa de hidroformilare [179-181].

În laborator s-a obținut trifenilfosfina m-monosulfonata, prin sulfonare cu acid sulfuric oleum cu 20% SO_3 .

Mod de lucru.

Trifenilfosfina (10 g) a fost adaugata încet, sub racire, la un amestec de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ 20% (19 cm^3) și $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ 65% (1 cm^3).

Dupa ce fosfina s-a dizolvat, soluția a fost încălzita la 100°C. La intervale de timp scurte, amestecul de reacție a fost testat prin adaugarea unei picături de apa, pâna când acest test a condus la o soluție clara, sau doar puțin tulbure (circa 2 ore).

Soluția acida obținuta a fost racita și turnata cu atenție în apa (200 ml), apoi neutralizata cu o soluție saturata de hidroxid de sodiu. Produsul se separa sub forma de foițe albe stralucitoare.

Se filtreaza imediat, pentru ca altfel se contamineaza cu cristale de sulfat de sodiu (daca soluția sta prea mult timp sau se racește în gheața).

Daca se recrystalizeaza din apa, se obține dihidratul (C_6H_5)₂P($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)·2H₂O ($\eta = 79\%$), stabil peste 300°C [182].

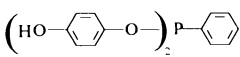
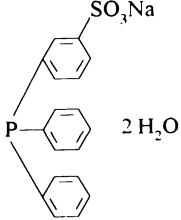
Marea cantitate de caldura degajata la introducerea trifenilfosfinei în apa, precum și rezistența la sulfonare, ne conduce la ideea ca trifenilfosfina a fost sulfonata sub forma ionului de trifenilfosfoniu. De aceea, înca de la început, se deduce faptul ca o orientare în meta este foarte probabila.

În spectrul IR al produsului nu s-au evidențiat benzi specifice pentru substituția para (la 820 cm^{-1}), dar s-au pus în evidență două benzi de intensitate medie specifice orientării meta la 690 cm^{-1} și 785 cm^{-1} .

4.3.3. Caracterizarea produșilor nou sintetizați.

Cele două fosfine obținute au fost caracterizate prin analiza conținutului de fosfor și prin analiza IR, așa cum este prezentat în tabelul 4.4.

Tab. 4.4. Conținutul procentual de fosfor și principalele benzi IR ale fosfinelor funcționalizate sintetizate.

Nr. crt.	Fosfina caracteriz.	η (%)	IR (cm^{-1})	P (%)	
				calc.	det.
1.		82	$\nu_{\text{OH}} = 3400, 3220,$ $\nu_{\text{CHar}} = 3060, \nu_{\text{P-O}} = 2100,$ $\nu_{\text{CCar.}} = 1610, 1490,$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1435, \nu_{\text{P-O}} = 1270,$ $\nu_{\text{C-OH}} = 1200, \nu_{\text{P-Ph}} = 1100,$ $\nu_{\text{P-O-C}} = 1030, 1060,$ $\delta_{\text{CH subst. para}} = 820$	9.51	9.39
2.		79	$\nu_{\text{H2O}} = 3400-3200,$ $\nu_{\text{CHar}} = 3069, \nu_{\text{CCar.}} = 1590,$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430, \nu_{\text{CCar.}} = 1390,$ $\nu_{\text{Car-Ph}} = 1090, \gamma_{\text{CHar.}} = 860,$ $\gamma_{\text{CHar.}} = 760, \delta_{\text{CCar.}} = 700,$ $\nu_{\text{Car.-P-Car.}} = 515,$ $\nu_{\text{subst.meta}} = 785, 690,$ $\nu_{\text{C-S}}^{\text{as}} = 640$	7.75	7.55

4.3.4. Concluzii.

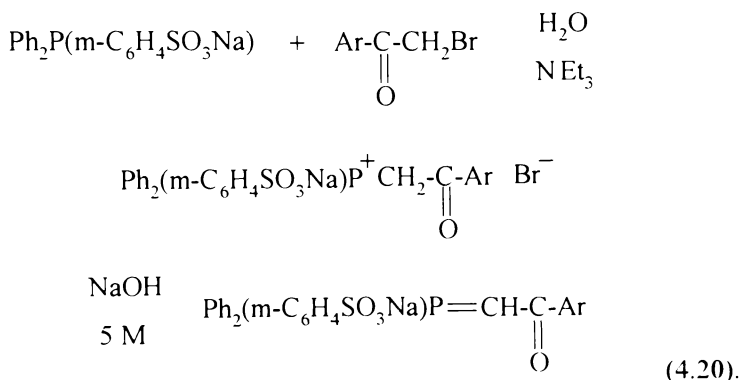
1. S-au sintetizat 2 fosfine funcționalizate:

- un compus nou, di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfina, sintetizată pe calea directă prin reacția dintre hidrochinona și fenildiclorofosfina și

- o fosfina care datorita funcționalizării a devenit solubila în apa, trifenilfosfina m-monosulfonata, obținuta prin sulfonylarea trifenilfosfinici.

2. Cele doua fosfine sintetizate au fost caracterizate prin analiza conținutului de fosfor și prin analiza IR, punându-se în evidența substituția *para* la 820 cm^{-1} pentru gruparea OH și substituția *meta* pentru SO_3H la 690 și 785 cm^{-1} .

3. Fiind solubila în apa, trifenilfosfina m-monosulfonata este extrem de utila pentru sinteza de catalizatori metal carbonilici solubili în apa, precum și pentru obținerea de saruri de cetofosfoniu solubile și ilide solubile în apa, ec.(4.20) [183].



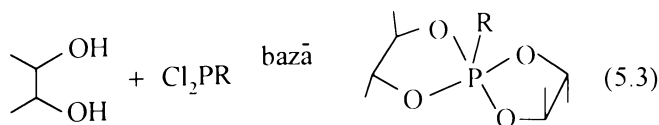
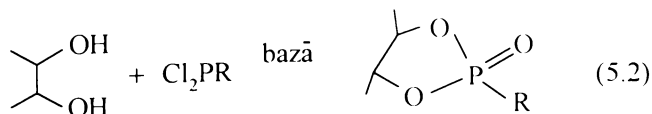
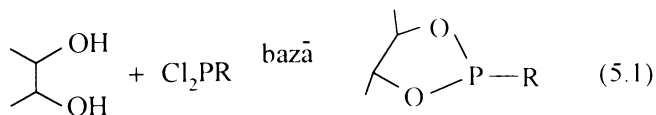
SINTEZE DE 1,3,2-DIOXAFOSFOLANI
AI FOSFORULUI TRIVALENT SI PENTAVALENT

5.1. Sinteze de 1,3,2-dioxafosfolani -2-monosubstituiți
(1,3,2-λ³-dioxafosfolani)

Sinteza heterociclicilor cu fosfor reprezintă un domeniu de vârf al chimiei moderne a compușilor organici ai fosforului trivalent și pentavalent.

Cercetătorii americani J. Lucas și I.F. Mitchell [196] au obținut 1,3,2-λ³-dioxafosfolanii-2-monosubstituiți, prin reacția dintre dioxafosfolanii 2-clorosubstituiți (obținuți din dioli vicinali și triclorigura de fosfor) și compuși Grignard.

O cale mai convenabilă de a obține 1,3,2-dioxafosfolanii-2-monosubstituiți o constituie reacția directă a organodichlorofosfinelor cu dioli vicinali [198]. Reacția este extrem de complexă depinzând de numeroși factori. Alături de 1,3,2-dioxafosfolani, se mai obțin și 2-oxo-1,3,2-dioxafosfolani, precum și oxifosforanii corespunzători, conform reacțiilor (5.1)-(5.3).



Cercetările efectuate de către noi s-au concentrat asupra optimizării rapoartelor molare între reactanți, pentru a obține un randament maxim de 1,3,2-dioxafosfolan, prin realizarea preferențială a transformării (5.1), dintre cele trei reacții concurente (5.1)-(5.3). De asemenea, am studiat modul în care natura substituenților diclorofosfinei și a diolului vicinal influențează cursul transformărilor după una din reacțiile mai sus amintite.

5.1.1. Influența concentrației reactanților.

Experimentele efectuate în laborator au demonstrat că distribuția produșilor depinde de natura substituenților de la atomul de fosfor, concentrația bazei folosite în reacție și natura diolului vicinal.

Am studiat în laborator, reacția dintre o serie de diclorofosfine (MePCl_2 , EtPCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$) și doi dioli vicinali (2,3-butandiol și esterul dietilic al acidului tartric) modificându-se raportul molar dintre reactanți și baza folosită în reacție și studiindu-se modul cum acesta influențează distribuția produșilor de reacție, conform tabelului 5.1.

Pentru a se mari gradul de corelare s-au introdus în tabel și datele găsite în literatura pentru $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$ [197].

Tab. 5.1. Distribuția produșilor de reacție funcție de natura reactanților și raportul lor molar.

Nr. crt.	Reactanți			Raport molar 1:2:3	Compuși rezultați			(% alți produși
	(1)	(2)	(3)		1,3,2-dioxa-fosfolan 2-substituit	2-oxo-1,3,2-dioxa-fosfolan	oxi-fosforan	
1.	MePCl_2	(a)	Py	1:1:1	-	30	10	60 (c)
2.	MePCl_2	(a)	Py	1:1:1,5	-	25	20	55 (c)
3.	MePCl_2	(a)	Py	1:1:1,9	-	10	40	50 (d)
4.	MePCl_2	(a)	Py	1:1:2,1	5	50	20	25 (d)

Tab. 5.1. (continuare)

5.	EtPCl_2	(a)	Py	1:1:2,3	35	20	10	(d)
6.	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$	(a)	Py	1:1:2,3	55	20	5	(d)
7.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	(a)	Py	1:1:2,3	60	10	-	(d)
8.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	(b)	Py	1:1:2,3	69	-	-	(d)
9.	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$	(a)	Py	1:1:2,3	62	5	-	(d)
10.	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$	(b)	Py	1:1:2,2	77	-	-	(d)
11.	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$	(a)	Py	1:1:2,2	83	-	-	(d)

(1) - diclorofosfina,

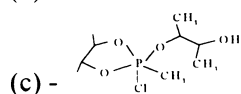
(2) - diol vicinal,

(3) - baza

Py - piridina

(a) - 2,3-butandiol,

(b) - esterul dietilic al acidului tartric,



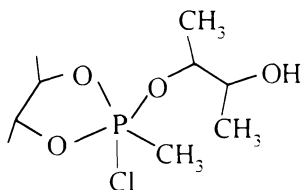
(d) - reziduu polimeric

Am constatat ca la același raport molar dintre baza și componenta diolică, tendința de formare a 1,3,2-dioxafosfolanilor 2-substituiți crește în ordinea substituției la atomul de fosfor cu metil<etil<ciclohexil<fenil<tolil<t-butil și

scade tendința de formare a spirocompușilor, în stricta concordanță cu creșterea volumului substituenților, deci cu împiedicarea sterica indusă.

Un exces de baza terțiara (raport molar diol:fosfina:baza = 1:1:2.1) conduce spre formarea de 1,3,2-dioxafosfolani 2-substituiți și eventual prezența în urme detectabile de compus 2-oxa-1,3,2-dioxafosfolan. alături de un reziduu polimeric, în schimb un raport molar 1:1:1.9 conduce spre formarea preferențială de spirocompuși [198].

Un raport molar fosfina:diol:baza = 1:1:1, conduce la obținerea unei cu totul alte clase de compuși, esterii acidului clorfosfonos. Astfel, prin reacția dintre MePCl_2 și 2,3-butandiol în prezența de piridina, se obține λ^5 -2.4.5-trimetil-2-cloro-2-oxi-(2-metil-3-hidroxi-)propil-1,3,2-dioxafosfolanul.

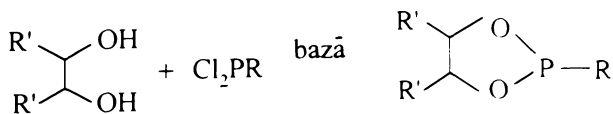


cu randament de 60%.

5.1.2. Procedeul general de obținere în laborator a 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolanilor

În urma studiilor privind optimizarea rapoartelor molare între reactanți, pentru a obține randamente cât mai bune ale produșilor de tip 1,3,2-dioxafosfolanic, s-a aplicat modul general de lucru prezentat în continuare.

Reacția care a stat la baza obținerii produșilor prezentați în tabelul 5.2 este:



în care:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. R = etil, R' = metil | 2. R = ciclohexil, R' = metil. |
| 3. R = fenil, R' = metil. | 4. R = fenil, R' = etoxicarbonil. |
| 5. R = toлил, R' = etoxicarbonil. | 6. R = toлил, R' = metil. |

Diclorofosfina (0,2-0,3 moli) dizolvata în 150 ml eter etilic absolut este introdusa într-un balon cu 3 gâturi, prevazut cu agitator, termometru și pâlnic de picurare. Diolul vicinal (2,3-butandiolul sau esterul dietilic al acidului tartric) și piridina, aflate într-un raport molar 1:1:2,3 se introduc rapid peste diclorofosfina, sub agitare energica și racire (amestec apa-gheata), astfel încât temperatura sa fie menținuta la 2-4°C. După 4-6 ore, se filtreaza precipitatul obținut (clorhidratul de piridina), se spala cu porțiuni mici de eter etilic, iar filtratul se supune distilării în vid, pe coloana Vigreux. Se colecteaza fracțiunile de distilare și se analizeaza (IR, RMN și %P).

Reactanții vor fi anhidrificali înainte de utilizare, iar în vasul de reacție se va menține perna de azot.

În tabelul 5.2 sunt prezentate rezultatele analizelor efectuate pentru a caracteriza cei 6 produși obținuți în laborator.

Analiza IR a tuturor substanțelor sintetizate a pus în evidența existența benzii $\nu_{\text{O-P-O}}$ la $760-780 \text{ cm}^{-1}$ și a benzii $\nu_{\text{P-O-C}}$ la $1030-1050 \text{ cm}^{-1}$, intense, ascuțite și extrem de caracteristice compușilor studiați.

Tab. 5.2. Caracterizarea fizico-chimica a produșilor obținuți.

Nr. crt.	PRODUS	η (%)	p.f. (°C/mmHg)	% P teor./det.	$^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6) δ (ppm)
1.	2-etil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolan	35	60-62/14	20,9/ 20,6	0,9t(3H.CH ₃). 1,1d(6H.CH ₃). 1,3m(2H.CH ₂). 3,5m(2H.CH)
2.	2-ciclohexil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolan	55	152-154/5	15,32/ 15,15	1,1d(6H, CH ₃). 1,6m(11H.C ₆ H ₁₁). 3,5-4,4dq(2H.CH)
3.	2-fenil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolan	60	96-97/3	15,8/ 15,65	1d(6H.CH ₃). 3,3m(2H.CH). 7,45m(6H.C ₆ H ₅)
4.	2-fenil-4,5-di(ctoxicarbonil)-1,3,2-dioxafosfolan	69	169-171/2	9,92/ 9,79	0,8t(6H.CH ₃). 4,2m(4H.CH ₂). 4,8m(2H.CH). 7,8m(5H.C ₆ H ₅)

Tab. 5.2. (continuare)

5. *	2-tolil-4,5- di(etoxicarbonil)- 1,3,2-dioxafosfolan	77	159-160/5	9,47/ 9,28	0,9t(6H,CH ₃), 2,35d(3H,CH ₃), 4,2m(4H,CH ₂), 4,6q(H,CH), 7,65m(4H,C ₆ H ₄)
6. *	2-tolil-4,5-dimetil- 1,3,2-dioxafosfolan	62	109-110/6	14,67/ 14,32	1d(6H,CH ₃), 2,3d(3H,CH ₃ toluen) 3,3m(2H,CH), 7,55m(5H,C ₆ H ₄),

5.1.3. Concluzii

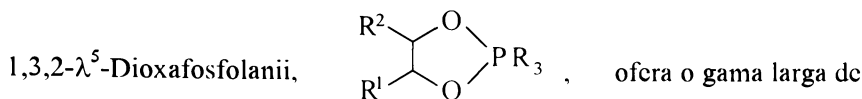
1. Am obținut 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolani prin reacția dintre diclorofosfinele alifatiche și aromatice (obținute în laborator prin sinteza Friedel-Crafts sau metoda Grignard) și dioli vicinali, punând în evidență, o dată în plus, importanța diclorofosfinelor ca materii prime pentru obținerea heterociclicilor cu fosfor.

2. Optimizând rapoartele molare dintre reactanți (diclorofosfina : diol : baza) a crescut selectivitatea pentru obținerea de 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolani. Raportul molar optim găsit a fost 1:1: 2,3 (diclorofosfina : diol : baza).

3. Am pus în evidență importanța volumului substituenților diclorofosfinici pentru obținerea 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolanilor. Este clar ca o împiedicare sterica marita determina un randament mai bun pentru produșii doriți și micșoreaza posibilitatea formării spirocompușilor.

4. S-au obținut și caracterizat 6 produși din aceasta clasa, dintre care, 2-tolil-4,5-di(etoxicarbonil)-1,3,2-dioxafosfolanul și 2-tolil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolanul sunt compuși noi obținuți și caracterizați pentru prima dată.

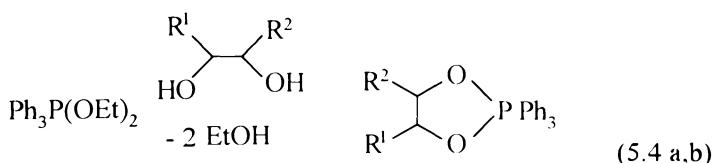
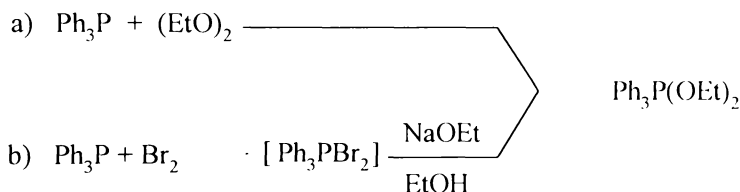
5.2. Sinteze de 1,3,2-dioxafosfolani -2-trisubstituiți
(1,3,2-λ⁵-dioxafosfolani)



aplicații în chimia organica, dintre care pe primul loc ca importanța este folosirea lor pentru reacții de ciclodeshidratare în condiții blânde de temperatura, obținându-se o mare varietate de heterocicli [199]

Ulterior, s-a aratat ca deschiderea inelului 1,3,2-dioxafosfolanilor are loc regioselectiv și stereoselectiv, prin atac nucleofil în prezența acizilor organici, folosindu-se diverși reactivi trimetilsililici [200].

O prima metoda de sinteza folosita pentru obținerea 1,3,2-λ⁵-dioxafosfolanilor necesita prepararea preliminara a unui agent de schimb, dietoxitrifetilfosforan, conform ecuațiilor de reacție:

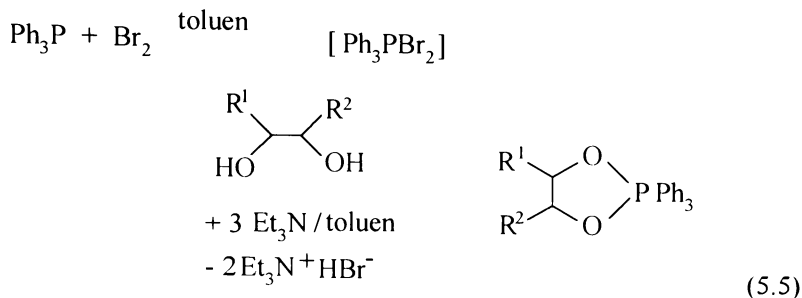


Dietoxitrifetilfosforanul preparat conform cailor a) de reacție, necesita precauții extreme, deoarece dietilperoxidul este un agent exploziv.

Cu alte cuvinte, calea b) de reacție [201] este cea indicata pentru prepararea fosforanului dorit, fara nici un pericol, dar operațiile de purificare necesita multe etape și o mare cantitate de solvenți eterici.

Pentru a evita aceste cai, am sintetizat în laborator 1,3,2-λ⁵-dioxafosfolanii, pe o cale noua, prin reacția directa a dibromotrifetilfosforanilor la diverși dioli vicinali (metoda similara cu cea folosita anterior pentru obținerea

1,3,2- λ^3 -dioxafosfolanilor, prin reacția directă dintre diclorofosfinele aromatice și diverși dioli vicinali), conform ecuației de reacție:



în care diolul este:

1. 2,3-butandiol,
2. pirocatechina,
3. esterul etilic al acidului tartric,
4. 1,2-butandiol,
5. 3,4-dihidroxitoluen.

Numerotarea reactanților (reactiv Merck) respecta ordinea produșilor de reacție, obținuți și caracterizați în tabelele 5.3 și 5.4.

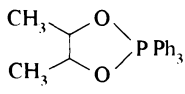
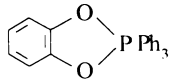
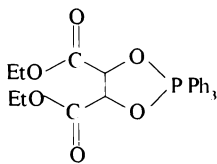
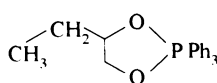
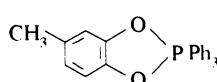
5.2.1. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru sinteza 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor.

În urma studiilor efectuate în laborator, s-au stabilit condițiile optime de reacție: raportul molar dintre reactanți, pentru fiecare caz în parte temperatura și timpul de reacție, precum și randamentele, produșii obținuți și produșii secundari rezultați în cursul transformărilor chimice, așa cum sunt prezentate în tabelul 5.3.

