

passar a través de la conformació simètrica. Així doncs, les diferències en l'entorn conformational 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 .

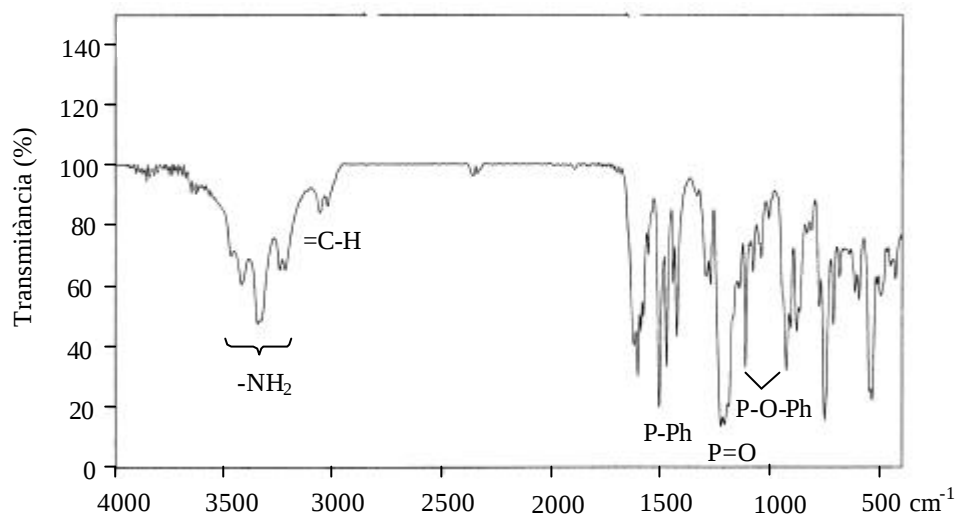


Figura 4.2.2. Espectre d'IR del bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A).

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 -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).

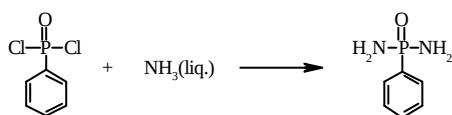
4.3.- Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)

La síntesi d'aquesta diamida fosforada està descrita recentment a la literatura⁷⁹. En un primer intent la reacció es va fer a partir de l'òxid de P-diclorofenilfosfina i una solució aquosa d' NH_3 al 25%. Així doncs, es va afegir l'òxid de P-diclorofenilfosfina lentament a la solució

aquosa d' NH_3 , en un bany de gel i sota una corrent d'argó que anava arrossegant l' HCl que s'anava formant. Es va controlar la temperatura fins al final de l'addició, i després es va deixar la mescla a temperatura ambient durant 6 hores. La mescla de reacció es va extreure amb diclorometà, però no es va aïllar cap producte. Finalment s'eliminà l'aigua de la mescla i es va obtenir un sòlid de color blanc que es recristal·litzà en etanol absolut. Tot i que es va arribar a obtenir el producte final, el rendiment fou només del 30%. El fet que el producte no sigui soluble en els dissolvents orgànics habituals, i que només ho sigui en aigua (a causa de la seva gran polaritat), va fer necessari buscar una alternativa a la reacció en medi aquós, a causa de la dificultat d'extreure el producte de la fase aquosa.

En un treball anterior, en què s'estudia la síntesi d'aquesta diamida i d'altres derivats similars¹⁰², s'arriba a la conclusió que el rendiment de la reacció feta amb una solució aquosa d'amoniac és molt baix, i que el millor procediment per a la síntesi és la reacció amb NH_3 líquid, ja que el producte que s'obté és pràcticament pur, i el rendiment és molt més elevat.

Així doncs, la reacció es va repetir emprant NH_3 líquid (**figura 4.3.1.**). Es va haver d'acoblar al matràs un sistema amb un dit fred de diòxid de carboni sòlid en metanol, que permetés liquar l'amoniac gas en arribar al matràs, que també estava en un bany de diòxid de



carboni sòlid en metanol. El producte de la reacció es forma gairebé immediatament i precipita al fons del matràs, fent que la reacció es desplaci cap a la formació del producte final. Un cop acabada la reacció es deixà el matràs a temperatura ambient per tal que s'evaporés l'excés d'amoniac. El producte obtingut després de la recristal·lització en etanol, és de color blanc, i és insoluble amb la majoria de dissolvents orgànics.

Figura 4.3.1. Esquema de la síntesi de l'òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO).

Per tal de caracteritzar el producte obtingut es va realitzar un espectre de RMN de ^{31}P , en el qual es va veure un únic senyal a 14.2 ppm corresponent a la diamida, ja que el reactiu de partida tenia un únic senyal a 37.2 ppm. També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C per tal de caracteritzar el producte. En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons

¹⁰² W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265 (1957).

aromàtics també 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 un senyal ample causat pels protons dels grups -NH_2 . A la **figura 4.3.2.** 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 $J_{\text{C-P}}$, destacant el valor obtingut en el cas del carboni unit directament al fòsfor (176.3 Hz), que és considerablement més gran que els obtinguts en els casos del BAMPO (110.7 Hz) i de la 2DOPO-A (112.8 Hz).

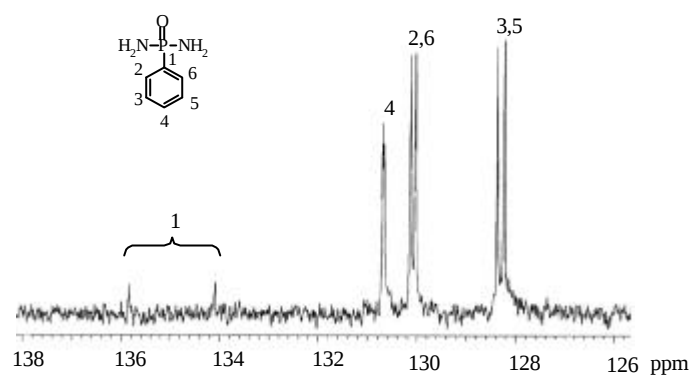


Figura 4.3.2. Espectre de RMN de ^{13}C de l'òxid de p-diamidafenilfosfina (DAPPO).