

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AMINOFOSFINAS A PARTIR DE
N,N-DICICLOHEXILAMINA Y PIPERIDINA

ADRIANA YAMILE ANGANÓY BOTINA
YANETH GABRIELA MISNAZA RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2012

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AMINOFOSFINAS A PARTIR DE
N,N-DICICLOHEXILAMINA Y PIPERIDINA

ADRIANA YAMILE ANGANNOY BOTINA
YANETH GABRIELA MISNAZA RODRÍGUEZ

Trabajo de grado para optar al título de QUÍMICO

Directora
Lynay Santacruz Gutiérrez
Msc. en Ciencias Químicas

Codirector
Ricardo Fierro Medina
PhD. en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2012

Las ideas y conclusiones aportadas por el presente trabajo de grado, son de responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1° del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación

Lynay Santacruz Gutiérrez

Asesor

Silvia Cruz, Ph. D.

Jurado 1

Sandra Hidalgo, Msc.

Jurado 2

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue un esfuerzo en el que estuvieron involucradas tantas personas los cuales leyeron, corrigieron y nos apoyaron tanto en los momentos difíciles como los de felicidad, es por lo anterior que deseamos hacer unos agradecimientos generales en el apoyo académico a la Vicerrectoria de Investigaciones, Posgrados y Relaciones Internacionales, VIPRI por la financiación de nuestro proyecto de tesis y su permanente apoyo en el desarrollo.

A los anteriores vicerrectores, doctores José Edmundo Apraez, y Oscar Checa Coral y a la actual vicerrectora, la doctora Helda Alicia Hidalgo por su continua colaboración.

A nuestra asesora Lynay Santacruz Gutierrez.

Al Grupo de Investigación en Síntesis de Compuestos con Metales de Transición con Aplicación en Catálisis Homogénea de la Universidad Nacional de Colombia por permitir el desarrollo de la parte experimental, su director Ricardo Fierro Medina y a los estudiantes de posgrado de la Universidad Nacional de Colombia: Mauricio Alarcon, Luis Mario Segura y Diego Moreno.

Al Grupo de Investigación en Productos de Importancia Biológica (GIPIB) de la Universidad de Nariño.

A Wilmer Vallejo por su apoyo en el manejo del programa Gaussian.

A los señores Camilo Guerrero y Oscar Mejia, funcionarios del programa de Ingeniería en Producción acuícola de la Universidad de Nariño.

A nuestros profesores por compartir su conocimiento.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de vivir.

A mis padres: Eduardo Anganoy y Alba Botina, a mis hermanos Lenis y Wiston por su continuo apoyo y cariño.

A Jorge Iván salgado por su cariño y comprensión.

A mi compañera Gabriela Misnaza por su amistad y apoyo sincero en los momentos más difíciles.

Adriana Anganoy

A mis padres Edgar Misnaza y Flor María Rodríguez, a mis hermanos Edgar, Ana y Mario, por su colaboración en todos los momentos del transcurso de la carrera y el apoyo en todas las decisiones que he tomado en la vida.

A mi tío Edgar Rodríguez por apoyarme en la estadía en Bogotá y todas las ideas que he tenido.

A mis tías y primos de Ipiales, a mis tíos Rodríguez por sus palabras continuo apoyo.

A mi compañera Adriana, por reconfortarme en los momentos difíciles.

A mi mejor amiga Jesica por su apoyo y colaboración en las metas que he emprendido.

Gabriela Misnaza

RESUMEN

En este proyecto se realizó la síntesis de tres aminofosfinas, N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (1), piperidino-difenilfosfina (2) y bis-piperidino-fenilfosfina (3), las cuales fueron preparadas por la reacción de diclorofenilfosfina y clorodifenilfosfina con piperidina y N,N-diciclohexilamina (DCA). La técnica Schlenk fue empleada para la síntesis, ya que permitió la manipulación de los cloruros de fósforo. Para la caracterización de los compuestos obtenidos se emplearon las técnicas de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H , ^{13}C y ^{31}P y Espectrometría de masas. Los espectros de ^{31}P -RMN para (1), (2) y (3) mostraron un singulete para cada una de ellas con lo que se comprobó que se obtuvieron dichos compuestos, mientras que no se observó esta señal para el producto de la reacción entre diclorofenilfosfina y la N,N-diciclohexilamina. Los rendimientos de reacción estuvieron en el rango de 40% a 46% para todos los compuestos obtenidos. También se realizó un estudio preliminar de las propiedades electrónicas con base en los resultados de los análisis espectroscópicos de ^{31}P -RMN y cálculos computacionales de la optimización de las estructuras mediante el método semi-empírico PM3 del programa Gaussian 5.0.8. con lo que se determinó que el fósforo de las aminofosfinas con piperidina está más disponible a formar enlaces de coordinación que para las análogas con DCA.