Am stabilit condițiile optime pentru obținerea următorilor produși:

- 1) 2,2,2-trifenil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolan,
 - 2) 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen-1,3,2-dioxafosfolan,
 - 3) 2,2,2-trifenil-4,5-di(ctoxicarbonil)-1,3,2-dioxafosfolan,
 - 4) 2,2,2-trifenil-4-etil-1,3,2-dioxafosfolan,
 - 5) 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen(7-metil)-1,3,2-dioxafosfolan,
- produșii 4 și 5 (notați cu *) fiind obținuți și caracterizați pentru prima dată.

Tab. 5.3. Produși de reacție, condiții optime de lucru, randamentele obținute în laborator, pentru sinteza 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor.

Nr. crt.	COMPUSUL	η (%)	RAP. MOL. $\text{Ph}_3\text{PBr}_2/\text{alcool}$	% Ph_3PO	TIMP REAC.	TEMP. ($^\circ\text{C}$)
1.		82	1,1	-	3-4 ore	-10
2.		69	1,4	25	1 sapt.	0-3
3.		66	1,6	25	1 sapt.	0-3
4. *		91	1,1	-	4-5 ore	-10
5. *		66	1,4	25	1 sapt	0

Excesul de Ph_3PBr_2 este necesar pentru un mai bun randament de formare al produșilor, dar este raspunzator și pentru formarea trifenilfosfinoxidului, impuritate nedorita.

Timpul de reacție depinde de reactivitatea diolului. Analizând rezultatele din tabelul 5.3, este evident ca diolii vicinali primari și secundari sunt mai reactivi decât difenolii, sau decât diolii ce conțin grupe atragatoare de electroni ca esterul etilic al acidului tartric.

Toți cei 5 dioxafosfolani (V) sintetizați sunt instabili din punct de vedere termic și la acțiunea umidității, astfel încât ei trebuie pastrați în toluen anhidru.

Accasta este o noua cale de obținere a dioxafosfolanilor pornind de la orice tip de alcooli primari, secundari, de tip fenolic și funcționalizați, obținându-se o gama larga de produși.

5.2.2. Proceddeul general aplicat în laborator pentru sinteza 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor.

La o soluție de Ph_3P (21g, 0,08 moli) în toluen (160 ml) se adauga încet Br_2 (4,6 ml, 0,09 moli), timp de o ora, menținând o temperatura de -10°C , pentru a obține o suspensie portocalie de Ph_3PBr_2 . Excesul de Br_2 este necesar deoarece cca 10% din Br_2 se consuma în reacția de bromurare a toluenului [36].

Cantitatea necesara de Ph_3PBr_2 aflata ca suspensie în toluen, este agitata energic și este adaugata la un amestec de 1,2-diol și Et_3N în 40 ml toluen, în cantități calculate conform tab. 5.3. Temperatura și timpul de lucru depind de natura diolului (tab. 5.3).

Datorita instabilității compușilor implicați, toate reacțiile au fost conduse sub perna de azot și în solvenți anhidri.

Dupa filtrare, dioxafosfolanii sintetizați, 1 și 4 (tab. 5.4.) sunt pastrați în toluen.

Ceilalți trei dioxafosfolani sintetizați, care sunt însoțiți de o cantitate de 25% Ph_3PO , nedorit, sunt purificați prin evaporarea toluenului din filtrat sub presiune redusa. Solidul obținut este dizolvat în minimumul posibil de CHCl_3 anhidru. Trifenilfosfinoxidul format este filtrat dupa precipitare, prin adaugare de hexan. Solventul este îndepartat din nou prin distilare sub vid și solidul obținut, care este dioxafosfolanul, este dizolvat pentru pastrare în toluen.

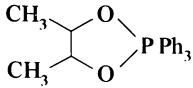
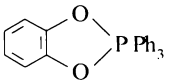
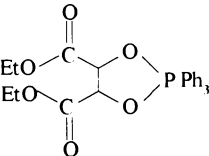
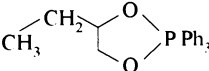
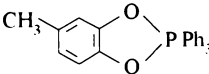
Nota. Izolat și purificat, Ph_3PBr_2 este un solid cu cristale aciculare, portocalii, cu p.t. 117°C , care are probabil o structura ionica de tipul $[\text{Ph}_3\text{PBr}]^+ \text{Br}^-$.

Cei 5 produși sintetizați în laborator,

- 1) 2,2,2-trifenil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolan.
- 2) 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen-1,3,2-dioxafosfolan.
- 3) 2,2,2-trifenil-4,5-di(etoxicarbonil)-1,3,2-dioxafosfolan.
- 4) 2,2,2-trifenil-4-etil-1,3,2-dioxafosfolan.
- 5) 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen(7-metil)-1,3,2-dioxafosfolan.

au fost caracterizați prin determinarea conținutului de fosfor și prin spectroscopic IR, proba fiind soluția în toluen, iar referința fiind toluen, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5.4.

Tab. 5.4. Caracterizarea 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor obținuți în laborator.

Nr. crt.	COMPUSUL	% P teor./det.	IR, sol în toluen, ref. toluen (cm ⁻¹)
1.		8,85/869	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3075$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2980$ i, $\nu^{\text{sim}}_{\text{CH}} = 2940$, $\nu_{\text{C-C}} = 1590$ i, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1475-1450$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1400$, $\nu_{\text{C=}} = 1340-1360$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$ i, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1030$, $\nu_{(\text{O-C-C})_i} = 940$ $\nu_{\text{O-P-O}} = 785$, $\nu_{\text{C-C-C}} = 590$
2.		8,37/8,05	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3090$, $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1620$, $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1460$ i, $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1335$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1230$, $\nu_{\text{P-CH}} = 1100$, $\nu_{\text{O-P-O}} = 795$, $\nu_{\text{CH ar.}} = 760$, $\nu_{\text{C-C-C ar.}} = 630$
3.		6,71/6,13	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3065$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2990$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2920$, $\nu_{\text{C=O}} = 1740$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1490$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2} = 1470$, $\nu_{\text{C=}} = 1230$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070$, $\nu_{\text{COOEt}} = 1020$, $\nu_{\text{O-C-C}} = 940$, $\nu_{\text{O-P-O}} = 805$, $\delta_{\text{CH}_2} = 770$, $\delta_{\text{OCC}} = 600$
4. *		8,91/9,28	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2990$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2} = 2960$, $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 1460-1480$, $\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 1400$, $\nu_{\text{C=}} = 1110$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1100$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070$, $\nu_{\text{O-C-C}} = 945$, $\nu_{\text{O-P-O}} = 790$
5. *		8,07/7,85	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3040$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2985$, $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3} = 2890$, $\delta_{\text{CH}_3} = 2840$, $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1630$, $\nu_{\text{C-C ar.}} = 1460$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1110$, $\nu_{\text{P-CH}} = 1090$, $\nu_{\text{O-P-O}} = 800$, Benzi substit. = 725-750

Nota. Diferențele mari ($\pm 0.3-0.6\%$) dintre valorile calculate și cele determinate, pentru conținutul de fosfor, se datorează instabilității produșilor.

5.2.3. Concluzii.

1. S-au sintetizat în laborator 5 compuși din clasa 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor, printr-o metoda noua, constând în reacția directă a dibromotrifetilfosforanilor cu diverși dioli vicinali, la care au fost optimizați parametrii de lucru, constatând ca la rapoarte molare Ph_3PBr_2 /dioli cuprinse între 1,1-1,6 și la temperaturi cuprinse între -10 și 0°C se obțin randamente bune (66-91%) de produs dorit.

2. Timpul de reacție variaza foarte mult, de la 3 ore până la o săptămâna, în strictă concordanță cu reactivitatea diolilor folosiți. Diolii vicinali primari și secundari sunt mult mai reactivi decât difenolii sau decât diolii ce conțin grupe atragatoare de electroni, cum este esterul etilic al acidului tartric. Important este ca indiferent de tipul de diol de la care se pornește, aceasta reacție constituie o posibilitate de obținere a dioxafosfolanilor.

3. Producții 4 și 5 (tab. 6.4.), 2,2,2-trifenil-4-etil-1,3,2-dioxafosfolanul și 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen(7-metil)-1,3,2-dioxafosfolanul, reprezintă compuși noi, fiind obținuți și caracterizați pentru prima dată.

4. Studiul acestei clase de compuși a 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor pune în evidență posibilități noi de utilizare a trifetilfosforinei (de asemenea obținută în laborator) în sinteza organică a compușilor ciclici și aciclici ai fosforului pentavalent.

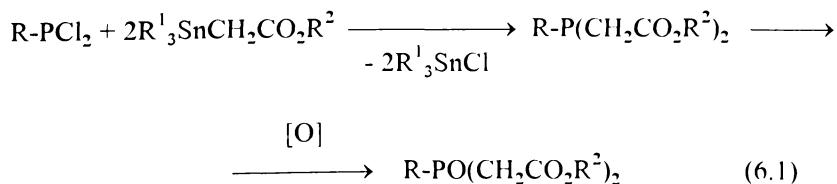
Capitolul 6

SINTEZE ALE [(ALCOXICARBONIL)METIL]-, BIS[(ALCOXICARBONIL)METIL]FOSFINOXIZILOR SI ALE SARURILOR DE FOSFONIU CORESPUNZATOARE, PRIN REACTIE REFORMATSKY

În dorința de valorificare a clorofosfinelor obținute în urma sintezelor efectuate, dovedind importanța lor deosebită ca intermediari pentru chimia compușilor organici ai fosforului, precum și de a continua studiul preparării compușilor organici ai fosforului cu activitate optică, având un singur centru chiral la heteroatom [203, 204], am încercat sinteza bis[(alcoxicarbonil)metil]-fosfinoxizilor, un nou tip de substrat prochiral.

Cercetând literatura de specialitate, s-au găsit foarte puține lucrări referitoare la prepararea acestui tip de compuși [205]

Conform acestor studii, s-au tratat tricolorura de fosfor, sau diclorofosfinele cu trialchilstanil acetați, obținându-se fosfinele mixte trisubstituite care au fost apoi oxidate la fosfinoxizii corespunzători.



De menționat ca derivații staniului sunt foarte neplăcuți și dificil de manipulat datorită toxicității lor înalte.

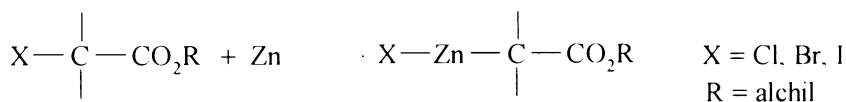
Mai mult decât atât, sinteza derivaților staniului se bazează pe o reacție dificilă dintre trialkil alcoxistanați cu cetene, în care produsul dorit se obține cu randament extrem de mic.

Toate aceste inconveniente au condus la necesitatea cautării unei metode generale mai convenabile pentru prepararea acestor compuși.

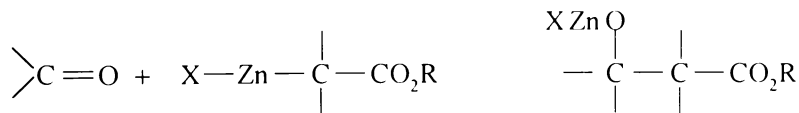
Atenția a fost îndreptată asupra unei reacții de tip Reformatsky prin care se obțineau alchiltrimetilsililacetați, din trimetilclorosilan și bromoacetați de alchil în prezența pulberii de zinc.

Reacția Reformatsky clasică are loc între un compus carbonilic, cum ar fi o aldehidă, o cetonă sau un ester pe de o parte și un α -haloester, pe de altă parte, în prezența zincului. Procesul creează o nouă legătură C-C și cuprinde următoarele etape:

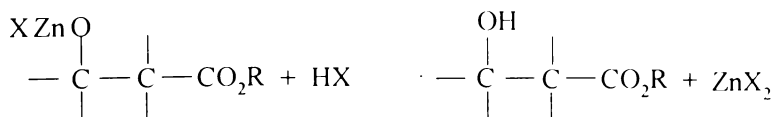
1. Formarea compusului organozinc (6.2)



2. Adiția la gruparea carbonil din aldehide sau cetone (6.3)



3. Descompunerea cu acizi diluați (6.4)



Magneziul poate fi folosit în locul zincului și aparent, complexii intermediari sunt analogi.

Reactivii Grignard nu pot fi preparați din α -haloesteri și magneziu, deci reacția Reformatsky oferă o posibilitate prin care un echivalent al unui reactiv Grignard de la un α -haloester este disponibil pentru sinteza [206, 207].

Intenția de a aplica o reacție de tip Reformatsky, pentru obținerea acestor compuși, s-a dovedit a fi corectă și s-au obținut [(alcoxycarbonil)metil]-fosfinoxizii, bis[(alcoxycarbonil)metil]fosfinoxizii și sarurile de fosfoniu dorite.

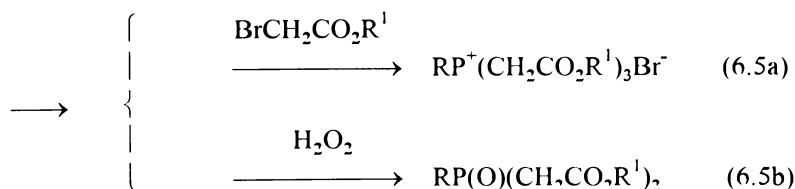
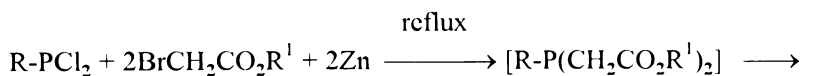
Astfel, un amestec de diclorofosfina și 2 echivalenți de bromoacetat de alchil au fost refluxați în benzen în prezența a doi echivalenți de pulbere de zinc. În scopul inițierii reacției, au fost adăugate câteva cristale de iod. Pentru a conduce reacția cât mai favorabil, este necesară o agitare energetică și condiții anhidre de lucru.

Dupa o refluxare de aproximativ 4-5 ore, zincul se dizolva complet, iar în partea de jos a balonului de reacție se observa un produs vâscos și uleios, care este probabil un complex de halogenuri de zinc și fosfine.

În acest fel, fosfinele sunt protejate de eventualele reacții secundare, cum ar fi oxidarea în aer sau cuaternizarea.

Încercarea de a izola fosfina liberă nu a reușit, deoarece după descompunerea complexului uleios format prin adăugare de apă, fosfinele reacționează extrem de rapid cu bromoacetatul rămas nereacționat, conducând la săruri de fosfoniu (dintre acestea, unele au fost izolate și caracterizate).

Din acest motiv, complexul zinc-fosfina a fost oxidat "in situ" prin adăugarea unei soluții alcoolice de apă oxigenată. Fosfinoxizii obținuți în acest fel sunt izolați și purificați prin distilare sau cromatografie pe coloana [silica gel 60 (70-230 mesh - Merck), eluent: cloroform/metanol 1/1].



a) R = Ph , R¹ = Me

c) R = CH₃Ph , R¹ = Me

e) R = Et , R¹ = Me

g) R = t-Bu , R¹ = Me

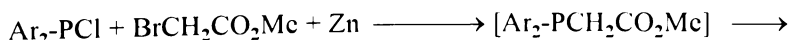
b) R = Ph , R¹ = Et

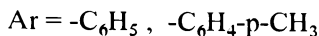
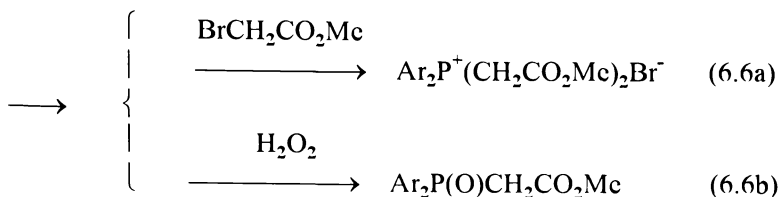
d) R = CH₃Ph , R¹ = Et

f) R = Et , R¹ = Et

h) R = t-Bu , R¹ = Et

Același procedeu poate fi aplicat și monoclorofosfinelor și conduce la obținerea [(monoalcoxicarbonil)metil]fosfinoxizilor și a sărurilor corespunzătoare de fosfoniu.





6.1. Procedeu general de obținere a bis[(alcoxicarbonil)metil] fosfinoxizilor

Intr-un balon de 250 ml cu 3 gâturi, prevazut cu agitator mecanic, pânlic de picurare cu “by pass” și condensator pentru distilare, se introduc 60 ml benzen și (2,616g, 0,04 moli) pulbere de zinc. Pentru a asigura o anhidrificare sigura se distila aproximativ 10 ml din benzen.

Condensatorul de distilare este înlocuit cu unul pentru reflux prevazut la capăt cu tubușor de uscare cu CaCl_2 . Prin pâlnia de picurare se adauga încet, la amestecul adus la reflux slab, o soluție formata din bromoacetat de alchil (0,04 moli) în 10 ml benzen și diclorofosfina (0,02 moli) în 10 ml eter etilic anhidru.

În timpul picurării, se introduce în balon un cristal de I_2 pentru a iniția reacția. Colorația bruna a iodului dispare instantaneu. După terminarea adaugării reactanților, amestecul este agitat și refluxat energic, până când zincul se dizolva complet (aprox. 5 ore). Un ulei vâscos se separa la fundul balonului. Amestecul este racit la temperatura camerei și se adauga încet, în picături, 3 ml H_2O_2 30% în 20 ml metanol sau etanol (funcție de natura esterului, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ sau CH_2CH_3).

Agitarea se mai continua energic pentru urmatoarele 40 minute. În final, se adauga puțin HCl diluat și apoi CHCl_3 (aprox 60 ml) pentru a colecta toți produșii organici.

Stratul apos se separa de cel organic și apoi mai este extras de 3 ori cu câte 10 ml cloroform. Straturile organice combinate sunt spalate cu sulfat de sodiu sau tiosulfat de sodiu, pentru a îndepărta agenții oxidanți ramași (sau bromul liber), apoi cu apa și în final, uscate peste MgSO_4 .

Dupa evaporarea CHCl_3 și a benzenului, produșii de reacție sunt purificați prin distilare, sau prin separare pe o coloana cromatografică umpluta cu silicagel 60 (70-230 mesh - Merck), folosindu-se ca eluent cloroform/metanol 1/1.

6.2. Rezultatele sintezelor de laborator.
Caracterizarea produşilor obţinuţi.

Rezultatele sintezelor şi caracteristicile produşilor obţinuţi sunt prezentate în tabelele 6.1-6.3. Produşii marcaţi cu * nu au mai fost sintetizaţi până acum.

Tab. 6.1. Randamentele sintezelor şi proprietăţile
 bis[(alcoxicarbonil)metil] fosfinoxizilor obţinuţi în laborator.

Nr. crt.	PRODUSUL OBTINUT	RAND. (%)	FOSFOR (%)		p.t. (p.f.) (°C)
			obt.	calc.	
1.	$\text{PhP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Mc)}_2$	54	11,29	11,48	102-104
2.	$\text{PhP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Et)}_2$	63	10,67	10,54	semisolid
3.	$\text{CH}_3\text{PhP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Mc)}_2$	42	10,85	10,87	108-111
4.	$\text{CH}_3\text{PhP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Et)}_2$ *	48	10,24	10,03	semisolid
5.	$\text{EtP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Mc)}_2$ *	45	13,95	14,09	58-60
6.	$\text{EtP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Et)}_2$	46	12,53	12,70	produs ulcios
7.	$\text{t-BuP(O)(CH}_2\text{CO}_2\text{Mc)}_2$ *	61	12,61	12,40	161/18 mmHg

Tab. 6.1a. Principalele caracteristici IR și RMN ale compușilor din tab. 6.1

Nr. crt.	^1H - RMN δ (ppm)	IR λ (cm^{-1}) (caracteristici generale)
1.	3,2(d,4H,CH ₂ P) 3,6(s,6H,CH ₃) 7,4-7,7(m,5H,Ph)	$\nu_{\text{CH aromatic}} = 3040-3080$ $\nu_{\text{CH}_2}, \nu_{\text{CH}_3 \text{ alif}} = 2880, 2910, 2940, 2970$ i
2.	1,2(t,6H,CH ₃) 3,4(d,4H,CH ₂ P); 4,1(m,4H,CH ₂ CH ₃) 7,4-7,9(m,5H,Ph)	$\nu_{\text{C=O}} = 1730-1740$ $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1460$ i
3.	2,4(s,3H,CH ₃ para) 3,4(d,4H,CH ₂ P); 3,7(s,6H,CH ₃) 7,4-7,8(m,5H,Ph)	$\nu_{\text{CC arom.}} = 1430-1440$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1420-1425$ $\delta_{(\text{CH}_2\text{P})} = 1370-1380$
4.	opac în CDCl ₃ , C ₆ D ₆	$\delta_{(\text{CH}_3)} = 1360-1370$ i
5.	1,2(m,3H,CH ₃ CH ₂) 2,1(m,2H,CH ₃ CH ₂) 3,3(m,4H,CH ₂ P) 3,9(s,6H,CH ₃ O)	$\nu_{(\text{CO-C})}^{\text{as}} = 1240-1250$ $\nu_{\text{P=O}} = 1175-1210$ i $\nu_{\text{PO-C}} = 1130$ $\nu_{(\text{COOC-metil})} = 1030$
6.	1,2(m,9H,CH ₃ CH ₂ P și CH ₃ CH ₂ O) 3,3(m,4H,PCH ₂) 4,1(q,4H,CH ₂ O)	$\nu_{(\text{COOC-etil})} = 1015$ para disubstituită = 830 $\delta_{\text{CH}_2} = 795$
7.	1,2(s,9H,(CH ₃) ₃ C) 3,4(q,4H,CH ₂ P) 3,7(d,6H,OCH ₃)	

Tab. 6.2. Randamentele sintezelor și proprietățile [(alcoxicarbonil)metil] fosfinoxizilor obținuți în laborator.

