

Com ja s'ha esmentat a la introducció, les reïnes epoxi fosforades es poden obtenir també utilitzant agents de curat que continguin fòsfor. Aquesta estratègia presenta l'avantatge que es poden utilitzar amb gran nombre de reïnes epoxi incloent mesclades d'aquestes. A més a més, considerant els avantatges tècnics i el seu cost, els agents de curat organofosforats constitueixen una alternativa viable en molts casos. Alguns autors han descrit la síntesi de diferents diamines fosforades així com la seva reacció d'entrecreuament tant amb reïnes epoxi comercials com amb reïnes epoxi fosforilades²³⁻⁴⁴. En aquest capítol s'exposa la síntesi i caracterització espectroscòpica de dues diamines i una diamida fosforilades.

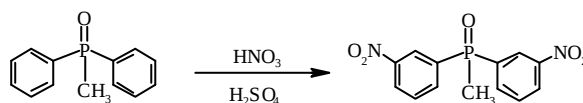
4.1. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

La ruta sintètica descrita a la literatura²⁹ per a l'obtenció del BAMPO consta de dues etapes: la nitració de l'òxid de difenilmetilfosfina, i una posterior reducció a amina dels grups nitro obtinguts en la substitució electròfila aromàtica.

4.1.1. Òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina

Aquesta primera etapa de la síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina es realitza amb una dissolució de l'òxid de difenilmetilfosfina en H_2SO_4 , a la que s'hi afegeix lentament i controlant la temperatura, una dissolució d'àcid nítric en àcid sulfúric (**figura 4.1.1.**)

Figura 4.1.1. Esquema de síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina



El fet que els dos anells aromàtics tinguin un grup òxid de fosfina que els retira densitat de càrrega, fa que estiguin desactivats davant la substitució electròfila aromàtica, i per tant, l'entrada de l'electròfil es produirà únicament en la posició meta de l'anell, respecte del grup òxid de fosfina.

Es va fer el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant metanol com a eluent, i es donà per acabada a les 12 hores. També es va fer el seguiment de la reacció mitjançant RMN de ^{31}P , on s'aprecia la contínua disminució de la intensitat del senyal del producte de partida a 31.1 ppm i l'aparició i l'augment progressiu de la intensitat d'un nou senyal a 35.6 ppm associat al producte dinitrat.

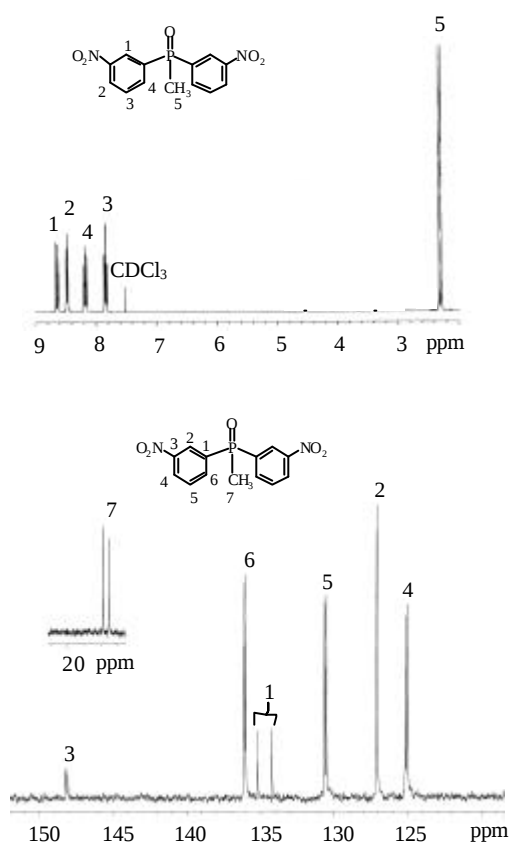
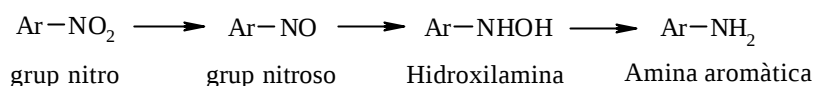


Figura 4.1.2. Espectre de RMN de ^1H i de ^{13}C de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina.

A la **figura 4.1.2.** podem observar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C respectivament de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina, amb tots els senyals assignats. Els protons produeixen acoblaments amb l'àtom de fòsfor, com es pot veure en l'espectre de RMN de ^1H . A l'espectre de RMN de ^{13}C també s'hi poden observar els acoblaments causats per la presència del grup fosforil. Aquests acoblaments observats en tots dos casos han permès calcular les constants

d'acoblament, J_{H-P} i J_{C-P} , respectivament, obtenint valors que concorden amb els descrits a la literatura⁸⁹.

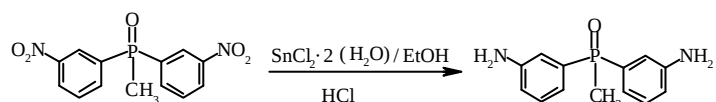


4.1.2. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

Generalment, la reducció d'un grup nitro a un grup amino es fa per hidrogenació catalítica o per tractament amb àcid (HCl per exemple) en presència de sals metàl·liques de Fe, Zn o Sn⁹⁷. Així, per a la síntesi d'aquesta diamina s'ha descrit la reducció del compost dinitrat amb Pd/C (10%) i hidrat d'hidrazina⁹⁸, o amb HCl concentrat amb SnCl₂^{29,66,73}.

En el nostre cas vam decidir utilitzar la segona opció ja que el procediment era més senzill, i vam realitzar la reacció amb SnCl₂ dihidratat en etanol i HCl concentrat, a temperatura ambient (**figura 4.1.3.**).

Figura 4.1.3. Esquema de la síntesi de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).



El mecanisme de la reacció ha estat molt poc estudiat, però es pensa que transcorre mitjançant la formació de compostos nitrosos i d'hidroxilamines^{99,100} (**figura 4.1.4.**).

Figura 4.1.4. Proposta de la seqüència de reducció de grups nitro a amines catalitzada per metalls en medi àcid.

Per tal de caracteritzar el producte obtingut es va realitzar un espectre de RMN de ³¹P, en el que apareixia un únic senyal a 29.6 ppm corresponent al producte de la reducció a amina.

⁹⁷ K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore; *Química Orgánica*; 621; W. H. Freeman and Company ed.; New York (1994).

⁹⁸ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 390 (2001).

⁹⁹ J. March; *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, New York (1992).

¹⁰⁰ J. H. Boyer; *The chemistry of the nitro and nitroso groups*; Patai (series editor); Henry Feuer Editor (1969).

També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C per tal d'acabar de caracteritzar el producte. En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons aromàtics van produir un multiplet on no s'hi podien diferenciar els senyals de cada un dels protons, i per tant tampoc se'n podien calcular les constants d'acoblament amb el fòsfor, però sí que es va poder observar el doblet que dona el grup metil, del qual sí que se'n va poder calcular la constant d'acoblament $J_{\text{H-P}}$ donant un valor que concorda amb el que hi ha descrit a la literatura¹⁰¹.

A la **figura 4.1.5.** podem veure l'espectre de RMN de ^{13}C amb tots els senyals assignats, i on sí que es poden veure clarament els acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, donant valors que concorden amb els valors descrits a la literatura¹⁰¹.

¹⁰¹ L. D. Quin, J. G. Verkade; *Phosphorus-31 NMR spectral properties in compound characterization and structural analysis*; Ed. Miley-VCH (1994).