Palabras claves: Aminofosfinas, Reacción de condensación, Reacción de aminólisis, Desplazamiento químico en ^{31}P -RMN.

ABSTRACT

In this project the synthesis of three aminophosphines were made, N, N-dicyclohexylamino-dipheylphosphine (1) piperidino-dipheylphosphine (2) and bis-piperidino-phenylphosphine (3), which was prepared by phenyldichlorophosphine and chlorodiphylphosphine with piperidine and N,N-dicyclohexylamine (DCA). The Schlenk technique was used for the synthesis them, since it allowed the manipulation of phosphorus chlorides. For the characterization of the obtained compounds employed the techniques of spectroscopy of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ^1H , ^{13}C and ^{31}P and mass spectrometry. The ^{31}P -NMR spectra of (1), (2) and (3) showed a singlet for each one of them which it was verified that these compounds were obtained, whereas didn't show any signal for the 4. The reaction yields were in the range from 40% to 46% for all obtained compounds. Also it was made a preliminary study of the electronic properties based to spectroscopy of ^{31}P -RMN and computational calculations of the optimization of the structures by semi-empirical method PM3 of the program Gaussian 5.0.8. It was determined that the phosphorus of the aminophosphines with piperidine this one more available to forms coordination bond that the analogous with DCA.

Key words: Aminophosphines, Condensation reaction, Aminolysis reaction, Chemical shift in ^{31}P -NMR

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
2. OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GENERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	24
3. MARCO CONTEXTUAL	25
3.1 MARCO TEÓRICO	25
3.1.1 Características generales de las fosfinas	25
3.1.2 Parámetros para establecer los efectos estéricos y electrónicos de las fosfinas	26
3.1.2.1 Ángulo cónico de Tolman	26
3.1.2.2 Efectos electrónicos de las fosfinas	27
▪ Variación del efecto electrónico de los sustituyentes en las fosfinas.....	27
3.1.3 Aminofosfinas	29
3.1.3.1 Generalidades de aminofosfinas	29
3.1.3.2 Nomenclatura de aminofosfinas	30
3.1.3.3 Propiedades de aminofosfinas	31
3.1.3.4 Técnicas empleadas para la síntesis de aminofosfinas	32
▪ Técnica Schlenk	32
▪ Purificación de solventes	34
3.1.3.5 Métodos de síntesis de aminofosfinas	34
▪ Reacción de condensación	36
▪ Reacción de transaminación	36
3.1.3.6 Caracterización de aminofosfinas	37
3.2 ANTECEDENTES	37
4. METODOLOGÍA	51
4.1 CONDICIONES GENERALES	51
4.2 CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LAS AMINOFOSFINAS OBJETO DE ESTUDIO	52
4.2.1 Ensayos preliminares	52
4.2.2 Síntesis de N,N-Diciclohexilamino-difenilfosfina (4)	55
4.2.3 Síntesis de Piperidino-difenilfosfina (5)	55
4.2.4 Síntesis de Bis-Piperidino-fenilfosfina (7)	56
4.2.5 Síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina (8)	57
5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	58
5.1 SÍNTESIS DE AMINOFOSFINAS Y CONDICIONES DE REACCIÓN	58
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	62

5.2.1	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31....	62
5.2.2	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno 1	64
5.2.3	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13	67
5.2.4	Análisis de espectrometría de masas	69
5.3	ANÁLISIS DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	73
6.	CONCLUSIONES	79
7.	RECOMENDACIONES	81
	BIBLIOGRAFÍA	82
	ANEXOS	87