Nr. crt.	PRODUSUL OBTINUT	RAND. (%)	FOSFOR (%)		p.t. (p.f.) (°C)
			obț.	calc.	
1.	Ph ₂ P(O)CH ₂ CO ₂ Me	43	11,54	11,31	93-96
2.	(CH ₃ Ph) ₂ P(O)CH ₂ CO ₂ Me *	51	10,25	10,19	98-101

Tab. 6.2a. Principalele caracteristici IR și RMN ale compușilor din tab. 6.2.

Nr. crt.	¹ H - RMN (CDCl ₃) δ (ppm)	IR λ (cm ⁻¹)
1.	3,4(d,2H,CH ₂) 3,6(s,3H,CH ₃) 7,4-7,9(m,12H,(C ₆ H ₅) ₂)	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3065$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720$, $\nu_{\text{C=C ar.}} = 1590$ $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta^{\text{sim}}_{\text{CH}_3(\text{COOMe})} = 1365$ i $\nu_{\text{P=O}} = 1195$, $\nu_{\text{COOCH}_3} = 1030$, $\delta^{\text{r}}_{\text{CH}_2} = 795$
2.	2,35(s,6H,CH ₃ P) 3,4(d,2H,CH ₂) 7,4-7,7(m,9H,(C ₆ H ₄) ₂)	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3075$, $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3} = 2962$, $\nu^{\text{sim}}_{\text{CH}_3} = 2880$ $\nu_{\text{C=O}} = 1720$, $\nu_{\text{CH ar.}} = 1580$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$ $\nu_{\text{P=O}} = 1190$, $\nu_{\text{COOC}_2\text{H}_5} = 1015$, $\delta_{\text{CH subst. 1,4-nucleu}} = 820$, $\delta_{\text{CH}_2} = 790$

Tab. 6.3. Randamentele sintezelor și proprietățile sarurilor cuaternare de fosfoniu obținute în laborator.

Nr. crt.	PRODUSUL OBTINUT	RAND. (%)	FOSFOR (%)		p.t. (p.f.) (°C)
			obl.	calc.	
1.	[Ph ₂ P(CH ₂ CO ₂ Me) ₂] ⁺ Br ⁻	70	7.52	7.54	151-153
2.	[PhP(CH ₂ CO ₂ Me) ₃] ⁺ Br ⁻	28	7.60	7.61	128-129

Tab. 6.3a. Caracteristicile IR, UV, RMN, ale compușilor din tab. 6.3.

Nr. crt.	¹ H - RMN (CDCl ₃) δ (ppm)	UV λ (nm)	IR λ (cm ⁻¹)
1.	3,6(s,6H,CH ₃) 4,2(d,4H,CH ₂ P) 7,7-8,2(m,12H,Ph)	266 272	$\nu_{\text{CH ar.}} = 3080$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720$, $\nu_{\text{CH ar.}} = 1600$, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1430$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1330$, $P_{\text{cuaternar}} = 1110$ i,
2.	3,75(s,9H,CH ₃) 4,9(d,6H,CH ₂ P) 7,5-8,3(m,5H,Ph)	268 277	$\nu_{\text{COOMe}} = 1030$, $\delta_{\text{CH}_2} = 780$, $\nu^{\text{as}}_{\text{P-Ph}} = 740$, $P\equiv(C\text{-alif})_3 = 700$, 575, $P_{\text{cuaternar}}^{\text{r}} \text{Br}^{\text{r}}$ (ionic) = 460

6.3. Concluzii

1. Am sintetizat 7 bis[(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizi, 2 [(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizi și doua saruri cuaternare de fosfoniu prin extinderea unei reacții de tip Reformatsky.

2. S-au obținut și caracterizat 4 produși noi:

- bis[(ctoxicarbonil)metil]tolilfosfinoxidul,
- bis[(metoxicarbonil)metil]etilfosfinoxidul,
- bis[(metoxicarbonil)metil]t-butilfosfinoxidul și
- [(metoxicarbonil)metil]bis(tolil)fosfinoxidul,

prin aceeași metoda de sinteza.

3. Oxidarea complexului zinc-fosfina s-a realizat *in situ*, prin adaugarea unei soluții alcoolice de apa oxigenata, fosfinele fiind protejate astfel de reacția secundara de cuaternizare, posibila în prezența derivatului bromurat.

4. Sinteza aplicata, reprezentând reacția dintre o diclorofosfina și bromoacetatul de alchil, în prezența pulberii de zinc, înlatura inconvenientele metodelor anterioare, ce folosesc derivați ai staniului și conduc la obținerea de randamente satisfacatoare.

COMPORTAREA ELECTROCHIMICA A FOSFINELOR

7.1. Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinici.

Trifenilfosfina, Ph_3P , compusul de baza al seriei arilfosfinelor, a constituit substratul de baza al studiilor de electrochimie efectuate. S-a studiat atât oxidarea acesteia direct pe electrod, cât și utilizând un mediator de reacție, ionul azotat.

Am ales trifenilfosfina ca punct de plecare al cercetarilor efectuate, deoarece cation-radicalul trifenilfosfinici, generat prin oxidare anodica este extrem de reactiv și conduce, în prezența de parteneri cu caracter nucleofil oricât de slab manifestat, la obținerea unei game variate de compuși organici ai fosforului tetra- și pentavalenți, a caror obținere pe cale chimica, este ori foarte dificila, ori hazardata.

7.1.1. Studiul reacțiilor de electrod.

Aparatura, materiale, celula de electroliza.

Pentru studiul reacțiilor de electrod s-au utilizat un potențiostat cu aparatura aferenta de tip *TACUSSEL* și un potențiostat *PRINCETON 173* cu programator model 175 și înregistrator X-Y *HEWLETT PACKARD 7035B*.

Reactanții folosiți au fost de tip p.a. fiind produși de diferite firme de profil (Riedel de Haen, Merck).

Celula de electroliza utilizata este prezentata în fig. 7.1 și consta din:

- 1 - corpul celulei,
- 2 - agitator magnetic,
- 3 - frite,
- 4 - electrod de lucru.

- 5 - compartiment anodic,
- 6 - electrod auxiliar,
- 7 - compartiment catodic,
- 8 - electrod de referință,
- 9 - manta termostatare,
- 10 - compartiment electrod de referință.

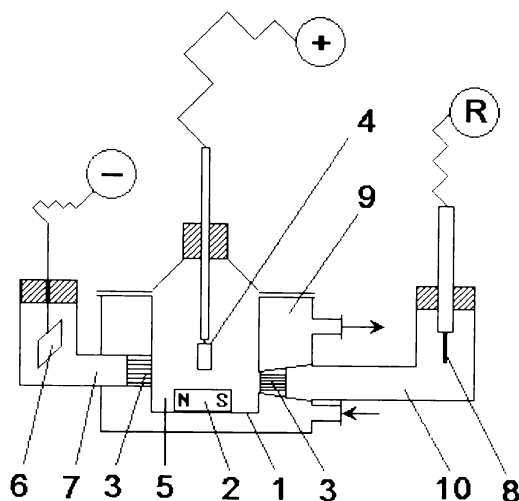


FIG. 7.1. Schema celulei de electroliza utilizate la studiul oxidării electrochimice a Ph_3P .

Pentru a menține condiții de reacție anhidre în celula, toate deschiderile spre exterior au fost prevăzute cu tamponane de CaCl_2 .

Electrodul de lucru și electrodul auxiliar este în toate cazurile din platina, iar ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de Ag/Ag^+ 0,1 N ($E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,791 \text{ V}$ [124]).

Temperatura de lucru a fost de 20°C .

Solventul utilizat a fost acetonitrilul, unul dintre cei mai utilizați solvenți polari aprotici, atât pentru reacții anodice cât și pentru reacții catodice. Acetonitrilul constituie un solvent excelent pentru multe substraturi organice și chiar pentru câteva saruri organice și anorganice. Este miscibil cu apa, iar soluțiile conținând saruri prezintă o conductivitate bună datorită constantei sale dielectrice destul de mari. Domeniul de potențial accesibil pentru acetonitril este destul de larg pentru că limitările sa se datorează electrolitului suport și nu solventului. Acetonitrilul pur nu este higroscopic, ceea ce constituie un mare avantaj pentru realizarea unor condiții anhidre de reacție.

7.1.1.1. Utilizarea sistemului acetonitril - perclorat de sodiu

Cel mai adesea, în literatura de specialitate, se utilizează ca sistem solvent-electrolit suport o soluție de NaClO_4 în acetonitril. Din acest motiv, primele determinări le-am efectuat cu acest sistem solvent-electrolit suport.

Deoarece NaClO_4 este higroscopic, el a fost uscat în etuva înainte de dizolvare în acetonitril, pe tot parcursul manipularilor luându-se măsuri de împiedicare a pătrunderii umidității atmosferice în mediul de reacție.

Prin tehnica voltametricii ciclice, au fost obținute curbele de polarizare prezentate în fig. 7.2. Condițiile concrete de lucru sunt trecute în textul figurii.

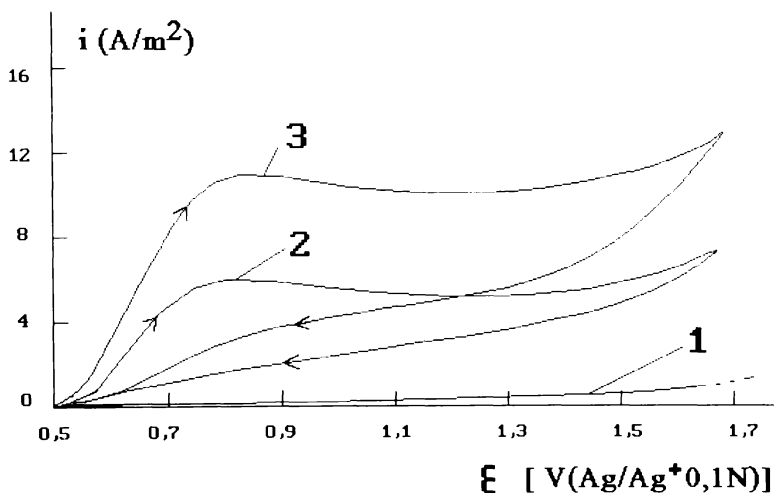


FIG. 7.2. Curbe de polarizare obținute la oxidarea trifenilfosfinci în soluție de NaClO_4 în acetonitril.

- anod: platina,
- catod: platina,
- referința: $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,1 \text{ N}$,
- electrolit: $\text{NaClO}_4 0,1 \text{ N}/\text{acetonitril}$,
- viteza de polarizare: 1200 mV/min ,
- curba 1: soluția de baza,
- curbele 2, 3: soluția de baza cu $\text{Ph}_3\text{P} 0,01 \text{ M}$, resp. $0,02 \text{ M}$.

Se poate observa din curbele de polarizare, că picul de oxidare obținut la parcurgerea domeniului de potențial în sens direct (crescător) nu este însoțit de un pic catodic la parcurgerea inversă a potențialului, în acest domeniu. Oxidarea Ph_3P începe la un potențial de aprox. $0,6 \text{ V (Ag/Ag}^+ 0,1 \text{ N)}$, densitatea de curent

limita depinde de concentrația trifenilfosfinei, în concordanță cu rezultatele raportate în literatura de specialitate.

Percloratul de sodiu este higroscopic și se anhidrifca greu, așa cum s-a menționat deja, de aceea am încercat înlocuirea lui cu un alt electrolit suport. Rezultate bune s-au obținut utilizând tetrafluorborat de sodiu, NaBF_4 .

7.1.1.2. Utilizarea sistemului acetonitril - tetrafluorborat de sodiu

În cazul înlocuirii percloratului de sodiu cu tetrafluorborat de sodiu se obțin voltamogramele prezentate în figura 7.3.

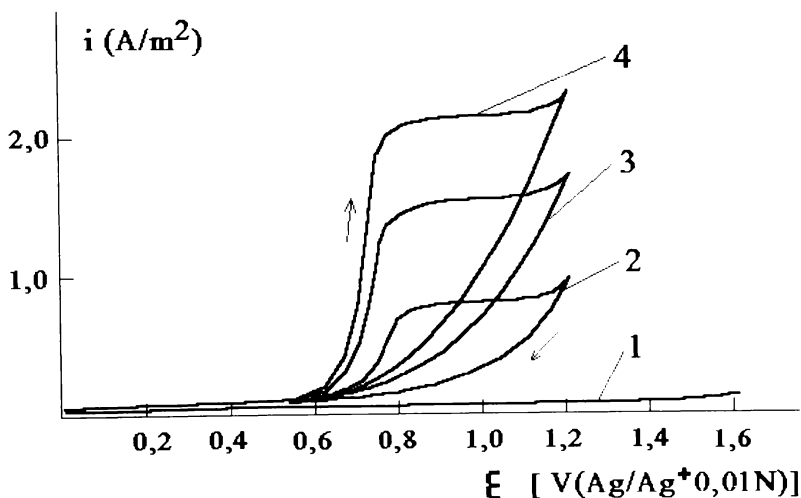


FIG. 7.3. Curbe de polarizare obținute la oxidarea trifenilfosfinei în soluție de NaBF_4 în acetonitril.

- anod: platina,
- catod: platina,
- referință: $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,01 \text{ N}$,
- electrolit: $\text{NaBF}_4 0,05 \text{ N}$ /acetonitril,
- viteza de polarizare: $900 \text{ mV}/\text{min}$,
- curba 1: soluția de baza,
- curbele 2, 3, 4: soluția de baza cu $\text{Ph}_3\text{P} 0,002 \text{ M}$, $0,004 \text{ M}$ și respectiv $0,055 \text{ M}$.

Din curbele de polarizare obținute în condițiile menționate, se observă o rezistență la oxidare (stabilitate în condiții anodice) a sistemului acetonitril-

NaBF_4 chiar la potențiale de peste 2 V ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,01\text{N}$). La introducerea PPh_3 în sistem, apare o undă de oxidare la 0,75 V ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,01\text{N}$).

Se poate observa din aceste curbe de polarizare ca densitatea de curent limita crește odată cu concentrația PPh_3 , iar oxidarea începe la un potențial apropiat de cel observat în prezența NaClO_4 ca electrolit suport. La fel ca în cazul NaClO_4 , procesul de oxidare decurge ireversibil.

7.1.1.3. Utilizarea sistemului acetonitril - azotat de argint

Prin utilizarea AgNO_3 ca electrolit suport, se crează o situație mai deosebită, acest sistem nefiind menționat, decât de colectivul nostru, în literatura de specialitate [112, 237].

Domeniul de potențial accesibil în aceste condiții este dat de potențialele de descompunere ale sistemului și este cuprins între 0 și 1,3 V (Ag/Ag^+), după cum se poate observa în fig. 7.4.

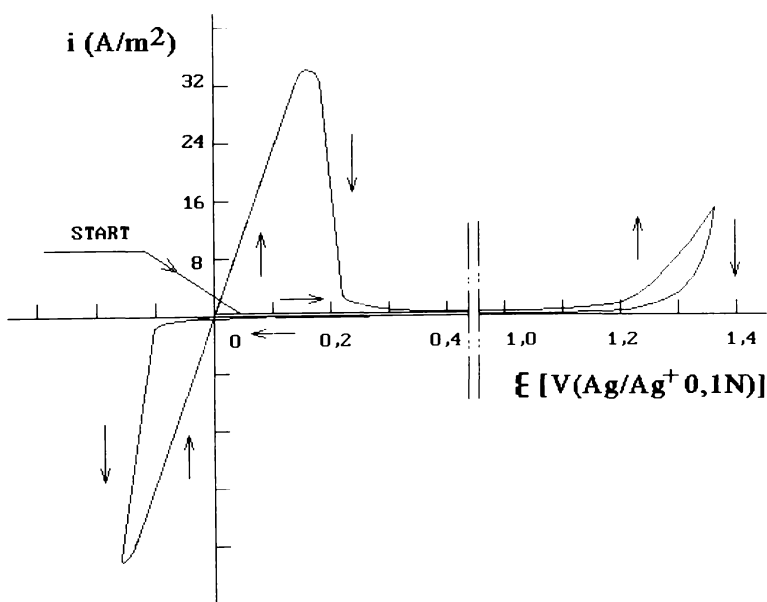


FIG. 7.4. Curbe de voltametrie ciclica pentru o soluție de $\text{AgNO}_3 0,1\text{ N}$, în acetonitril, electrod de platina.
- viteza de polarizare: 600 mV/min.

Limita inferioara a domeniului este stabilita de reacția de reducere a ionului Ag^+ , sistemul redox Ag/Ag^+ fiind reversibil și având potențialul standard $\varepsilon^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,791 \text{ V}$. După cum era de așteptat, ariile de sub curba corespunzând reducerii ionului Ag^+ la polarizarea în sens catodic, sub 0 V (Ag/Ag^+) și curba corespunzând oxidării argintului (depus pe electrod la polarizarea catodica) la polarizarea în sens anodic, peste 0 V (Ag/Ag^+) sunt egale. Limita superioara a domeniului menționat este data de descompunerea ionului NO_3^- cu formarea de NO_2^+ și oxigen, într-un proces ireversibil [108, 110].

Prin adaugarea trifenilfosfinei în electrolit, se observa apariția unui pic de oxidare la un potențial de aprox. $0,9 \text{ V}(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$, figura 7.5.

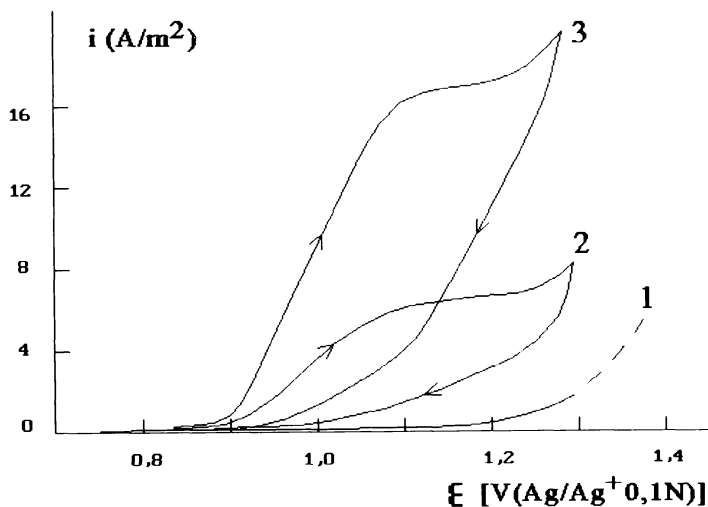


FIG. 7.5. Curbe de voltametrie ciclica pentru oxidarea electrochimica a trifenilfosfinei în acetonitril cu AgNO_3 .

- anod: platina,
- catod: platina,
- referința: $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,1 \text{ N}$,
- electrolit: $\text{AgNO}_3 0,1 \text{ N}/\text{acetonitril}$,
- viteza de polarizare: $600 \text{ mV}/\text{min}$,
- curba 1: soluția de baza,
- curbele 2, 3: soluția de baza cu $\text{Ph}_3\text{P} 0,006 \text{ M}$ și respectiv $0,020 \text{ M}$

Curentul limita pentru oxidarea PPh_3 crește odata cu concentrația acesteia. La parcurgerca inversa a potențialului nu s-au obținut picuri de reducere în

domeniul investigat, ceea ce înscamna ca reacția de electrod în care este implicata trifenilfosfina este ireversibilă.

Foarte important de menționat este faptul că oxidarea trifenilfosfinei în aceste condiții are loc la un potențial semnificativ mai mare decât cel în care se folosește ca electrolit suport NaClO_4 sau NaBF_4 sau decât potențialul raportat în literatura de specialitate, de $0,6 \text{ V}(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$. Aceasta ne-a determinat sa investigam influența pe care o are AgNO_3 asupra oxidării electrochimice a PPh_3 prin trasarea curbelor de polarizare în soluție de NaClO_4 $0,1 \text{ N}$ în acetonitril, în prezența AgNO_3 . Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 7.6.

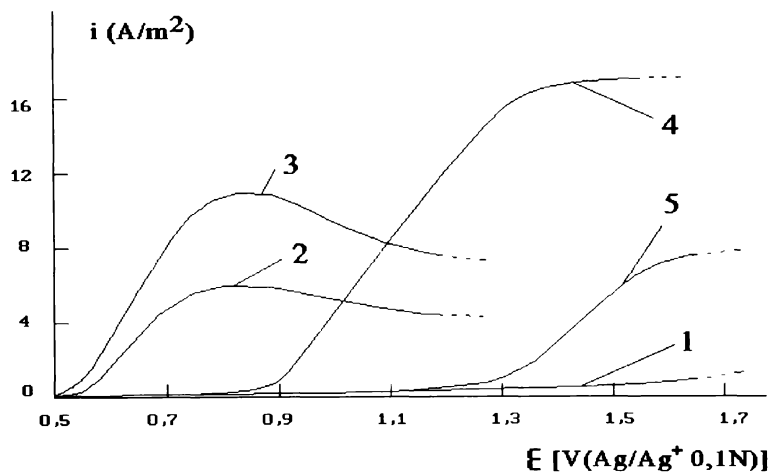


FIG. 7.6. Curbe de polarizare pentru oxidarea PPh_3 . Influența AgNO_3 .

