

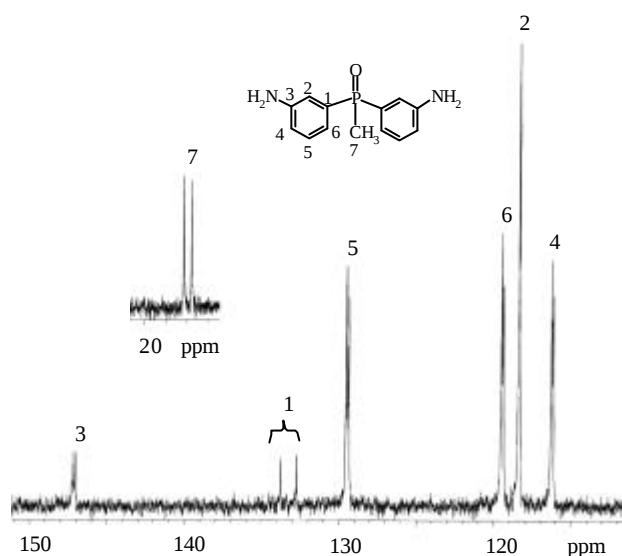
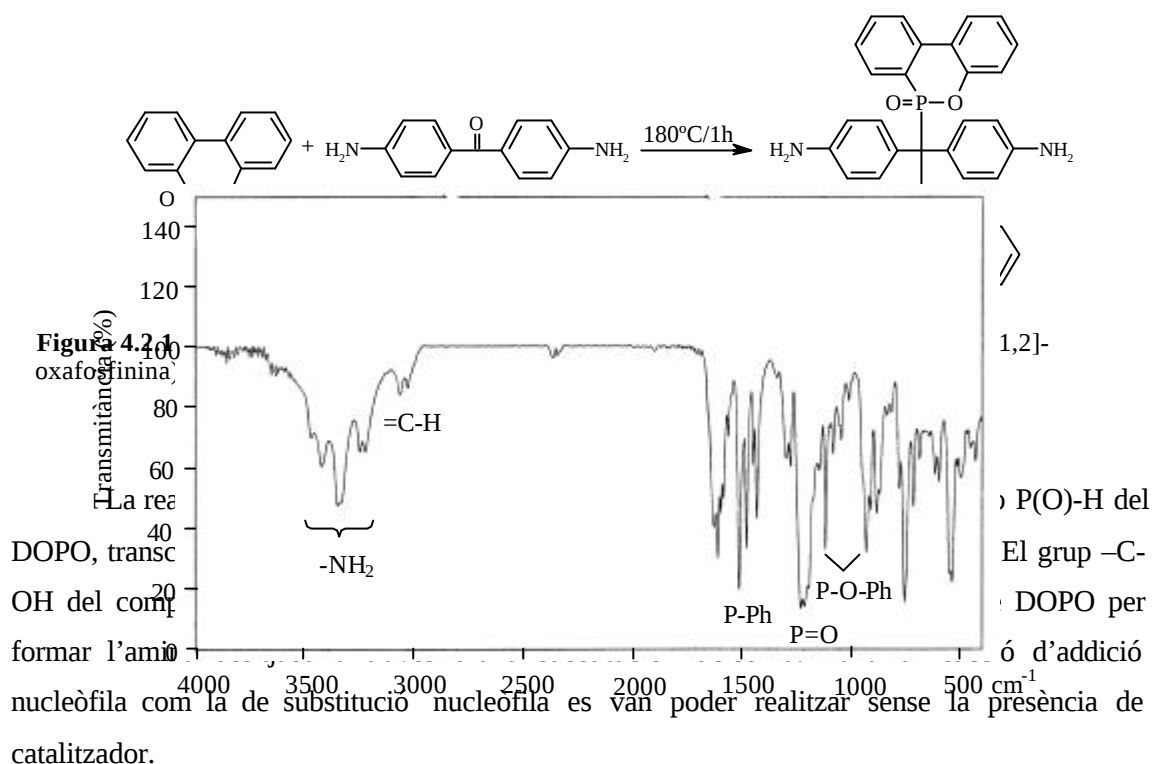


Figura 4.1.5. Espectre de RMN de ^{13}C de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).

4.2. Bis(4-aminofenil)-bis(DOPO) (2DOPO-A)

Com ja hem comentat anteriorment, s'han trobat descrits compostos glicidílics i agents de curat derivats del DOPO. Aquest compost presenta un hidrogen actiu i reacciona amb compostos deficients en electrons com ara la benzoquinona o l'anhídrid maleic. Així mateix, pot reaccionar amb compostos que contenen grups carbonílics en la seva estructura i d'aquesta manera ha estat descrita la síntesi a partir de la diamina aromàtica derivada de la benzofenona per obtenir la Bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A)⁴¹.

La síntesi d'aquesta diamina es realitzà en una sola etapa i en fusió, per reacció del DOPO amb la 4,4'-diaminobenzofenona (**figura 4.2.1.**), i es va fer el seguiment mitjançant cromatografia en capa fina, emprant acetat d'etil com a eluent.



El producte obtingut es va caracteritzar mitjançant espectroscòpia d'IR, que permet identificar les bandes més característiques, com les corresponents a l'amina primària aromàtica a 3400, 3300 i a 3200 cm^{-1} , o la corresponent a l'enllaç $\text{P}=\text{O}$ sobre 1200 cm^{-1} (**figura 4.2.2**). El fet que no s'observin les bandes que correspondrien als enllaços $\text{C}=\text{O}$ (1640 cm^{-1}), $\text{P}-\text{H}$ (2160 cm^{-1}), o $\text{C}-\text{OH}$ (banda ampla sobre 3300 cm^{-1}), posa de manifest que la reacció s'ha produït completament, i que el producte és pur.

El producte també es va caracteritzar mitjançant RMN de ^{31}P , i en l'espectre enregistrat es van poder observar dos senyals idèntics a 32.4 i a 30.6 ppm. El fet que en aquest cas s'obtinguin dos senyals és causat per l'absorció dels dos àtoms de fòsfor presents en els dos DOPO substituents de la molècula, tot i que tots dos tenen el mateix entorn químic. Atès l'impediment estèric dels grups fenil voluminosos, no és possible la rotació lliure dels grups DOPO, que queden fixats estèricament i per tant no poden passar a través de la conformació simètrica. Així doncs, les diferències en l'entorn conformacional fan que els dos àtoms de fòsfor dels DOPO siguin no equivalents i per tant apareixen dos senyals en l'espectre de RMN de ^{31}P .

Figura 4.2.2. Espectre d'IR del bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A).

També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C . En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons aromàtics també van produir un multiplet en el que no es poden assignar 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 un senyal ample a 4.7 ppm, causat pels protons dels grups $-\text{NH}_2$. A l'espectre de RMN de ^{13}C es va poder observar que els senyals eren més amples que en els espectres realitzats fins ara, ja que a causa de l'elevat pes molecular els temps de relaxació són més grans i els senyals s'eixamplen. Tot i així es poden veure alguns dels acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, destacant el valor de $J_{\text{C-P}}$ obtingut en el cas del carboni unit directament als dos àtoms de fòsfor, que és de 112.8 ppm, i que és un valor similar a l'obtingut en el cas del BAMPO (110.7 Hz).