- anod: platina,
- catod: platina,
- referința: $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,1 \text{ N}$,
- electrolit: $\text{NaClO}_4 0,1 \text{ N}$ /acetonitril,
- viteza de polarizare: $1200 \text{ mV}/\text{min}$,
- curba 1: soluția de baza,
- curbele 2, 3: soluția de baza cu Ph_3P $0,01 \text{ M}$ și respectiv $0,02 \text{ M}$,
- curba 4: condițiile de la 3 + AgNO_3 ,
- curba 5: soluția de baza + AgNO_3 (fără PPh_3)

În figura 7.6 se observa că potențialul de oxidare a trifenilfosfinei este puternic influențat de prezența AgNO_3 , fiind deplasat de la $0,6$ (curbele 2 și 3) la $0,9 \text{ V}(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ (curba 4). În plus, curentul limita datorat oxidării fosfinei este

mult mai mare dacă în sistem este prezent și AgNO_3 . Dacă trifenilfosfina lipsește din sistem, AgNO_3 se oxidează începând cu 1,3 V(Ag/Ag^+) (curba 5), la fel ca în cazul când chiar AgNO_3 este electrolitul suport, caz prezentat anterior.

Aceste rezultate ne-au determinat să presupunem că influența AgNO_3 , mai precis a ionului NO_3^- , nu este doar una de natură fizică, de adsorbție, ci el intervine efectiv în procesul de electrod de oxidare a PPh_3 . Pentru a verifica dacă este așa, am urmărit influența vitezei de polarizare asupra curbelor de voltametrie ciclică, așa cum se va vedea în cele ce urmează.

7.1.1.4. Studii de voltametrie ciclică

La trasarea curbelor de voltametrie ciclică, viteza de polarizare a electrodului de lucru poate influența atât valoarea potențialului la care apare picul de oxidare sau reducere a substanței electrochimic active, cât și valoarea densității de curent de pic. Din modul în care se produce această influență, se pot trage concluzii utile pentru stabilirea reacției de electrod.

Pentru cazul studiat, oxidarea electrochimică a PPh_3 în soluție de acetonitril cu AgNO_3 0,1 N, s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 7.1 și figura 7.7. Condițiile concrete de lucru sunt prezentate în textul tabelului. În figura 7.7 este prezentată doar ramura urcătoare a curbelor, numărul curbei din figura fiind același cu numărul curbei din tabel.

TAB. 7.1. Influența vitezei de polarizare (v_p) asupra oxidării electrochimice a PPh_3 .

- anod: platina,
- catod: platina,
- referință: Ag/Ag^+ 0,1 N,
- electrolit: AgNO_3 0,1 N/acetonitril cu PPh_3 $4,1 \cdot 10^{-3}$ M.

Curba nr. (fig. 7.7)	v_p (V/s)	i_p (A/m^2)	ε_p (V/ $\text{Ag}-\text{Ag}^+$ 0,1N)	$v_p^{-1/2}$ [(V/s) $^{-1/2}$]	$i_p/(v_p)^{1/2}$ [(A/m^2)/(V/s) $^{1/2}$]
1	0,01	5,2	1,16	0,10	52,0
2	0,02	6,8	1,19	0,14	48,0
3	0,05	8,8	1,20	0,22	39,3
4	0,10	10,8	1,22	0,31	34,1
5	0,20	13,2	1,23	0,44	29,5
6	0,50	15,6	1,25	0,70	22,0
7	1,00	18,4	1,26	1,00	18,4

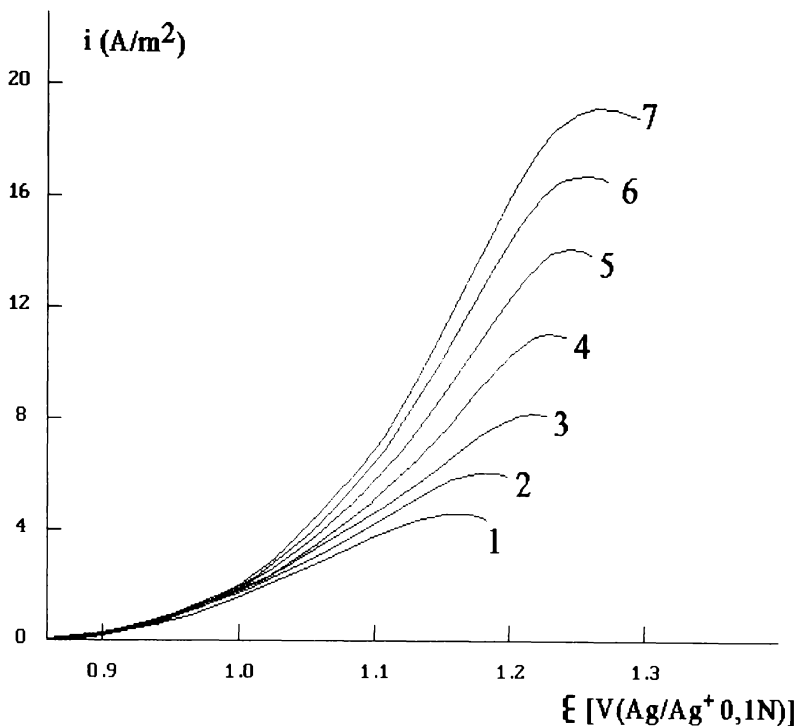


FIG. 7.7. Influența vitezei de polarizare asupra curbelor de voltametric ciclica. Condițiile de lucru de la tab. 7.1.

Reprezentând grafic funcția de curent de pic $i_p/(v_p)^{1/2}$ în raport de viteza de polarizare v_p , se obține curba din fig. 7.8, pentru datele din tab. 7.1.

În cazul în care funcția de curent nu depinde de viteza de polarizare, valoarea ei fiind o constantă (linie orizontală, paralelă cu axa vitezei de polarizare), reacția de electrod constă într-un transfer simplu de sarcină. În cazul în care funcția de curent depinde de viteza de polarizare, reacția de electrod nu este un transfer simplu de electron, fiind implicate etape chimice sau catalitice [202].

Dependența din fig. 7.8 este prezentată sub formă de regresie liniară realizată pe calculator. Se observă că funcția de curent $i_p/(v_p)^{1/2}$ nu ia o valoare constantă, ci este dependentă de viteza de polarizare (cu un grad de certitudine mai mare de 0,996 se poate afirma că dependența este logaritmică).

Accasta înseamna ca reacția de electrod nu este elementara ci este precedata sau însoțita de etape chimice sau catalitice, ceea ce concorda cu afirmația facuta anterior despre participarea efectiva a ionului azotat la oxidarea anodica a trifenilfosfinici.

Presupunerea noastra este ca în acest caz avem de a face cu o reacție electrochimica mediata. Un argument în plus pentru mecanismul de reacție se obține prin determinarea numarului de electroni implicați în procesul anodic, prin coulometric potențiostatica.

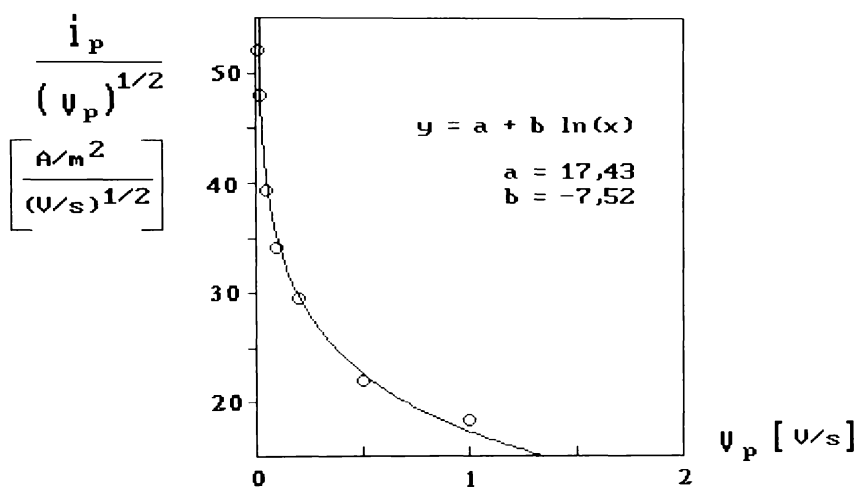


FIG. 7.8. Dependența raportului $i_p/(v_p)^{1/2}$ de viteza de polarizare în cazul oxidării electrochimice a PPh₃ în condițiile prezentate în tab. 7.1.

Pentru a avea un termen de comparație, s-au efectuat studii de voltametric ciclica în soluție de acetonitril cu perclorat de sodiu și soluție de acetonitril cu tetrafluorborat de sodiu, fara azotat de argint. In aceste cazuri s-au obținut rezultatele prezentate în tabelele 7.2 și 7.3, unde sunt prezentate și condițiile de lucru.

Rezultatele din tabelele 7.1-7.3 sunt reunite în figura 7.9.

TAB. 7.2. Influența vitezei de polarizare (v_p) asupra oxidării electrochimice a PPh_3 (fara $AgNO_3$).

- anod: platina,
- catod: platina,
- referința: Ag/Ag^+ 0,1 N,
- electrolit: $NaClO_4$ 0,1 N/acetonitril cu PPh_3 $3,3 \cdot 10^{-3}$ M.

Nr. crt.	v_p (V/s)	i_p (A/m ²)	ϵ_p (V/Ag-Ag ⁺ 0,1N)	$v_p^{1/2}$ [(V/s) ^{1/2}]	$i_p/(v_p)^{1/2}$ [(A/m ²)/(V/s) ^{1/2}]
1	0,01	1,0	1,03	0,10	10,0
2	0,02	1,5	1,04	0,14	10,7
3	0,05	2,4	1,05	0,22	10,9
4	0,10	3,5	1,06	0,31	11,2
5	0,20	5,1	1,09	0,44	11,5
6	0,50	8,0	1,17	0,70	11,4
7	1,00	12,0	1,30	1,00	12,0

TAB. 7.3. Influența vitezei de polarizare (v_p) asupra oxidării electrochimice a PPh_3 (fara $AgNO_3$).

- anod: platina,
- catod: platina,
- referința: Ag/Ag^+ 0,1 N,
- electrolit: $NaBF_4$ 0,1 N/acetonitril cu PPh_3 $3,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Nr. crt.	v_p (V/s)	i_p (A/m ²)	ϵ_p (V/Ag-Ag ⁺ 0,1N)	$v_p^{1/2}$ [(V/s) ^{1/2}]	$i_p/(v_p)^{1/2}$ [(A/m ²)/(V/s) ^{1/2}]
1	0,01	1,1	1,03	0,10	11,0
2	0,02	1,6	1,04	0,14	11,4
3	0,05	2,5	1,05	0,22	11,3
4	0,10	3,5	1,06	0,31	11,3
5	0,20	4,8	1,09	0,44	10,9
6	0,50	7,0	1,17	0,70	10,0
7	1,00	10,4	1,30	1,00	10,4

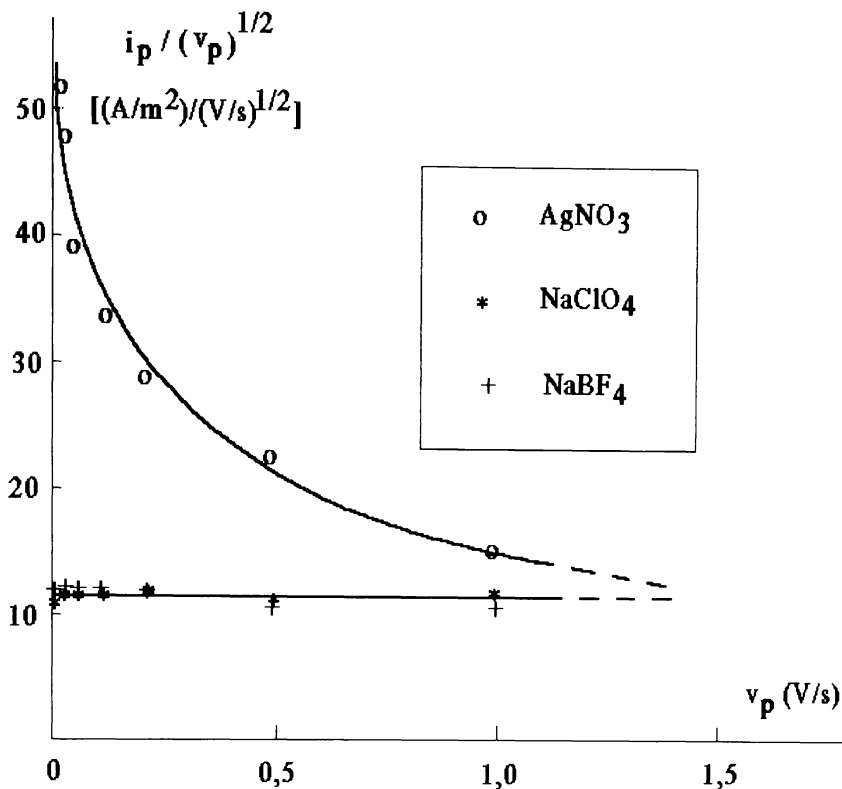


FIG. 7.9. Dependența raportului $i_p/(v_p)^{1/2}$ de viteza de polarizare în cazul oxidării electrochimice a PPh_3 în condițiile prezentate în tab. 7.1-7.3

Din fig. 7.9 rezulta clar ca în prezența $AgNO_3$, la electrod nu se petrece un transfer simplu de electron, ci este vorba de etape chimice sau catalitice care preced sau succed etapa de transfer de sarcina [202]. După cum s-a menționat deja, în aceste etape chimice este implicat ionul de azotat. În absența $AgNO_3$, funcția de curent, practic nu depinde de viteza de polarizare, procesul de electrod fiind un transfer simplu de electron.

Informații suplimentare asupra mecanismului de oxidare a PPh_3 în prezența $AgNO_3$ au fost obținute prin coulometric potențiostatică, așa cum se va vedea în continuare.

7.1.1.5. Studii de coulometric potențiostatică

În principiu, această metodă constă în efectuarea electrolizei în regim potențiostatic, la un potențial unde doar substratul organic (PPh_3) reacționează, fondul electrolitic fiind stabil. În acest timp se înregistrează cantitatea de electricitate consumată în procesul de electrod și prin corelarea cantității de electricitate cu cantitatea de substanță implicată în acest proces, se poate determina numărul de electroni implicați în transferul de sarcină [234].

Cantitatea de substanță implicată în reacție (consumată sau produsă) se poate determina pe cale chimică, dar mai simplu, se poate determina electrochimic din dependența curentului limită pentru procesul studiat de concentrația substratului organic electrochimic activ. Bineînțeles, în acest ultim caz, electroliza potențiostatică trebuie să decurgă la un potențial situat în domeniul curentului limită menționat.

În cazul PPh_3 s-a efectuat electroliza potențiostatică în următoarele condiții:

- anod, catod: platina,
- celula compartimentată,
- electrod de referință: Ag/Ag^+ 0,1N,
- electrolit: acetonitril cu AgNO_3 0,1N, volum anolit: 3,5 ml,
- concentrația inițială a PPh_3 : $4,6 \cdot 10^{-3}$ M,
- potențial anod: 1,2 V(Ag/Ag^+ 0,1N),
- soluție agitată.

Dependența curentului limită de concentrația PPh_3 s-a determinat prin trasarea curbelor de polarizare la diferite concentrații de trifenilfosfină, în condiții similare celor de la electroliza potențiostatică. Această dependență, care este liniară, este prezentată în figura 7.10.

În timpul electrolizei la potențial controlat (constant), în condițiile menționate, curentul limită pentru oxidarea PPh_3 a scăzut conform graficului din figura 7.11, consumându-se 1,194 C pentru acest proces. Concentrația finală a PPh_3 a fost de 0,7 mM, astfel ca s-a putut determina cantitatea de PPh_3 transformată.

Tinând seama că pentru 1 mol PPh_3 este nevoie de $n_e \cdot 96.500$ C, se poate calcula numărul de electroni n_e , care pentru cazul concret discutat este $n_e = 0.906$.

Efectuând mai multe determinări, s-au obținut valori apropiate pentru numărul de electroni, astfel că media acestor rezultate dau $n_e = 0.9$.

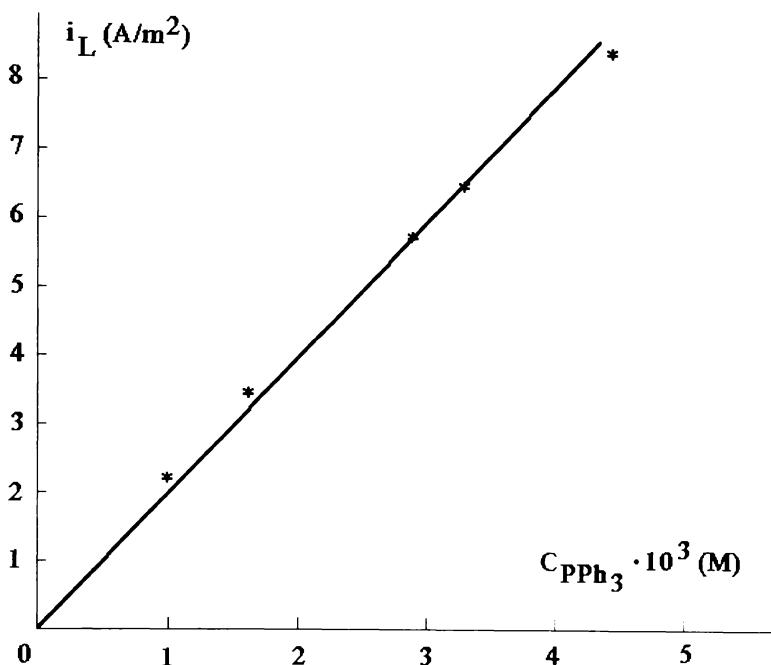


FIG. 7.10. Dependența densității de curent limita de concentrația PPh_3 în cazul oxidării anodice
 - anod, catod: platina,
 - electrod de referință: Ag/Ag^+ 0.1N,
 - electrolit: acetonitril cu $AgNO_3$ 0.1N,
 - viteza de polarizare: 600 mV/min,
 - soluție agitata.

Pentru a utiliza aceasta valoare la justa ei semnificație, este nevoie să luăm în calcul mai multe căi de reacție pentru oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei.

Prima etapă a oxidării electrochimice a PPh_3 constă în cedarea unui electron cu formarea unui cation-radical al trifenilfosfinei, în conformitate cu ecuația (7.1).



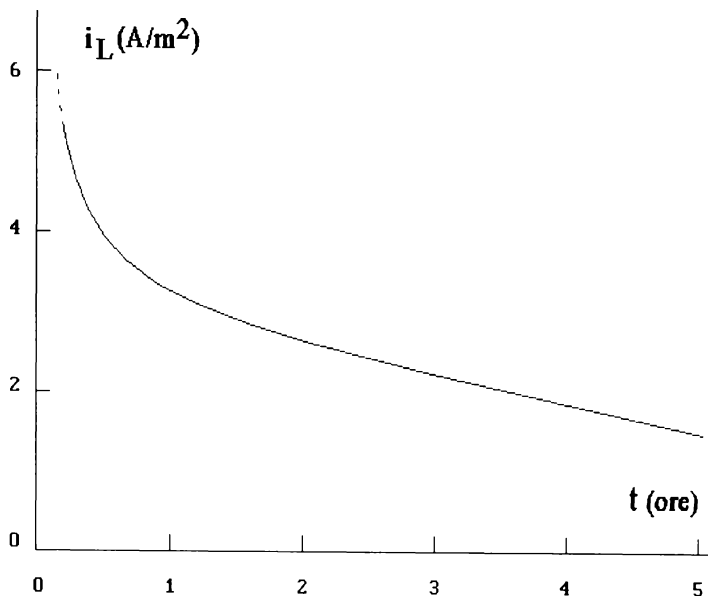
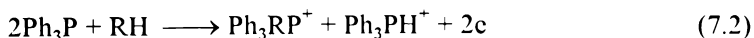
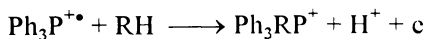
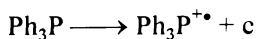


FIG. 7.11. Modificarea densității de curent limita în timp la electrooxidarea PPh_3 în condiții potențostatice. Potențialul anodului de Pt : 1.2 V(Ag/Ag⁺ 0.1N).

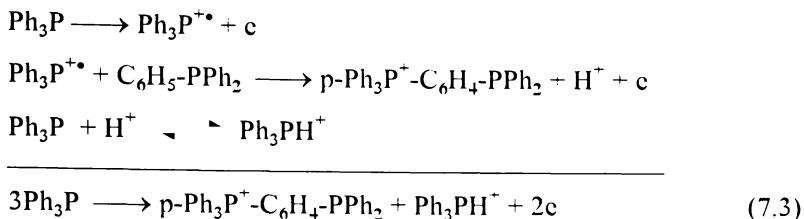
Cation-radicalul astfel format se stabilizează în funcție de condițiile de lucru, realizându-se mai multe posibilități de reacție, după natura nucleofilului RH prezent în sistem, după ecuațiile de reacție (7.2).



În acest caz, RH poate fi un compus aromatic, heteroaromatic, amina, alcool, etc. obținându-se în final săruri de fosfoniu. Important de menționat este faptul că în acest caz se consumă 1 electron/moleculă de PPh_3 .

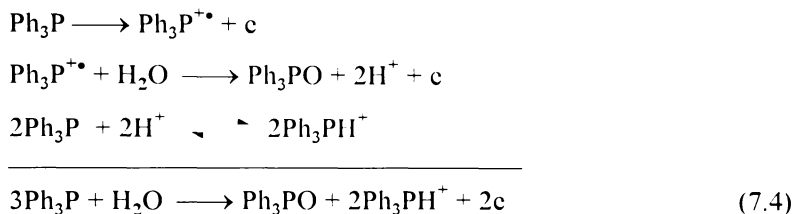
Dacă în sistem nu este prezent alt nucleofil, cation-radicalul format prin reacția (7.1) se poate stabiliza prin atac electrofil asupra excesului de densitate de

sarcina negativa în poziția *para* a nucleului benzenic din chiar trifenilfosfina, conform schemei de reacție din ec. (7.3).



În acest caz, consumul de electroni este de 0,66/molecula de PPh₃.

Dacă mediul de reacție nu este complet anhidrificat, este posibilă reacția cu apa a cation-radicalului format în etapa inițială, ec. (7.4)



Consumul de electroni devine în acest caz 0,66 electroni/PPh₃.

Având în vedere rezultatele obținute până acum în studiul oxidării electrochimice a PPh₃ în prezența ionului NO₃⁻ din AgNO₃ și mai ales aspectele următoare:

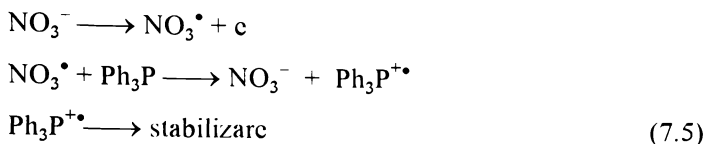
- procesul de oxidare a PPh₃ nu decurge printr-un transfer simplu de electron, fiind implicate și etape chimice sau catalitice (mediatori de reacție), din voltametria ciclică,

- ionul azotat influențează potențialul și viteza de reacție (densitatea de curent) pentru oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei, din curbele de polarizare,

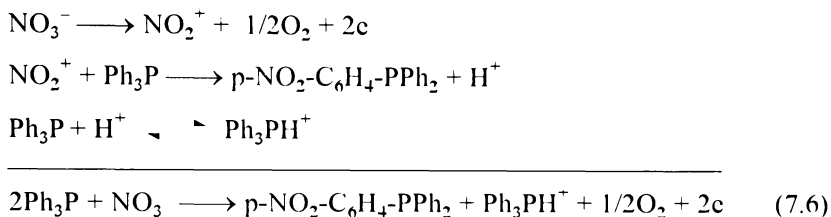
- numărul de electroni implicați în oxidare este de 0,9, mai mare de 0,66 și aproape de 1,

devine foarte probabil un mecanism de reacție în care este implicat ionul azotat în prima etapă de transfer de sarcină, prezența trifenilfosfinei în imediată vecinătate a electrodului depolarizând oxidarea anodică a NO₃.

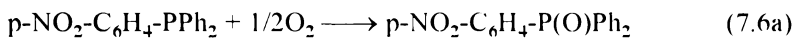
Dacă am considera ca ionul azotat este doar un mediator de reacție, el ar putea reacționa conform mecanismului prezentat în ec. (7.5) [101, 233], dar numărul de electroni implicați raportat la PPh₃ ar fi tot 0,66.



Din aceste considerente trebuie să imaginăm un mecanism în care ionul azotat, după ce se deelectronizează pe anod, participă efectiv la reacția globală printr-un proces chimic. Un astfel de mecanism este cel descris de ec. (7.6) [235]. În acest caz, consumul de electroni este de 1e/PPH₃.



Fosfina fiind instabilă în prezența oxigenului format în prima etapă, ea va reacționa cu acesta formând fosfinoxidul corespunzător, ec. (7.6a).



Pentru a fi în concordanță cu numărul de electroni găsiți efectiv, adică 0,9 electroni, trebuie să considerăm procesul (7.6) ca majoritar, însoțit de reacții paralele, cele descrise de ec. (7.3-7.5). Pentru această concluzie pledează și faptul că la analiza amestecului de reacție obținut prin electroliza în condiții potențiostatice, s-au pus în evidență mai mulți produși de reacție, majoritar fiind cel obținut conform reacției (7.6a).

Izolarea produșilor de oxidare, rezultați în urma electrolizei în condiții potențiostatice a trifenilfosfinei, s-a făcut în modul următor: s-a evaporat la temperatura joasă, sub vid, solventul; solidul rezidual a fost extras cu cloroform, pentru a se separa perchloratul de sodiu, insolubil, din produșii de oxidare solubili; după filtrare, s-a adăugat eter etilic la soluția în cloroform, când precipita perchloratul de trifenilfosfoniu; fosfinoxidul rămas în soluție este solubil și se separă la o a doua evaporare sub vid a solventilor.

Spectrul IR al p-nitro-fenildifenilfosfinoxidului, izolat din reacție, s-a suprapus peste spectrul IR al aceluiași produs, etalon MERCK (obținut pe cale chimică prin nitrarea trifenilfosfinei).

Perchloratul de trifenilfosfoniu, izolat din reacție a fost supus analizei IR, iar spectrul obținut s-a suprapus peste spectrul unui etalon, obținut pe cale chimică.

Pentru obținerea etalonului s-au supus reacției 2,2 g HClO₄ 70% și 2 g Ph₃P în 10 ml acetonitril. Produsul obținut a fost recristalizat din acetonitril și pastrat peste P₂O₅.

Formarea sarurilor de fosfoniu poate fi evidențiată și printr-o reacție de culoare a cationilor de fosfoniu cu un complex de tiocianat de cobalt și amoniu, când se obține o colorație albastră.-

7.1.1.6. Studiul influenței agenților nucleofili prezenți în mediul de reacție

S-a aratat anterior, ecuațiile (7.2), ca prezența unui agent nucleofil contribuie la stabilizarea cation-radicalului generat pe electrod în prima etapa a transferului de sarcina. Efectul pe care îl are agentul nucleofil asupra acestei prime etape de reacție ar trebui sa se manifeste prin creșterea curentului pe curbele de polarizare. Acest lucru se poate justifica prin stimularea etapei primare de transfer de sarcina, de catre etapa ulterioara în care se consuma cation-radicalul intermediar.

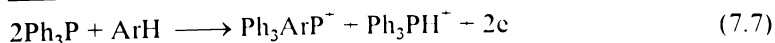
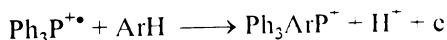
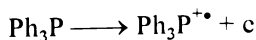
Am studiat influența unor nucleofili aromatici (toluen, naftalina), heteroaromatici (furan), amine (n-propilamina, n-butilamina), alcoolii (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol).

În toate cazurile menționate, s-a înregistrat o creștere semnificativa a curentului în prezența agentului nucleofil respectiv.

Curbele de polarizare au fost trasate în acetonitril conținând NaClO₄ 0,1N, pe anod de platina. Ca referința s-a utilizat Ag/Ag⁺ 0,1 N.

Curbele de polarizare din figura 7.12 au fost obținute prin utilizarea naftalinei ca agent nucleofil. Se observa o creștere a curentului în prezența acesteia, ca urmare a favorizării reacției trifenilfosfinei pe electrod. Rezultate asemanatoare am obținut și în prezența toluenului și furanului.

Reacțiile care au loc în prezența unui nucleofil aromatic sau heteroaromatic sunt reprezentate sintetic în ecuațiile (7.7).



Ar = naftalina, toluen, furan

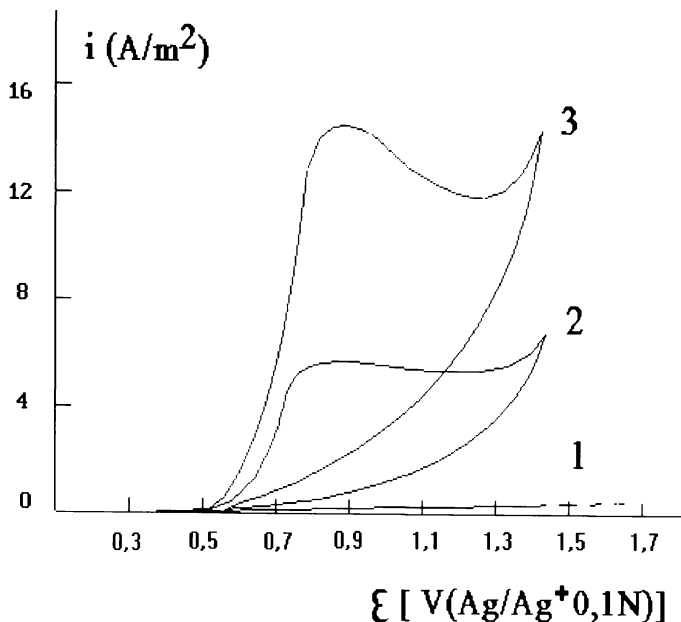
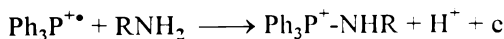
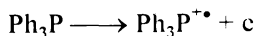


FIG. 7.12. Influența adaosului de naftalina asupra oxidării trifenilfosfinei
 - viteza de polarizare: 1200 mV/min.
 - curba 1: soluția de baza,
 - curba 2: soluția de baza cu Ph_3P 0,01 M,
 - curba 3: condițiile de la 3 cu naftalina 0,05 M.

Un alt grup de nucleofili testat, a fost cel al aminelor. Am folosit amine alifatiche: n-propilamina și n-butilamina. Si în acest caz s-a înregistrat o creștere semnificativa a curentului anodic, după cum se poate observa în figura 7.13 pentru n-propilamina. Creșterea curentului pentru n-butilamina este asemanatoare și curbele de polarizare obținute în acest caz nu s-au mai prezentat.

Reacțiile care au loc în acest caz (prezența aminelor ca agenți nucleofili) sunt prezentate în ecuațiile (7.8).



$\text{RNH}_2 = \text{n-propilamina, n-butilamina}$

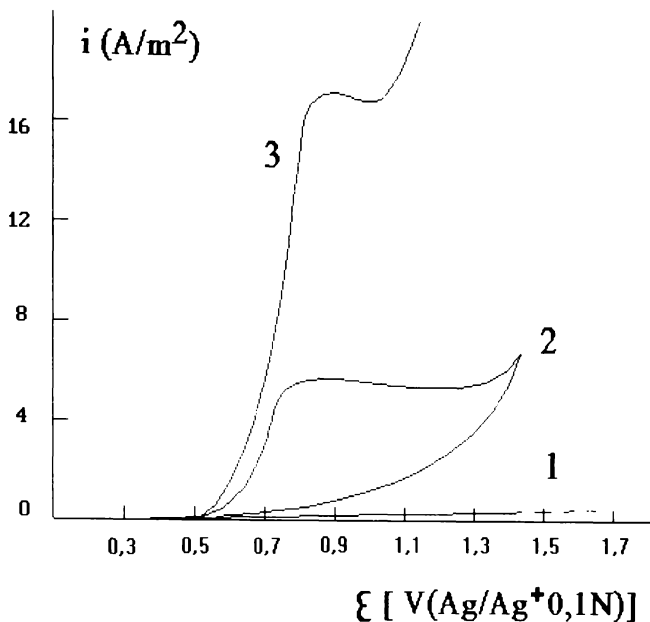
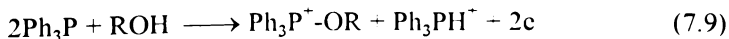
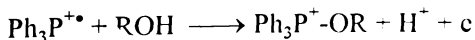
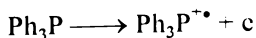


FIG. 7.13. Influența adaosului de n-propilamina asupra oxidării trifenilfosfinei
 - viteza de polarizare: 1200 mV/min.
 - curba 1: soluția de baza,
 - curba 2: soluția de baza cu Ph₃P 0,01 M,
 - curba 3: condițiile de la 3 cu n-propilamina 0,05 M.

Am efectuat studii de voltametrie și în prezența unor alcooli alifatici, metanol, etanol, n-propanol și n-butanol. În cazul utilizării metanolului ca agent nucleofil, s-au obținut curbele de polarizare prezentate în figura 7.14, pentru ceilalți alcooli, curbele au forma și caracteristicile asemănătoare. În prezența alcoolilor curentul crește mult rezultând implicarea acestui tip de adaos în procesul global de oxidare a trifenilfosfinei.

Mecanismul de reacție este asemănător cu cel de la alți agenți nucleofili și este prezentat de ecuațiile (7.9).



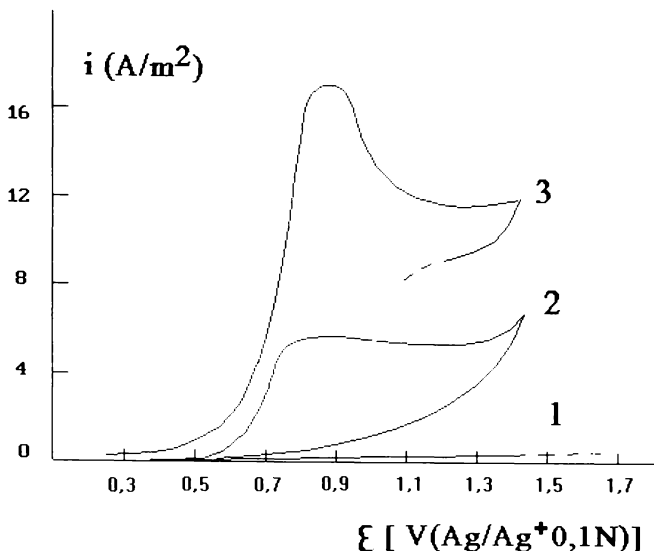


FIG. 7.14. Influența adaosului de metanol asupra oxidării trifenilfosfinei
 - viteza de polarizare: 1200 mV/min,
 - curba 1: soluția de baza,
 - curba 2: soluția de baza cu Ph_3P 0,01 M,
 - curba 3: condițiile de la 3 cu metanol 1%.

Prin studiul reacțiilor de electrod, în cazurile abordate mai sus, am demonstrat atât importanța cât și complexitatea fenomenelor implicate. Prin acest procedeu se pot sintetiza diverși compuși pornind de la trifenilfosfina, utilizând condiții de reacție și parteneri de reacție cu caracter nucleofil potriviți. În general produșii de reacție obținuți fac parte din clasa sarurilor de fosfoniu și a fosfinoxizilor, aparținând unor clase mai dificil de obținut pe cale chimică: saruri de alcoxifosfoniu, alchilaminofosfoniu, tetraarilfosfoniu.

7.2. Sinteze de saruri cuaternare de fosfoniu prin oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei.

7.2.1. Modul general de lucru

Ca o continuare a studiului reacțiilor de electrod, prezentate în subcapitolul anterior, am efectuat sinteza sarurilor cuaternare de fosfoniu în regim de lucru

potențiostatic, utilizând o celulă de electroliza cu compartimentele separate printr-o diafragma poroasă.

Spre deosebire de alți autori, care au utilizat anodi din carbon [113], noi am folosit electrozi (anodul și catodul) din platina, anodul sub forma unei plăci, iar catodul sub forma unei spirale. Electroful de referință a fost Ag/Ag^+ 0,1M, format din bara de argint aflată într-o soluție de AgNO_3 0,1N în acetonitril.

Temperatura de lucru s-a menținut în toate cazurile la 20°C .

Celula de electroliza, prezentată schematic în figura 7.15, este compusă din compartimentul anodic (1) în care se află anodul (4) și electroful de referință (6), ultimul fiind separat de compartimentul anodic printr-o frită și compartimentul catodic (2) în care se află catodul (5). Între compartimentele electrolice se află diafragma poroasă (3) de forma cilindrică. Celula mai este prevăzută cu termometru (7), manta de termostatare (8) și agitator magnetic (9). Soluția supusă electrolizei nu a fost protejată de umiditatea atmosferică.

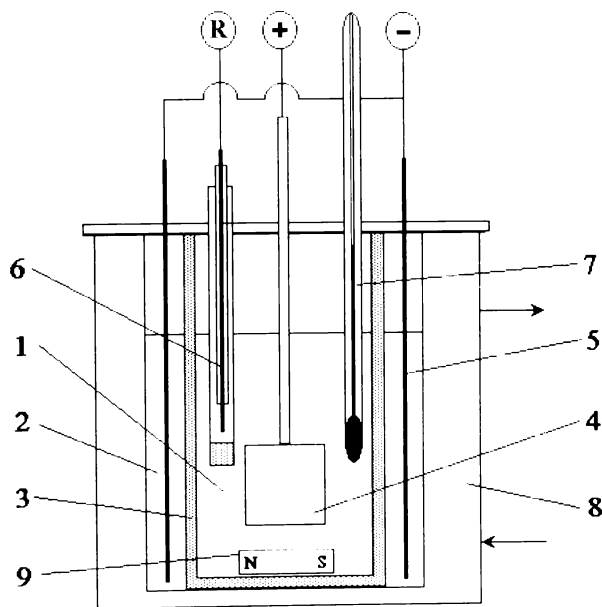


FIG. 7.15. Schema celulei de electroliza

Celula de electroliza a fost legată într-un montaj potențiostatic, reprezentat schematic în figura 7.16.

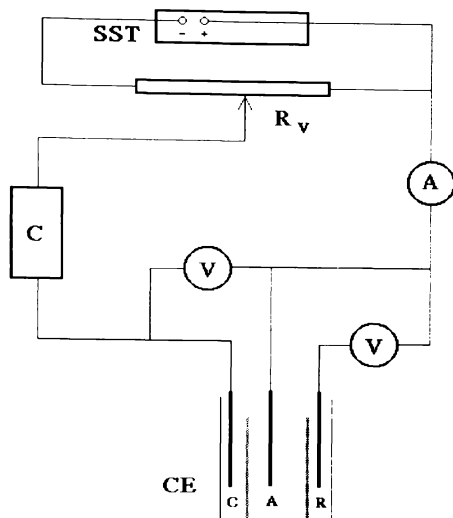


FIG. 7.16. Schema montajului electric.

Cu ajutorul sursei stabilizate de tensiune (SST) se aplica o tensiune la capetele rezistenței variabile (R_v). Tensiunea ce se aplica asupra celulei de electroliza (CE) se selectează cu ajutorul rezistenței variabile la valoarea necesară pentru a avea un anumit potențial la electrodul de lucru. Potențialul electrodului de lucru se stabilește cu ajutorul electrodului de referință și se măsoară cu ajutorul voltmetrului (V). Tensiunea pe celula se măsoară între electrodul de lucru și electrodul auxiliar cu ajutorul unui voltmetru (V). Intensitatea curentului prin celula se măsoară cu ajutorul ampermetrului (A), iar cantitatea de electricitate consumată cu ajutorul coulometrului electronic (C).

După efectuarea electrolizei, anolitul este evaporat sub presiune redusă, iar reziduul este extras de 3 ori cu porțiuni mici (15-20 ml) de cloroform. Extractul în cloroform este supus evaporării la vid, iar reziduul este dizolvat în etanol și reprecipitat cu eter etilic, când se obține un compus cristalin, care după analiză s-a dovedit a fi sarea cuaternară de fosfoniu.

7.2.2. Condiții de lucru și rezultate obținute.

În toate cazurile s-au supus electrolizei 100 ml soluție formată din acetoneitril conținând NaClO_4 0,1 M, 262 mg PPh_3 (10^{-3} mol) și agentul nucleofil (naftalina, n-propilamina, i-propilamina, etanol, n-propanol) în exces, aflat în cantitatea prezentată în tab. 7.4. Potențialul electrodului s-a menținut constant la

0,9 V(Ag/Ag⁺ 0,1N). Electroliza a fost continuata pâna când curentul a scazut la sub 10% din valoarea inițiala. Condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7.4. În tabelul 7.5 sunt prezentate câteva caracteristici ale produșilor obținuți.

Spectrele IR au coincis cu cele ale substanțelor etalon corespunzatoare.

Tab. 7.4. Condiții de lucru și rezultate obținute la oxidarea electrochimică a PPh₃ în prezența unor agenți nucleofili.

Nr. crt.	REACTANT denumire	NUCLEOFIL (mg)	Q (C)	PRODUS			
				formula	(mg)	η_R	η_C
1	naftalina	256	86	(C ₁₀ H ₇)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	205	42	47
2	n-propil- amina	118	90	(Pr ⁿ NH)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	164	39	42
3	i-propil- amina	118	92	(Pr ⁱ NH)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	193	46	48
4	ctanol	92	87	(EtO)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	146	36	40
5	n-propanol	120	88	(Pr ⁿ O)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	168	40	43

Tab. 7.5. Caracteristici ale produșilor obținuți la oxidarea electrochimică a PPh₃ în prezența unor nucleofili.

Nr. crt.	PRODUS	p.t. (°C)	P (%) cal./det.	Cl (%) calc./det.	¹ H-RMN ppm
1	(C ₁₀ H ₇)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	207- 209	6,35/6,06	7,25/7,02	-
2	(Pr ⁿ NH)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	116- 119	7,42/7,21	8,41/8,71	0,8(t, 3H, CH ₃) 1,3-1,9(m, 2H, CH ₂) 2,6-3,3(q, 2H, CH ₂) 5,1-5,7(m, 1H, NH) 7,3-8,1(m, 15H, Ph ₃)
3	(Pr ⁱ NH)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	152- 154	7,42/7,29	8,41/8,69	1,1-1,4(d, 6H, CH ₃) 2,9-3,5(m, 1H, CH) 5,1-5,6(t, 1H, NH) 7,3-8(m, 15H, Ph ₃)
4	(EtO)Ph ₃ P ⁺ ClO ₄ ⁻	146- 148	7,61/7,88	8,71/8,96	1,5(t, 3H, CH ₃) 4,4(q, 2H, CH ₂) 7,5-8,1(m, 15H, Ph ₃)

Tab. 7.5. (continuare)

5	$(Pr^nO)Ph_3P^+ClO_4^-$	152-154	7,36/7,60	8,42/8,58	1(t, 3H, CH ₃) 1,4-2,2(m, 2H, CH ₂) 4,3-4,5(q, 2H, CH ₂) 7,3-8(m, 15H, Ph ₃)
---	-------------------------	---------	-----------	-----------	---

Sarurile de fosfoniu conținând grupari alcoxi sunt de obicei instabile și nu pot fi izolate cu ușurință. Totuși, cu contraioni care se manifesta ca nucleofili slabi au fost izolate câteva substanțe aparținând acestei clase. In cazul obținerii lor prin oxidare electrochimica, datorita faptului ca anionii electroliților suport sunt în general nucleofili slabi, este posibila izolarea sarurilor de fosfoniu conținând grupari alcoxi, formate la electrod. Aceste saruri au aplicații ca agenți de alchilare [236].

Sarurile cuaternare de fosfoniu ce conțin substituenți alchilaminici sunt compuși stabili, dar care pe calea chimica clasica nu se pot forma sau se formeaza în condiții drastice, timp de câteva zile.

Toate cele prezentate până acum demonstreaza importanța metodei electrochimice de sinteza a sarurilor cuaternare de fosfoniu precum și varietatea cu totul excepționala a substituenților grefați la fosfor, prin alegerea adecvata a reactanților nucleofili. Aceasta metoda prezinta avantajele unui timp relativ scurt de reacție, datorita marii reactivități a cation-radicalului trifenilfosfinei, în condiții blânde și a posibilității de izolare a produșilor sub forma unor substanțe cristaline, stabile. Folosind ca nucleofili alcoolii, amine, alchene, cicloalchene, amide, nitrili, compuși dicarbonilici, ș.a., se ofera perspective largi pentru domeniul electrosintezei compușilor organofosforici, greu de imaginat ca ar putea fi atinse prin sinteza chimica clasica.

Deși este la început, acest studiu a demonstrat ca poate deschide calea abordării electrochimice a fosfinelor.

7.3. Concluzii referitoare la oxidarea electrochimica a trifenilfosfinei

1. Studiile de electrochimie efectuate având ca substrat organic trifenilfosfina s-au axat pe oxidarea acesteia pe anod de platina în acetonitril, având diferiți electroliți suport.

Curbele de polarizare au fost trasate în prezența NaClO₄, NaBF₄ și AgNO₃. Potențialele la care începe sa se oxideze trifenilfosfina au fost 0,6 V, 0,75 V și respectiv 0,9 V față Ag/Ag⁺ 0,1N ca electrod de referință. Din aceste curbe rezulta influența speciala pe care o are AgNO₃ asupra oxidării PPh₃.

2. Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei în prezența azotatului de argint a fost studiată pentru prima dată, ea nefiind menționată în literatura de specialitate de către alți autori.

3. Studiind, prin voltametrie ciclică, influența vitezei de polarizare asupra curentului de pic, s-a demonstrat că în cazul prezenței AgNO_3 în soluție, reacția de electrod nu este un transfer simplu de electron, ci apar etape chimice sau catalitice în acest proces. În absența AgNO_3 , curentul de pic (funcția de curent) nu depinde de viteza de polarizare, reacția de electrod fiind un transfer simplu de electron.

4. Prin coulometric potențiostatică s-a determinat că în cazul oxidării PPh_3 în prezența de AgNO_3 se realizează un transfer de 0,9 electroni pentru fiecare moleculă de PPh_3 , ceea ce ne face să propunem un mecanism de reacție care implică participarea efectivă a ionului de azotat, nu doar ca simplu mediator de reacție, ci chiar ca participant efectiv la reacție. Pentru această pledoarie și analiza produsului izolat din amestecul de reacție după electroliza la potențial controlat.

5. Prima etapă a oxidării electrochimice a trifenilfosfinei o constituie generarea unui cation-radical, foarte reactiv, care se stabilizează prin reacție cu parteneri nucleofili. S-a studiat prin voltametrie, influența diferiților agenți nucleofili (toluen, naftalina, furan, n-propilamina, n-butilamina, metanol, etanol, n-propanol și n-butanol) asupra oxidării PPh_3 în acetonitril, conținând perclorat de sodiu ca electrolit suport, în fiecare caz realizându-se o creștere a curentului limită în prezența nucleofilului respectiv, dovada a stimulării reacției de electrod de către aceștia.

6. Sinteza la scară preparativă a sarurilor cuaternare de fosfoniu prin oxidarea trifenilfosfinei în prezența unor agenți nucleofili, s-a realizat într-o celulă de electroliza compartimentată, în condiții potențiostatice de electroliza, utilizând electrozi de platina (în literatura de specialitate s-au utilizat anozii din carbon), în soluție de NaClO_4 în acetonitril. Am utilizat ca adaosuri naftalina, n-propilamina, i-propilamina, etanol și n-propanol, obținând 5 perclorați de fosfoniu: perclorat de naftiltrifenilfosfoniu, perclorat de n-propilaminotrifenilfosfoniu, perclorat de i-propilaminotrifenilfosfoniu, perclorat de etoxitrifenilfosfoniu și perclorat de n-propiloxitrifenilfosfoniu, care au fost izolați și caracterizați. Metoda electrochimică de sinteză a acestor compuși prezintă avantajele unui timp relativ scurt de reacție, în condiții blânde și a posibilității de izolare a produsilor sub forma unor substanțe stabile.

METODE DE ANALIZA FOLOSITE PENTRU
IDENTIFICAREA SI CARACTERIZAREA COMPUSILOR
ORGANICI AI FOSFORULUI SINTETIZATI IN LABORATOR

8.1. Spectrometria de absorbție vibrațională (spectrometria de infraroșu)
aplicată la stabilirea structurii compușilor organici
ai fosforului sintetizați

Spectrele de absorbție infraroșu (spectre IR) sunt spectrele de vibrație ale moleculelor. Un spectru IR este curba absorbției de energie radiantă (din domeniul IR) de către moleculele probei, în funcție de lungimea de undă λ [μm] sau de frecvența radiației exprimată ca număr de undă $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}].

Aparatele moderne pentru spectrometrie IR, SPECORD M80 YENA; SPECORD 75 I.R., pe care s-au efectuat analizele, sunt spectrometre automate cu dublu fascicul. Un astfel de spectrometru este compus din următoarele părți esențiale: sursa, monocromator, cuve, receptor, amplificator și înregistrator.

În mod obișnuit, probele spectrale IR ale substanțelor lichide s-au trasat utilizând probele lichide ca atare, sub forma unor straturi, filme foarte subțiri (0,01-0,1 mm) în cuve speciale pentru filme, construite din ferestre de NaCl.

Substanțele solide, solubile sau insolubile s-au pregătit sub forma pastilelor de bromură de potasiu (1 mg probă și 200 mg KBr anhidra), compensarea realizându-se cu ajutorul unei pastile identice de KBr pură.

Un alt mod de lucru, mai simplu în faza solidă, a fost realizarea unei suspensii întinse a substanței cercetate într-o hidrocarbura parafinică (denumită nujol) și suspendarea pastei uleioase obținute între două plăci de NaCl. Spectrul

înregistrat astfel conține și benzile caracteristice ale nujolului la 1378, 1458, 2861 și 2919 cm^{-1} de care trebuie făcută abstracție în etapa de interpretare.

Maximele de absorbție IR se manifestă în spectru ca benzi și nu ca linii, deoarece orice modificare energetică vibrațională este însoțită de modificări energetice rotaționale.

Fiecare maxim spectral este asociat unei vibrații a unei anumite legături din molecula probei, dar nu orice vibrație a moleculei da naștere unui maxim de absorbție, deoarece “reguli de selecție” arată că un maxim de absorbție apare numai dacă vibrația corespunzătoare produce o modificare a distribuției de sarcină (a mărimii sau direcției momentului dipol) în molecula [211, 212].

Spectroscopia IR este un instrument important pentru identificarea compușilor organofosforici, deoarece polaritatea crescută a grupelor funcționale conținând fosfor: P=O, P-O, P-O-C, P-C (aril), P-C (alchil); P-N, P-H, P-Cl, P-Br, P-I, P=S, $\text{P}^+(\text{IV})$, permite modificări importante ale distribuției de sarcină la iradierea cu radiații IR și conduce la apariția benzilor de grup de intensitate mare, uneori foarte mare.

Tinând seama de cele afirmate mai sus, am identificat, prin frecvențele lor caracteristice, grupele funcționale conținute în produșii sintetizați [212-223, 228].

8.2. Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (^1H -RMN) aplicată la stabilirea structurii compușilor organofosforici sintetizați

Dintre toate metodele fizice, rezonanța magnetică nucleară (RMN) este aceea care oferă cea mai bogată și completă informație structurală asupra compușilor organici.

Spectrele RMN ale compușilor sintetizați au fost trasate pe un aparat de tipul JOEL-C-60HL, aflat în dotarea Institutului “Petru Poni” din Iași, probele spectrale fiind pregătite sub formă de soluție de concentrație 10-15% în solvenți ce nu conțin protoni, cum ar fi CCl_4 , CS_2 , CDCl_3 , $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, C_6D_6 , D_2O .

Semnalul de referință este cel al tetrametilsilanului [224, 225].

Rezonanța protonilor aparținând grupărilor CH direct atașate atomului de fosfor este perturbată de prezența atomului de fosfor, precum și de starea de

hibridizare a atomului de fosfor și a celor de carbon de care sunt legați protonii studiați, influențând marimea deplasării chimice.

8.3. Identificarea grupelor funcționale ale compușilor organici ai fosforului sintetizați, prin spectrometrie UV

Spectrele în ultraviolet și vizibil sunt spectre electronice ale moleculelor. Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variației unui parametru legat de absorbția energiei radiante în funcție de lungimea de unda sau de frecvență.

Aparatele moderne pentru spectrometrie UV-VIZ sunt spectrometre automate cu dublu fascicul. S-au trasat spectre pe aparate SPECORD M42 (CARL ZEISS JENA).

Spectrele UV pentru toate produsele sintetizate au fost înregistrate pentru probele aflate în soluție. Probele spectrale trebuie să fie extrem de diluate și să lucreze cu soluții de concentrație 10^{-3} - 10^{-4} moli/l. Solvenții folosiți trebuie să aibă o înaltă puritate (nu trebuie să conțină impurități absorbante în UV).

Cuvele sunt de cuarț cu grosimea stratului de solvent de 1 cm.

Spectrele au fost trasate în domeniul cuprins între 230-400 nm, în care sunt specifice doar următoarele tranziții:

- 1) $\pi \rightarrow \pi^*$, caracteristică moleculelor cu duble legături. Poziția lor este puternic afectată de conjugarea cu alți cromofori sau auxocromi.
- 2) $n \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda = 180$ - 260 nm) și $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 270$ - 370 nm), caracteristică sistemelor cu heteroatomi posedând electroni neparticipanți. Poziția benzilor corespunzând tranzițiilor $n \rightarrow \sigma^*$ este puternic influențată de electronegativitatea atomului cromofor ($:Cl-$, $:Br-$, $:I-$, etc.). Tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ sunt dependente de natura atomilor care sunt legați prin legături duble și sunt influențate în mod caracteristic de conjugarea cu alți auxocromi.

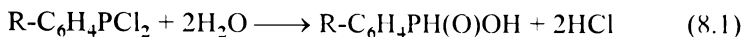
Cromoforii care absorb în ultraviolet sunt în mod normal asociați cu orbitali π extinși aparținând compușilor aromatici sau nesaturați. Nu sunt cunoscute grupări cromofore care să conțină un atom de fosfor, astfel încât aceste regiuni ale spectrului nu au valoare în identificarea grupărilor funcționale ale compușilor organofosforici.

Accastă regiune din spectru este totuși folosită extensiv pentru analiza compușilor organofosforici mai ales atunci când acești compuși conțin substituenți aromatici [226, 227].

8.4. Determinarea conținutului procentual de clor din compoziția arildiclorofosfinelor sintetizate.

Determinarea cantitativa a conținutului de clor din compoziția arildiclorofosfinelor sintetizate s-a efectuat prin titrare potențiometrică [229].

S-a determinat potențiometric clorul hidrolizabil, în urma reacțiilor cantitative de obținere a acizilor arilfosfinici, conform ecuației de reacție (8.1).



R = H, CH₃, C₂H₅, i-Pr, Cl.

Metoda de determinare cantitativa a clorului consta în cântărirea de probe de diclorofosfine, hidroliza lor cu apa în balon cotate de 25 ml și efectuarea de determinări potențiometrice pe electrozi de argint și calomel, prin titrarea clorului din volume măsurate de lichid din balonul cotate cu soluție de azotat de argint 0,1 N (F = 1).

În urma determinarilor efectuate s-a calculat conținutul procentual de clor cu formula (8.2).

$$(\%)\text{Cl} = (V \cdot 0,1 \cdot 35,5 \cdot 25) / (1000 \cdot G \cdot n) \quad (8.2)$$

unde V = volumul în ml al soluției de azotat de argint, la care s-a produs saltul de potențial,

G = masa în grame a probei de diclorofosfină cântărită,

n = numărul de ml de proba supusă analizei
(măsurată din balonul cotate de 25 ml).

8.5. Metoda Schöniger de determinare cantitativa a fosforului și clorului din compușii organofosforici sintetizați.

Metoda are la baza arderea probei analizate și absorbția compușilor de ardere într-o soluție absorbantă din care se determină apoi elementul analizat.

8.5.1. Determinarea fosforului.

Se cântăresc probe de aprox. 3-5 mg, soluția de absorbție o constituie 10 ml H_2O , iar timpul de absorbție este de aprox. 15 minute. Se clătesc bine pereții vasului de ardere cu 20 ml apă și se fierbe ușor timp de 10 minute.

Pentru titrare se utilizează o soluție de $Ce(III)$ 0,005 M, iar ca indicator Eriocrom negru T, virajul fiind marcat prin modificarea culorii din albastru în roșu.

Conținutul procentual de fosfor se calculează cu relația (8.3) [230].

$$\%P = V \cdot f \cdot 15,49 / G \quad (8.3)$$

unde V = volumul de soluție $Ce(III)$ cu factorul f , folosiți la titrare, în ml,
 G = masa probei cântărite, în mg.

8.5.2. Determinarea clorului.

Se cântăresc probe de aprox. 3-5 mg, soluția de absorbție o constituie 4 ml H_2O în care s-au adăugat 5 picături H_2O_2 30%, iar timpul de absorbție este de 5 minute. Clătirea se face cu 20 ml alcool. Se acidulează cu 0,5 ml acid azotic 0,5N.

Pentru titrare se utilizează o soluție de perclorat de mercur 0,01 N în prezența de difenilcarbazonă, la echivalența culoarea transformându-se din incolor în violet [231].

Conținutul procentual de clor se calculează cu relația (8.4).

$$\%Cl = V \cdot f \cdot 35,45 / G \quad (8.4)$$

unde V = volumul de soluție de perclorat de mercur 0,01 N, cu factorul f folosiți la titrare, în ml,
 G = masa probei cântărite, în mg.

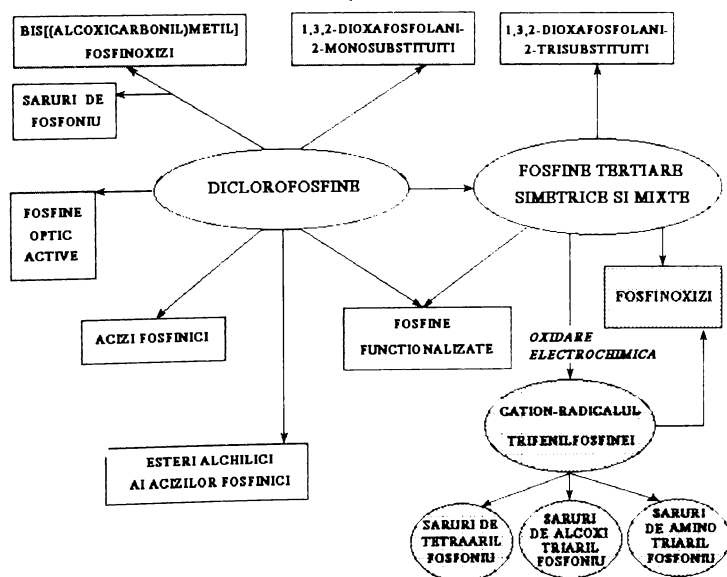
Metodele de analiză prezentate, au fost utilizate pentru identificarea și caracterizarea tuturor compușilor organofosforici sintetizați în cursul experiențelor efectuate pentru realizarea practică a acestei teze. Ele constituie justificarea afirmațiilor și concluziilor prezentei lucrări.

CONCLUZII

Lucrarea "Contribuții la chimia și aplicațiile fosfinelor" prezintă un studiu al proprietăților fosfinelor, conținând și o viziune personală asupra acestui domeniu, conform căreia diclorofosfinele și fosfinele reprezintă atât pentru sinteza organică clasică, cât și pentru electrosinteza organică, materiile prime din care se poate obține practic orice substanță din seria compușilor organofosforici, indiferent de apartenența sa la combinațiile fosforului trivalent, tetravalent sau pentavalent.

Mai mult decât atât, prin sinteza Wittig, sinteza oxo, procedee electrochimice folosind fosfine ca reactant sau mediator, se pot obține alchene, aldehide, cetone, alcooli, polimeri divers funcționalizați, dar și o gamă variată de produși cu activitate optică, importanți mai ales în industria substanțelor cu activitate biologică.

În conformitate cu cele afirmate anterior, este sugestivă schema prezentată mai jos, în care sunt ilustrate doar posibilitățile demonstrate în partea experimentală a prezentei teze, din care se desprind concluziile ce urmează.



1. Având în vedere poziția lor specială pentru chimia fosfinelor și a compușilor organofosforici, am obținut și caracterizat în laborator 5 arildiclorofosfine, prin modificarea Michaelis a reacției Friedel-Crafts:

- fenildiclorofosfina,
- p-tolildiclorofosfina,
- p-etil-fenildiclorofosfina,
- p-izopropil-fenildiclorofosfina,
- p-clor-fenildiclorofosfina,

necesare sintezelor ulterioare de fosfine terțiare, acizi fosfinici, esteri ai acizilor fosfinici, dioxafosfolani, fosfinoxizi și saruri de fosfoniu.

2. Studiind influența compoziției și a duratei reacției, cu scopul de a se obține proporții maxime din componenta arildiclorofosfinică, am stabilit un raport molar optim între reactanți, de 1/1,33/4 (compus aromatic/triclorura de aluminiu/triclorura de fosfor) și un timp de reacție de 3-4 ore, care asigură randamente cuprinse între 72-86% de compuși ai arildiclorofosfinelor, mai mari decât cele raportate în literatura.

3. Deși studiile de specialitate cuprind articole în care se prevede obținerea izomerilor o:m:p într-o distribuție 1:2,7:6,3, în cadrul sintezelor efectuate și conform analizelor prestate, am pus în evidență doar izomerii para, fapt demonstrat și prin spectroscopia IR ($\delta_{\text{CH subst. para}} = 820 \text{ cm}^{-1}$) banda caracteristică, ascuțită, care apare în toate spectrele IR ale compușilor studiați.

4. Comparând metodele de separare a diclorofosfinelor (existente în literatura) am ales ca fiind optimă, calea de obținere a precipitatului granular reprezentând complexul $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, metoda ce permite siguranța în aplicare și nedistrugerea diclorofosfinei formate, prin hidroliză.

5. Am sintetizat prin metoda Grignard și am caracterizat o diclorofosfina alifatică, terț-butildiclorofosfina, necesară obținerii fosfinelor terțiare mixte, voluminoase.

6. Difenilclorofosfina, bis(p-clor-fenil)clorofosfina și di(terț-butil)clorofosfina, 3 clorofosfine disubstituie, au fost obținute în laborator, primele două prin sinteza Friedel-Crafts, iar a 3-a prin reacție Grignard.

7. În cazul diarilclorofosfinelor obținute prin sinteza Friedel-Crafts, am pus în evidență faptul că, modificând raportul molar al reactanților și în mod semnificativ timpul de refluxare, se pot obține randamente de peste 30% ale

produșilor doriți. Astfel, marind timpul de reacție la 30-36 ore și folosind rapoarte molare ale reactanților $\text{ArH}:\text{PCl}_3:\text{AlCl}_3$ de 1,25:2,5:1, deci, marind considerabil cantitatea de compus aromatic introdusa în reacție, se rezolva scopul propus, acela ca prin aceeași metoda de reacție, să se obțină și diarilclorofosfine, în cantități suficiente.

8. Faptul ca un exces de compus aromatic favorizeaza obținerea diarilclorofosfinelor, conduce și la concluzia ca etapa a doua a reacției Friedel-Crafts este o continuare a primei substituții și nu o reacție de disproporționare, cum s-a crezut anterior ($2\text{ArPCl}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{PCl} + \text{PCl}_3$).

9. Cu o singura excepție, *t*-butildiclorofosfina (care este un produs solid), cloro- și diclorofosfinele sintetizate sunt lichide incolore sau colorate în galben, cu miros neplăcut, caracteristic de fosfina, extrem de toxice pentru sistemul nervos central. Precauții extreme se impun atât privitoare la inhalarea, cât și la contactul cu epiderma al acestor compuși. Datorita instabilității materiilor prime și a produșilor de reacție, este absolut necesar ca sintezele Friedel-Crafts și Grignard să se efectueze în mediu inert (N_2) și în condiții anhidre, ceea ce asigură obținerea unor randamente bune.

10. Prima cale de valorificare experimentală a diclorofosfinelor sintetizate în laborator o constituie obținerea acizilor fosfinici și a esterilor acizilor fosfinici, demonstrând importanța lor ca intermediari în sinteza compușilor organici ai fosforului tetravalent. Prin hidroliza cantitativă a diclorofosfinelor, am sintetizat și caracterizat 6 acizi fosfinici.

11. Datorita faptului ca acizii fosfinici sunt acizi slabi, solubili în apă, am determinat constantele lor de aciditate prin metoda conductometrică. Pentru o serie de acizi arilfosfinici divers substituți cu substituenți atragatori și respingatori de electroni, în poziția para a nucleului benzenic, am obținut valori ale pK_a cuprinse între 1,12 și 2,39.

12. Verificând aplicabilitatea ecuației Hammett la acizii arilfosfinici para substituți, am obținut o corelare liniară descrisă de funcția $y = 0,934x - 0,026$. Valoarea constantei de reacție ρ fiind pozitivă, înseamnă ca reacția este accelerată de către substituenții atragatori de electroni (CN, COOH, Cl) și încetinită de substituții donori de electroni (Et, Me, NH_2). Efectele electronice ale substituenților transmise grupării acide a acizilor fosfinici sunt cam de aceeași importanță cu cele din seria acizilor benzoici substituți.

13. Am obținut 16 esteri alchilici ai acizilor fosfinici prin reacția directă dintre diclorofosfine și alcooli obținându-se 5 esteri noi: esterul 3-clorpropilic al acidului fenilfosfinic, esterul n-hexilic al acidului p-til-fenilfosfinic, esterul metilic al acidului p-clor-fenilfosfinic, esterul 3-clorpropilic al acidului p-clorfenilfosfinic și esterul 2-cloretic al acidului terțbutilfosfinic, izolați prin distilare sub vid și caracterizați prin spectrometrie IR, RMN și determinarea conținutului de fosfor.

14. La acizii fosfinici și esterii alchilici ai acizilor fosfinici am studiat prin spectroscopie IR, posibilitatea existenței echilibrului tautomeric între forma tricovalentă și cea tetracovalentă, stabilind faptul ca esterii și acizii fosfinici există în forma tetracovalentă stabilă, afirmație întărită de absența din spectrul esterilor a benzii de vibrație POH și de existența benzilor corespunzătoare vibrațiilor P-H la 2400 cm^{-1} și P=O la 1250 cm^{-1} , atât în spectrul acizilor cât și al esterilor.

15. Doua fosfine simetrice (trifenilfosfina și tri(n-butil)fosfina) și patru fosfine mixte (1-butil-difenilfosfina, di(n-butil)(p-izopropil-fenil)fosfina, (p-til-fenil)difenilfosfina și difenil(p-izopropil-fenil)fosfina) au fost sintetizate cu rezultate bune, prin reacția dintre diclorofosfinele sintetizate în laborator (cap.2) și doi compuși organolitici (fenilitiu și n-butilitiu).

16. Am pus în evidență o corelare între mărimea randamentului de reacție și existența unui exces moderat de compus organolitic și lucrând la rapoarte molare de 2-3/1 compus organolitic/diclorofosfina, am obținut mărirea randamentelor la peste 65%.

17. Prin reacția amintită mai sus, am obținut în laborator 3 fosfine noi, care au fost izolate și caracterizate prin analiza IR, RMN și conținut de fosfor. Cele 3 fosfine nou obținute sunt: di(n-butil)(p-izopropil-fenil)fosfina cu p.f. $181-182^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$, (p-til-fenil)(difenil)fosfina cu p.t. $71-72^{\circ}\text{C}$ și difenil(p-izopropil-fenil)fosfina cu p.t. $74-76^{\circ}\text{C}$.

18. Reacțiile dintre compușii organolitici și diclorofosfine se conduc în mediu anhidru sub atmosfera de azot, necesitând și precauții speciale legate de înalta lor toxicitate. Cea mai puțin toxică dintre fosfinele sintetizate este de câteva ori mai toxică decât insecticidul *Parathion*. Ele produc otrăviri ale celulelor ganglionare și ale sistemului nervos central.

19. Avantajul acestei metode față de metoda Grignard este conducerea reacției la temperaturi mai uzuale ($-15 \div +15^{\circ}\text{C}$) față de $-78 \div -90^{\circ}\text{C}$ și obținerea de randamente mai mari.

20. Pe o cale nouă, am sintetizat 2-N,N-dimetilaminofenil-bis(dietil-amino)fosfina, prin reacția dintre 2-bromo-N,N-dimetilanilina, butillitium și bis(dietilamino)clorofosfina, cu randament satisfăcător (64%), ca având o importanță specială ca ligand în complecși metalici de tipul $(\text{L})\text{MCl}_2$, unde $\text{M} = \text{Pd}$ sau Pt , atomul de azot din poziția *orto* având și el capacitate de coordonare.

21. Reacția directă dintre p-etil-fenildiclorofosfina și respectiv tolildiclorofosfina și compușii naturali optic activi: (-)-mentol și (-)-2-metilpiperidina, în prezența unei amine, a condus la obținerea a două alcoxifosfine și o aminofosfina, cu activitate optică.

22. (-)-Dimentoxi-p-etil-fenilfosfina, (-)-bis(2-metil-1-piperidil)-p-etil-fenilfosfina și (-)-dimentoxitolilfosfina constituie substanțe noi, sintetizate și caracterizate pentru prima dată. Fosfinele sintetizate prezintă activitate optică, dovedită prin determinarea unghiului de rotație.

23. Metoda de sinteză aplicată pentru obținerea celor trei fosfine optic active este nouă, brevetată și demonstrează o dată în plus importanța diclorofosfinelor ca intermediari pentru întreaga gamă de compuși ai fosforului.

24. Fosfinele solubile în apă sunt extrem de utile pentru sinteza de catalizatori metal-carbonilici solubili în apă, motiv pentru care am obținut două fosfine funcționalizate:

- un compus nou, di(p-hidroxi-feniloxi)fenilfosfina, sintetizată pe calea directă prin reacția dintre hidrochinona și fenildiclorofosfina și
- o fosfina care, datorită funcționalizării, a devenit solubilă în apă, trifenilfosfina m-monosulfonată, obținută prin sulfonarea trifenilfosfinei. Trifenilfosfina m-monosulfonată este extrem de utilă și pentru obținerea de săruri de cetofosfonii solubile și ilide solubile în apă.

25. Aceste două fosfine sintetizate au fost caracterizate prin analiza conținutului de fosfor și prin analiza IR, punându-se în evidență substituția *para* la 820 cm^{-1} pentru gruparea OH și substituția *meta* pentru SO_3H la 690 și 785 cm^{-1} .

26. Am obținut 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolani prin reacția dintre diclorofosfinele alifatiche și aromatice (obținute în laborator prin sinteza Friedel-Crafts sau metoda Grignard) și dioli vicinali.

27. Optimizând rapoartele molare dintre reactanți (diclorofosfina : diol : baza) a crescut selectivitatea pentru obținerea de 1,3,2- λ^3 -dioxafosfolani. Raportul molar optim găsit a fost 1:1: 2,3 (diclorofosfina : diol : baza).

28. Am constatat ca la același raport molar dintre baza și componenta diolica, tendința de formare a 1,3,2-dioxafosfolanilor 2-substituiți crește în ordinea substituiri la atomul de fosfor cu metil<etil<ciclohexil<fenil<tolil<t-butil și scade tendința de formare a spirocompușilor, în stricta concordanță cu creșterea volumului substituenților, deci cu împiedicarea sterica indusa.

29. Un raport molar fosfina:diol:baza = 1:1:1, conduce la obținerea unei cu totul alte clase de compuși, esterii acidului clorfosfonos. Astfel, prin reacția dintre MePCl_2 și 2,3-butandiol în prezența de piridina, se obține λ^5 -2,4,5-trimetil-2-cloro-2-oxi-(2-metil-3-hidroxi-)propil-1,3,2-dioxafosfolanul, cu randament de 60%.

30. Am sintetizat și caracterizat 6 produși din aceasta clasa, dintre care, 2-tolil-4,5-di(ctoxicarbonil)-1,3,2-dioxafosfolanul și 2-tolil-4,5-dimetil-1.3.2-dioxa-fosfolanul au fost obținuți și caracterizați pentru prima data.

31. Printr-o metoda noua, constând în reacția directă a dibromotrifenilfosforanilor cu diverși dioli vicinali, am sintetizat în laborator 5 compuși din clasa 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor, optimizând parametrii de lucru, constatând ca la rapoarte molare Ph_3PBr_2 /dioli cuprinse între 1,1-1,6 și la temperaturi cuprinse între -10 și 0°C se obțin randamente bune (66-91%) de produs dorit.

32. Timpul de reacție variaza foarte mult, de la 3 ore până la o săptămâna, în stricta concordanță cu reactivitatea diolilor folosiți. Diolii vicinali primari și secundari sunt mult mai reactivi decât difenolii sau decât diolii ce conțin grupe atragatoare de electroni, cum este esterul etilic al acidului tartric. Important este ca indiferent de tipul de diol de la care se pornește, aceasta reacție constituie o posibilitate de obținere a dioxafosfolanilor.

33. Producții 2,2,2-trifenil-4-etil-1,3,2-dioxafosfolanul și 2,2,2-trifenil-4,5-fenilen(7-metil)-1,3,2-dioxafosfolanul, reprezintă compuși noi, fiind obținuți și caracterizați pentru prima dată.

Studiul acestei clase de compuși a 1,3,2- λ^5 -dioxafosfolanilor pune în evidență posibilități noi de utilizare a trifenilfosfinei (de asemenea obținută în laborator) în sinteza organică a compușilor ciclici și aciclici ai fosforului pentavalent.

34. Am sintetizat 7 bis[(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizi, 2 [(alcoxicarbonil)metil]fosfinoxizi și două saruri cuaternare de fosfoniu prin extinderea unui procedeu de tip Reformatsky, reprezentând reacția dintre o diclorofosfină și bromoacetatul de alchil, în prezența pulberii de zinc, înlăturându-se inconvenientele metodelor anterioare de preparare, ce folosesc derivați ai staniului.

35. Prin aceeași metodă de sinteză, cu randamente bune, am obținut și caracterizat 4 produși noi:

- bis[(etoxicarbonil)metil]tolilfosfinoxidul,
- bis[(metoxicarbonil)metil]etilfosfinoxidul,
- bis[(metoxicarbonil)metil]t-butilfosfinoxidul și
- [(metoxicarbonil)metil]bis(tolil)fosfinoxidul.

36. Oxidarea complexului zinc-fosfină s-a realizat *in situ*, prin adăugarea unei soluții alcoolice de apă oxigenată, fosfinele fiind protejate astfel de reacția secundară de cuaternizare, posibilă în prezența derivatului bromurat, aflat în exces.

37. Studiile de electrochimie efectuate, având ca substrat organic trifenilfosfină, s-au axat pe oxidarea acesteia pe anod de platina, în acetonitril, având diferiți electroliți suport.

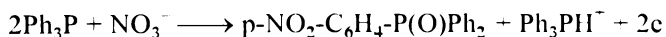
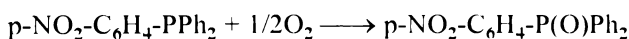
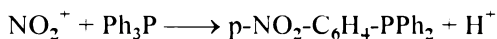
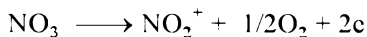
Curbele de polarizare au fost trasate în prezența NaClO_4 , NaBF_4 și AgNO_3 . Potențialele la care începe să se oxideze trifenilfosfină au fost 0.6 V, 0.75 V și respectiv 0.9 V față de Ag/Ag^+ ca electrod de referință. Din aceste curbe rezultă influența specială pe care o are AgNO_3 asupra oxidării PPh_3 .

38. Oxidarea electrochimică a trifenilfosfinei în prezența azotatului de argint a fost studiată pentru prima dată, ea nefiind menționată în literatura de specialitate de către alți autori.

39. Studiind, prin voltametrie ciclica, influența vitezei de polarizare asupra curentului de pic, s-a demonstrat ca în cazul prezenței AgNO_3 în soluție, reacția de electrod nu este un transfer simplu de electron ci apar etape chimice sau catalitice în acest proces. In absența AgNO_3 , curentul de pic (funcția de curent) nu depinde de viteza de polarizare, reacția de electrod fiind un transfer simplu de electron.

40. Prin coulometric potențiostatica s-a determinat ca în cazul oxidării PPh_3 în prezența de AgNO_3 se realizeaza un transfer de 0,9 electroni pentru fiecare molecula de PPh_3 , ceea ce ne face sa propunem un mecanism de reacție, care implica participarea efectiva a ionului de azotat, nu doar ca simplu mediator de reacție, ci chiar ca participant efectiv la reacție.

41. Mecanism original propus, pentru care pledeaza și analiza produșilor izolați din amestecul de reacție, dupa electroliza la potențial controlat, este urmatorul:



42. Prima etapa a oxidării electrochimice a trifenilfosfinei o constituie generarea unui cation-radical, foarte reactiv, care se poate stabiliza prin reacție cu parteneri cu efect nucleofil oricât de slab. S-a studiat prin voltametrie, influența diferiților agenți nucleofili (toluen, naftalina, furan, n-propilamina, n-butilamina, metanol, etanol, n-propanol și n-butanol) asupra oxidării PPh_3 în acetonitril conținând perclorat de sodiu ca electrolit suport, în fiecare caz realizându-se o creștere a curentului limita în prezența nucleofilului respectiv, dovada a stimulării reacției de electrod de catre aceștia.

43. Sinteza la scara preparativa a sarurilor cuaternare de fosfoniu, prin oxidarea trifenilfosfinei în prezența unor agenți nucleofili, s-a realizat într-o celula de electroliza compartimentata, în condiții potențiostatice de electroliza, utilizând electrozi de platina în soluție de NaClO_4 în acetonitril. S-au utilizat ca adaosuri naftalina, n-propilamina, i-propilamina, etanol și n-propanol, obținând 5 perclorați de fosfoniu: perclorat de nafiltrifenilfosfoniu, perclorat de n-propilamino-

trifenilfosfoniu, perclorat de i-propilaminotriphenilfosfoniu, perclorat de etoxitriphenilfosfoniu și perclorat de n-propiloxitriphenilfosfoniu, care au fost izolați și caracterizați. Randamentele de reacție s-au situat între 36-42%, iar randamentele de curent între 40-48%.

44. Sarurile de fosfoniu conținând grupari alcoxi sunt de obicei instabile și nu pot fi izolate cu ușurința. În cazul obținerii lor prin oxidare electrochimică, datorită faptului că anionii electroliților suport sunt în general nucleofili slabi, este posibilă izolarea sarurilor de fosfoniu conținând grupari alcoxi, formate la electrod. Sarurile cuaternare de fosfoniu ce conțin substituenți alchilaminici sunt compuși stabili, dar care pe calea chimică clasică nu se pot forma, sau se formează în condiții drastice, în timp de câteva zile. Metoda electrochimică de sinteză a acestor compuși prezintă avantajele unui timp relativ scurt de reacție, în condiții blânde și a posibilității de izolare a produșilor sub forma unor substanțe stabile.

45. Metodele de analiză prezentate, IR, RMN, UV, determinarea conținutului procentual de fosfor și clor prin metoda Schöniger și a conținutului de clor prin titrare potențiometrică au oferit datele necesare pentru certificarea compoziției și structurii substanțelor sintetizate. Ele constituie justificarea afirmațiilor și concluziilor prezentei lucrări.

Interesul în chimia clasică și modernă a compușilor organofosforici este într-o creștere continuă în mari și prestigioase laboratoare din lume. Electrochimia compușilor organofosforici constituie un domeniu interdisciplinar, aflat încă la început, dar care s-a dezvoltat și s-a diversificat rapid în ultimii ani. Datorită posibilităților speciale de sinteză și a avantajelor deosebite pe care le oferă pentru dezvoltarea chimiei fosfinelor, considerăm că orientarea cercetărilor spre acest domeniu oferă imense și reale resurse, atât pentru cercetarea fundamentală cât și pentru cea aplicată.

Prezenta lucrare a încercat să evidențieze faptul că pornind de la diclorofosfine sau fosfine, se poate obține practic orice combinație organofosforică, atât prin aplicarea metodelor sintezei organice clasice cât și prin abordarea electrochimică, modernă.

BIBLIOGRAFIE

1. K.RENGAN, R.ENGEL, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1084(1990).
2. H.E. RAMSDEN, Patent SUA, 2.912.465(1959); C.A., 54, 2170g(1960).
3. H.E. RAMSDEN, Patent SUA, 2.913.498(1959); C.A., 54, 3315c(1960).
4. H.E.RAMSDEN, A.E.BALINT, R.W.WHITFORD, J.J.WALBURN, R.CSERR, *J.Chem.Soc.*, 1202(1957).
5. D.SEYFERTH, "Progress in Inorganic Chemistry", vol.III, Interscience, New York - London, 1962, p.129.
6. R.RABINOVITZ, R.MARCUS, *J.Org.Chem.*, 26, 4157(1961).
7. K.D.BERLIN, G.B.BUTLER, *J.Org.Chem.*, 26, 2536(1961).
8. H.D.KAESZ, F.G.A.STONC, *J.Org.Chem.*, 24, 635(1959).
9. L.MAIER, "Progress in Inorganic Chemistry", vol.V, Interscience, New York - London, 1963, p.87.
10. H.GILMAN, H.A.McNINCH, *J.Org.Chem.*, 3723(1961),
11. J.L.WILLANS, *Chem.Ind.(London)*, 235(1957).
12. M.TANAKA, Patent Japonia 1277(1953); C.A. 48, 2097h(1954).
13. R.K.ROBINS, B.E.CRISTENSEN, *J.Org.Chem.* 16,324(1951).
14. I.S.PROTOPOPOV, M.Ya.KRAFT, *Mcd. Prom. SSSR*, 13, 5(1959)
15. A.B.BURG, W.MAHLER, A.J.BILBO, C.P.HABER. *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 247(1957).
16. L.V.KAABAC, S.L.VARSHAVSKII, M.I.KABACHNIK, Patent URSS, 347333(1972).
17. M.M.RAUHUT, A.M.SEMSEL, *J.Org.Chem.*, 2, 473(1963).
18. G.WUNSH, K.WINTERSBERGER, Patent Germania, 1247310(1967).
19. O.Yu.OKHLOBYSTIN, L.I.ZAKHARKIN, *Izvest.Akad.Nauk. SSSR*, 106(1958).
20. L.MAIER, *J.Inorg.&Nucl.Chem.*, 24, 1073(1962).
21. K.ISSLEIB, *Zeitschrift für Chemie*, 10, 380(1984).

22. A.WALD, J.K.RUFF, "Inorganic Syntheses", vol.14, McGraw Hill Book Co., New York, 1973.
23. K.ISSLEIB, I.K.RECH, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 47, 385(1971).
24. D.PURDELA, R.VALCEANU, "Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui", Ed. Academiei, București, 1965, p.93.
25. L.HORNER, H.P.HOFFMANN, P.BECK, *Ber.*, 91, 1583(1958).
26. K.ISSLEIB, G.GRAMS, *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 58, 299(1959).
27. F.G.MANN, I.T.MILLER, H.R.WATSON, *J.Chem.Soc.*, 2516(1958).
28. L.HORNER, H.WINKLER, A.RAPP, A.MENTRUP, H.HOFFMANN, P.BECK, *Tetrahedron Letters*, 161(1961).
29. K.ISSLEIB, E.PRIEDE, *Ber.*, 92, 3183(1959).
30. W.J.BAILEY, S.A.BUCKLER, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 3567(1957).
31. L.HORNER, P.BECK, H.HOFFMANN, *Ber.*, 92, 2088(1959).
32. J.R.VAN WAZER, "Phosphorus and Its Compounds", Interscience, New York, 1961, p.1278.
33. G.ELSNER, G.HEYNER, H.W.STEFAN, *Patent Germania* 1561874(1978).
34. W.A.HENDERSON, C.A.STRULI, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 5791(1960)
35. L.S.BARTELL, *J.Chem.Phys.*, 32, 832(1960).
36. G.M.KOSOLAPOFF, L.MAIER, "Organic Phosphorus Compounds", vol.1, Wiley-Interscience, New York, 1972.
37. W.A.HENDERSON, S.A.BUKLER, *J.Am.Chem.Soc.*, 82,5794(1960).
38. V.N.LISTVAN, *Zh.Obsh.Chim.*, 53(8),1925(1983).
39. H.SCHMIDTBAUER, R.HERS, J.RIEDE, *Angew.Chem.*, 96(3), 237(1984).
40. G.V.ROMANOV, A.A.LAPIN, A.N.PUDOVIK, *Izv.Acad.Nauk.*, 3, 719(1984).
41. A.CHIRIAC, D.CIUBOTARU, Z.SIMON, "Relații cantitative structura chimica activitate biologica (QSAR)", Ed.Mrton, Timișoara, 1996, p.53.
42. Yu.M.KARGIN, E.V.NIKITIN, O.V.PARAKIN, G.V.ROMANOV, A.N.PUDOVIK, *Phosphorus and Sulfur*, 8, 55(1980).
43. V.M.SHOSTAKOVSKI, A.U.MUSAED, Brevet URSS, SU 1,271,862(1986).
44. O.HIDENOBU, N.SHIRO, *Chem.Pharm.Bull.*, 28(3), 910(1980).
45. O.HIDENOBU, T.TOSHIKATU, *Tetrahedron Lett.*, 26(18), 2199(1985).
46. A.J.SPEZIALE, R.C.FREEMAN, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 903(1960).
47. K.A.JANSEN, P.H.NIELSEN, *Acta.Chem.Scand.*, 17, 1875(1963).
48. A.MICHAELIS, *Ann.Chem.*, 315, 43(1901).
49. A.MICHAELIS, H.SODEN, *Chem.Ber.*, 17, 921(1884).
50. F.A.COTTON, "Progress in Organic Chemistry", vol.5, Intersc.Publ., New York, 1963.
51. D.J.PETERSON, *J.Organomet.Chem.*, 8, 199(1967).

52. L.HORNER, W.D.BALZER, D.J.PETERSON, *Tetrahedron Lett.*, 3315(1966).
53. K.ISSLEIB, D.W.MULLER, *Chem.Ber.*, 3175(1959).
54. R.A.BALDWIN, M.T.CHENG, *J.Chem.Soc.*, 32, 1572(1967).
55. A.M.AGUIAR, D.DAIGLE, *J.Org.Chem.*, 10, 3527(1965).
56. HOUBEN-WEYL, "Methoden der organischen Chemie", vol. 12/1, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
57. K.D.BERLIN, G.B.BUTLER, *J.Org.Chem.*, 26(7), 2537(1961).
58. R.RABINOWITZ, R.MARCUS, *J.Org.Chem.*, 26, 4157(1961).
59. A.YAMAMOTO, S.CHITAZUME, S.IKEDA, *Chem.Commun.*, 79(1967).
60. K.ISSLEIB, H.O.FROLICH, *Chem.Ber.*, 95, 375(1962).
61. L.MAIER, *Helv.Chim.Acta*, 47, 3137(1964).
62. Brevet Japonia 58,131,994(1983).
63. Brevet Germania 3,235,030(1984).
64. G.V.ROMANOV, V.N.NAZMUTDINOVA, A.N.PUDOVIK, *Izv.Akad.Nauk.*, 11, 2654(1983).
65. W.REPPE, W.SCHWECKENDIEK, *Ann.*, 104, 560(1948).
66. S.WOO, G.HILL, *J.Mol.Catal.*, 24, 165(1984).
67. Brevet Japonia, JP 8,048,646(1980); *C.A.*, 93, 204061a(1980).
68. P.BRADAMANTE, P.PINO, A.STEPANI, G.ZACHINETTI, *J.Organomet.Chem.*, C47, 251(1983).
69. C.U.PITTMAN, W.D.HONNIK, *J.Org.Chem.*, 45, 2132(1980).
70. E.M.DAVIS, J.SCHNITZER, *J.Mol.Catal.*, 39, 243(1987).
71. T.SAKAKURA, T.KOBAYASHI, *J.Organomet.Chem.*, 267, 171(1984).
72. G.WITTIG, *Pure App.Chem.*, 9, 255(1964).
73. G.WITTIG, H.GEISSLER, *Ann.*, 580, 44(1953).
74. A.MICHAELIS, H.KOHLER, *Ber.*, 32, 1566(1899).
75. F.RAMIREZ, *J.Org.Chem.*, 22,41(1957).
76. H.J.BESTMANN, H.ARNASON, *Chem.Ber.*, 95, 1513(1962).
77. S.TRIPETT, B.J.WALKER, *Chem.Ind.*, 202(1960).
78. S.TRIPETT, B.J.WALKER, *J.Chem.Soc.*, 3874(1959).
79. L.HORNER, I.OEDINGER, *Chem.Ber.*, 91, 437(1958).
80. F.RAMIREZ, J.B.LEVY, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 67(1957).
81. N.I.AMMON, G.L.VHELER, P.H.WATTS, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 6168(1973).
82. A.W.JOHNSON, *J.Org.Chem.*, 24, 282(1959).
83. G.BECKER, V.BECKER, R.KNEBL, H.SCHMIDT, U.HILDENBRAND, M.WESTERHAUSEN, *Phosphorus and Sulfur*, 30, 349(1987).
84. G.WITTIG, H.EGERS, P.DUFFNER, *Ann.Chem.*, 619, 10(1958).
85. G.WITTIG, Brevet Germania, 954,247(BASF); *C.A.*, 53, 2279c(1959).
86. Brevet SUA 2,912,467; *C.A.*, 54, 2254c(1960).

87. M.DELLMAS, Y.LcBIGOT, *Synth. Commun.*, 11(2), 125(1981).
88. H.SCHMIDTBAUER, A.SCHIER, D.HENGEBAUER, *Chem.Ber.*, 116(6), 2173(1983).
89. D.SEYFERTH, J.K.HEEREN, W.B.HUGES, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 1764(1962).
90. G.WITTIG, M.SCHLOSSER, *Chem.Ber.*, 94, 1373(1961).
91. A.N.PUDOVIK, "Chemistry of Organophosphorus Compounds", Mir Publ., Moskow, 1989.
92. R.APPEL, M.VELTMANN, *Tetrahedron Lett.*, 399(1977).
93. V.SHUBA, N.N.KANSAL, M.M.BOCADIA, *Indian J.Chem.*, 19B(4), 318(1980).
94. F.RAMIREZ, *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 5614(1956).
95. V.Ya.SEMENII, V.A.STEPANOV, N.V.IGNATIEV, N.V.FURIN, *Zh.Obshch.Kim.*, 55(12), 2716(1985).
96. E.V.NIKITIN, O.V.PARAKIN, *Izv.Akad.Nauk.*, 7, 1686(1986).
97. F.RAMIREZ, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 3539(1961).
98. A.SPINELLA, T.FORTUNATI, A.SORIENTE, *Synlett.*, 1, 93(1997).
99. A.MAERCKER, "Organic Reactions", vol.14, John Willey, New York, 1965
100. L.DOUXIA, W.DEXIAN, *Tetrahedron*, 42(15), 4161(1986).
101. G.WITTIG, *Chem.Ber.*, 94, 676(1961).
102. E.VEDEJS, P.I.FOCHS, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 16(1971).
103. B.E.MARIANOFF, B.A.REITZ, B.A.UHL, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2477(1983).
104. R.LIU, M.SCHLOSSER, *Synlett*, 12, 1195(1996).
105. R.LIU, M.SCHLOSSER, *Synlett*, 12, 1197(1996).
106. Y.LcBIGOT, M.DELMAS, A.GASET, *Tetrahedron*, 42(1), 339(1986).
107. M.WADA, A.TSUBOI, *J.Chem.Soc.*, 1, 151(1987).
108. M.M.BAIZER, "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1973.
109. N.L.WEINBERG, "Technique of Electroorganic Synthesis", Wiley Interse. Publ., New York, 1975.
110. C.K.MANES, K.K.BARNES, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
111. T.SHONO, "Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis", Springer Verlag, New York, 1984.
112. E.FĂGĂDAR-COSMA, G. FĂGĂDAR-COSMA, I.TARANU, *Analele Univ. Th. Oradea*, fasc. chimie, 115(1995).
113. H.OHMORI, S.NAKAI, M.MASUI, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.I.*, 1333(1978).
114. K.S.V.SANTHANAM, A.J.BARD, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 1118(1986).
115. S.TORII, H.TANAKA, N.SAYO, *J.Org.Chem.*, 44, 2938(1979).

116. K.S.V.SANTHANAM,A.J.BARD, *J.Electroanal.Chem.*, 25, App.6(1970).
117. L.HORNER,M.JORDAN, *Phosphorus and Sulfur*, 8, 209(1980).
118. L.HORNER, K.DICKERHOF, K.MATHIAS, *Phosphorus and Sulfur*, 10, 349(1981).
119. W.B.GARA, B.P.ROBERTS, *J.C.S.Chem.Communic*, 23, 949(1975).
120. M.CULEASI, G.GROUCHI,P.TORDO,*Phosphorus and Sulfur*, 30, 511(1987).
121. G.K.ANDERSON, *Synlett*, 7, 681(1995).
122. H.OHMORI, S.NAKAI, M.SEKIGUCHI, M.MASUI, *Chem.Pharm.Bull.* 28(3), 910(1980).
123. Yu.M.KARGHIN,E.V.NIKITIN.O.V.PARACHIN, *Izvestia Akad.Nauk*, 4, 939(1980).
124. D.DOBOS, "Electrochemical Data", Elsevier Sc.Publ.Co., New York, 1975. p.259.
125. H.OHMORI, K. SAKAI, M.MASUI, *Chem.Pharm.Bull* , 33, 373(1985).
126. M.MASUI, Y.MIZUKI, H.OHMORI, *J.Chem.Soc.* 843(1984).
127. H.OHMORI, H.MAEDA, M.MASUI, *Chem.Pharm.Bull.* , 36, 613(1988).
128. H.OHMORI, H.MAEDA, M.MASUI, *Tetrahedron* , 47, 767(1991).
129. H.MAEDA, T.MAKI, H.OHMORI, *Tetrahedron Lett.*, 33(10). 1347(1992).
130. L.HORNER, H.FUCHS, *Tetrahedron Lett.*, 203(1962).
131. L.HORNER, J.HAUFE, *Chem.Ber.*, 101, 2903(1968).
132. M.CAPDEVILA, P.G.DUARTE, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 143(1990).
133. J.H.SAVEANT,S.K.BINK, *Electrochim.Acta.* 20(1), 21(1975).
134. L.HORNER, A.MENTRUP, *Ann.*, 646, 65(1961).
135. L.HORNER, J.HAUFE, *J.Electroanal.Chem.*, 20, 245(1969).
136. J.M.SAVEANT, S.K.BINK, *J.Org.Chem.*, 42(7), 1242(1977).
137. R.E.DESSY, T.CHIVERS, W.KITCHING, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 467(1966).
138. K.S.V.SANTHANAM, A.J.BARD, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 1118(1968).
139. A.V.IL'YASOV, Yu.M.KARGUR, Ya.A.LEVIN, B.V.MELNIKOV, V.S.GALEEV, *Izv.Akad.Nauk.SSSR. Ser.Khim.* 2841(1968).
140. D.CHAPMAN, S.GLARUM, A.MASSEY, *J.Chem.Soc.*, 3140(1963).
141. A.D.BRITT, E.T.KAISER, *J.Phys.Chem.*, 88, 27(1978).
142. S.WAWZONEK, H.WAGENKNECHT, "Polarography - 1964", Macmillan. London, 1966, p.1035.
143. K.S.V.SANTHANAM, "Electrochemistry of organophosphorus". p.112.
144. T.J.DuPONT, J.L.MILLS, *Inorg. Chem.*, 12(10), 2487(1973).
145. G.M.KOSOLAPOFF, "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. IV, Interscience New York - 1965, p.212.
146. W.T.DYE, *J.Am.Chem.Soc.*, 70,2595(1948).
147. B.BUCHNER, L.B.LOCKHART, *J.Am.Chem.Soc.*, 755(1951).

148. R.A.BALDROIN, K.S.SUNTHEMAN, R.M.WASHBURN, *J.Org.Chem.*, 3547(1961).
149. L.D.QUIN, J.STEVENSON HUMPHREY, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 4124(1961).
150. E.FĂGĂDAR-COSMA, Simp. național “Valori științifice și tehnice actuale și de perspectivă”, Roman, 23-25 iulie 1986.
151. R.VALCEANU, E.FĂGĂDAR-COSMA, N.VALCEANU, Al III-lea Congres Național de Chimie, București, 6-9 sept. 1988.
152. L.HENER, M.SELL, R.SCHMUTZLER, *Polyhedron*, 6(6), 1295(1987).
153. M.FIELD, O.STELZER, R.SCHMUTZLER, “Inorganic Syntheses”, vol. XIV, McGraw Hill, New York (1973), p.5.
154. A.W.FRANCK, *J.Org.Chem.*, 26, 850(1961).
155. H.H.JAFFE, L.D.FREEDMAN, *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 2209(1953).
156. L.P.HAMMETT, “Physical Organic Chemistry”, Second Ed., McGraw Hill-Toronto, 1970, p.356.
157. M.K.BLIZNYK, Z.M.KWASHHA, *Zh.Obsch.Khim*, 37, 884(1967).
158. A.M.PUDOVIK, D.H.IARUMKAVETOVA, *Izv.Akad.Nauk*, 5, 902(1952).
159. O.NAVTAKE, I.TAKASHI, Patent Japonia, 7571652(1963); *C.A.*, 83, 194316q(1975).
160. M.HIDEO, M.FETNORO, Patent Japonia, 7503453(1975); *C.A.*, 82, 157677s(1975).
161. M.MASAO, O.KONJE, Patent Japonia, 7442794(1974); *C.A.*, 82, 44878q(1975).
162. R.VALCEANU, E.FĂGĂDAR-COSMA, Brevet România 97493(1989).
163. A.COTTON, “Progress in Inorganic Chemistry”, Interscience Publishers, New York, vol.5(1963), p.87.
164. A.M.MANOTTI, F.UGOZZOLI, F.ASARO, G.PELLIZER, *Inorg. Chim. Acta*, 192,271(1992).
165. C.SCRETTAS, A.F.ISBELL, *J.Org.Chem.*, 7, 2573(1962).
166. M.WELL, R.SCHMUTZLER, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 72, 171(1992).
167. L.HENER, M.SELL, R.SCHMUTZLER, *Polyhedron*, 6, 1295(1987).
168. H.GILMAN, *J.Am.Chem.Soc.*, 71, 1499(1949).
169. M.VISINKIN, G.BOMBIERI, L.VOLPONI, C.PANATTONI, R.J.CLARK, *J.Mol.Catal.*, 24,277(1984).
170. E.M.MILLER, B.L.SHAW, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 480(1974).
171. W.E.McEWEN, B.D.BEAVER, *Phosphorus and Sulfur*, 24, 259(1985).
172. H.SAUER, “Darstellung und Reactionen von orto-substituierten Phenylphosphinen”, Braunschweig, 1980, p.85.

173. G.WESTMAN, O.WENNERSTROM, I.RASTON, *Tetrahedron*, **49**(2), 483(1993).
174. E.DELGADO, E.HERNANDEZ, *Polyhedron*, **11**(24), 3135(1992).
175. M.ONISHI, K.HIRAKI, *Inorg.Chim.Acta*, **202**, 27(1992).
176. J.OMELANCJUK, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1718(1992).
177. M.L.KURTZWEIL, D.LOO, P.BEAK, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**(2), 423(1993).
178. C.LARPENT, G.MEIGNAU, J.PRIOL, H.PATIN, C.R.Acad.Sci.Paris, **310**, 493(1990).
179. E.FĂGĂDAR-COSMA, N.VALCEANU, R.VALCEANU, Simpozion național "Cercetari și aspecte aplicative în domeniul chimiei compușilor fosforului și fluorului", Timișoara, 1-3 oct. 1985.
180. R.BRESLOV, U.MAITRA, D.RIDEONT, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1901(1983).
181. C.LARPENT, H.PATIN, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4577(1988).
182. S.AHRLAND, J.CHATT, N.R.DARES, A.U.WILLIAMS, *J.Chem.Soc.*, 276(1958).
183. P.SEGUINEAN, J.VILLIERAS, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 477(1988).
184. D.NEIBECKER, R.REAU, *J.Mol.Catal.*, **57**, 153(1989).
185. D.NEIBECKER, R.REAU, *J.Mol.Catal.*, **53**, 219(1981).
186. B.DAVID, M.GOZIN, M.PORTNOY, *J.Mol.Catal.*, **73**, 173(1992).
187. A.R.HERMES, G.S.GIROLAMI, *Inorg.Chem.*, **27**(10), 1777(1988).
188. K.YASUFUKU, N.HIRAGA, *Coord.Chem.Rev.*, **97**, 167(1990).
189. R.VALCEANU, N.VALCEANU, E.FĂGĂDAR-COSMA, Brevet România, 104658(1991).
190. K.F.TEBBE, "Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules", Rheingold A.I. Ed.Elsevier, Amsterdam, 1977, cap.24, p.402.
191. A.MICHAELIS, A.REESE, *Ber.Deutsch.Chem.Ges.*, **15**, 1610(1882).
192. I.R.MAKOVETKI, N.I.FETENKO, V.V.MALOVUK, *Zhur.Obscei Himii*, **11**, 2436(1980).
193. I.RUNSINK, S.SWEN-WALSTRA, T.MIGCHELSEN, *Acta crystallogr.* **B28**, 1331(1974).
194. O.HASSEL, H.HOPE, *Acta Chem.Scand.*, **15**, 407(1961).
195. K.TEBBE, B.FRECKMANN, H.HOERWER, W.HILLER, *J.Acta Crystallogr.*, **C41**, 660(1985).
196. H.J.LUCAS, F.W.MITCHELL, C.M.SCULLY, *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 5494(1950).
197. W.J.RICHTER, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 395(1981).

198. E.FĂGĂDAR-COSMA, R.VÂLCEANU, N.VÂLCEANU, G.FĂGĂDAR-COSMA, *Analele Universității Tehnice Oradea*, fasc. fizica-chimic, 103(1991).
199. J.W. KELLY, N.A. ESKEW, S.A. EVANS, *J.Org.Chem.*, 51,95(1986).
200. I. MATHIEU-PELTA, S.A. EVANS, *J.Org.Chem.*, 57,3409(1992).
201. I. MATHIEU-PELTA, S.A. EVANS, *J.Org.Chem.*, 59,2234(1994).
202. E.HEITZ,G.KREYSA,"Principles of Electrochemical Engineering" VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
203. MIKOLAJEZYK, M., KIELBASINSKI, P., *Synlett* 8, 127 (1994).
204. KIELBASINSKI, P., ZURAWINNSKI,R., *Tetrahedron Lett.* (1994) 35. 7081.
205. PROSKURINA, M. V., NOVICOVA, Z. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (1964), 159, 619.
206. C.D.NENITESCU, "Chimie Organica", vol.2, cd. aVII-a, Ed. Did. și Ped. București, 1974, p.103.
207. M.NUTIU, R.BACALOGU, E.COSMA, G.FĂGĂDAR, *Bul. St.Th. al I.P. "Tr. Vuia" Timișoara*, 27(41), 131(1982).
208. L.EBERSON, H.SCHAFFER, "Organic Electrochemistry", Springer Verlag, New York, 1971.
209. S.A.BUCKLER, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 3093(1962).
210. L.HORNER, *Ann.Chem.*, 591, 138(1955).
211. A.T.BALABAN, M.BANCIU, I.POGANY, "Aplicații ale metodelor fizice în chimia organica", Ed. șt. și enciclop., București, 1983, p.19.
212. L.C.THOMAS, "The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds", Academic Press - London, 1974, p.57.
213. R.D.KAESZ, F.G.A.STONE, *Spectrochim Acta*, 11, 360(1959).
214. L.D.WESTCOTT, H.SELLERS, P.PON, *Chem. Commun.*, 586(1970).
215. M.KAINOSHO, A.NAKAMURA, *Tetrahedron*, 25, 4071(1969).
216. L.PAULING, "Nature of the Chemical Bond", 3rd edition, Cornell Univ. Press, USA, 1960.
217. L.C.THOMAS, R.A.CHITTENDEN, *Spectrochim Acta*, 20,467(1964).
218. D.GAGNAIRE, J.B.ROBERT, J.VERRIER, R.WOLF, *Bull.Soc.Chim. France*, 12, 3719(1976).
219. G.A.OLAH, C.W.McFARLAND, *J.Org.Chem.*, 34, 1832(1969).
220. W. WOLFSBERGER, H.SCHMIDBAUER, *J.Organometal.Chem.*, 17, 41(1969).
221. R.SCHMUTZLER, *J.Chem.Soc.*, 5630(1965b)
222. M.WELL, R.SCHMUTZLER, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 72, 171(1992).
223. J.S.COHEN, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89,2543(1967).

224. D.GAGNAIRE, J.ROBERT, *Bull.Soc.Chim.France*, 12,3719(1966).
225. C.FRAIERMAN, B.WECUNIER, *Inorganic Synthesis*, 22,133(1983).
226. H.H.JAFFE, *J.Chem.Phys.*, 22, 1430(1954)
227. J.O'M.BOCKRIS, A.K.N.REDDY, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1970.
228. I.GROSU, S.MAGER, G.PLÉ, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.*, 2, 1351(1995).
229. I.RĂDOI, M.NEMES, C.RADOVAN, "Electrochimic", Ed.Facla, Timișoara, 1974, p.108.
230. E.MEIER, *Mikrochim.Acta*, 70(1961).
231. W.SELIG, *Ztschr.f.analyt.Chem.*, 241, 152(1968).
231. E.FĂGĂDAR-COSMA, R.VÂLCEANU, "Zilele Acad. Timișene", vol.2. 1995, p.185.
233. L.ONICIU, M.JITARU, G.BOCEA, "Electrocataliza", Ed.științifică, București, 1991, p.218.
234. I.RADOL, E.FĂGĂDAR-COSMA, G.FĂGĂDAR-COSMA, *Chem.Bull.PIT*, 35(49), 37(1990)
235. C.K.MANN, K.K.BARNES, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcel Dekker, Inc., New York, 1970, p.511.
236. K.S.COLLE, E.S.LEWIS, *J.Org.Chem.*, 43, 571(1978).
237. E.FĂGĂDAR-COSMA, G.FĂGĂDAR-COSMA, *Analcle Univ. Oradea*, fasc. chimic, 75(1995).