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Ejemplos conocidos de compuestos de Fósforo.....	19
Tabla 2. Adaptación de la tabla “Examples of the old American British and German nomenclatures and the new AngloAmerican and Suedish proposals”.....	31
Tabla 3. Aminofosfinas del tipo R ₂ NPXY, solventes y temperaturas en experimentos de RMN estudiados en “The stereochemistry of aminophosphines”	38
Tabla 4. Valores de ³¹ P–RMN para aminofosfinas y sales de aminofosfonio.....	39
Tabla 5. Propiedades físicas de los productos obtenidos	61
Tabla 6. Prueba de solubilidad de los productos obtenidos	62
Tabla 7. Desplazamientos químicos presentados en ³¹ P–RMN para las aminofosfinas 4, 5, 7 y 8.....	63
Tabla 8. Iones característicos (m/z) sus intensidades relativas y posibles fragmentos en el espectro de masas de la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)	70
Tabla 9. Iones característicos (m/z) sus intensidades relativas y posibles fragmentos en el espectro de masas de la Piperidino–difenilfosfina (5).....	70
Tabla 10. Iones característicos (m/z) y sus intensidades relativas en el espectro de masas para el compuesto F4	73
Tabla 11. Longitudes de enlaces P–N (basadas en cálculos PM3) y distribuciones de carga del fósforo y nitrógeno calculadas para las tres aminofosfinas sintetizadas	77

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción general para la síntesis de aminofosfinas del tipo Ph_2PNR_2	22
Figura 2. Aminofosfinas del tipo $\text{PhP}(\text{NR}_2)_2$ sintetizadas en esta investigación	23
Figura 3. Ángulo cónico de Tolman	26
Figura 4. Estructura de los enlaces donador y aceptor del ligante fosfina para un determinado metal	28
Figura 5. Enlace de retrodonación en fosfinas	28
Figura 6. Papel del orbital * vacío del P-R en PR_3	29
Figura 7. Representación estructural de mono, bis y tris(amino)fosfinas	29
Figura 8. Reacción de obtención de aminofosfinas secundarias	30
Figura 9. Estructuras de la aminofosfina BINOL y su análogo, dos aminofosfinas empleadas como ligantes en catálisis asimétrica	30
Figura 10. Vidriería utilizada en la línea Schlenk	33
Figura 11. Línea de vacío Schlenk	34
Figura 12. Montaje para la destilación y purgado de solventes.....	35
Figura 13. Estructuras de la tris(morfolino)fosfina y tris(piperidino)fosfina	40
Figura 14. Reacción general de síntesis de N-pirrolilfosfinas	41
Figura 15. Estructuras de tris(alquilamino)fosfinas y tris(N-pirrolidino)fosfinas	41
Figura 16. Reacción para la formación de $\text{Ph}_2\text{PNC}_4\text{H}_9\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2$	42
Figura 17. Aminofosfinas sintetizadas a partir de $i\text{-pr}_2\text{PCl}$ y N-metilpiperazina	43
Figura 18. Reacciones de Suzuki de cloroarenos con ligantes aminofosfina sintetizadas a partir de $i\text{-pr}_2\text{PCl}$ y N-metilpiperazina	43
Figura 19. Síntesis de fosfinas con enlace P-N utilizando pirrolidina	44
Figura 20. Estructura de (2-ciano-N-pirrolil)difenilfosfina y la (2-ciano-N-pirrolil)di-N-pirrolilfosfina	44
Figura 21. Estructura general de aminofosfina, difosfinoamina e iminobifosfina	45
Figura 22. Reacción de síntesis de aminoclorofenilfosfinas	46
Figura 23. Aminofosfinas y bis aminofosfina derivadas de morfolina y N-metilpiperazina	46
Figura 24. Fosfinas del tipo P, NR (R: alquil o aril) sintetizadas a partir de 2-(difenilfosfino)benzaldehído reacción de aminólisis de $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$ [X= N, CH] con Ph_2PCl	47

Figura 25.	Ruta de síntesis de N,N-bis(difenilfosfino)anilinas por reacción de aminólisis de $H_2N-CH_2-C_5H_4X$ [$X= N, CH$] con Ph_2PCl	48
Figura 26.	Reacción de síntesis de aminofosfinas y bis(amino)fosfinas	49
Figura 27.	Estructuras de las tris(amino)fosfinas quirales [(i- C_3H_7) $_2N$][(n- C_4H_9) $_2[R_2N]P$ y (o- $C_6H_4O_2$)(R_2N)P	50
Figura 28.	Montaje utilizado en la síntesis de los compuestos objeto de estudio	51
Figura 29.	Reacción de síntesis de Pirrolidino-difenilfosfina	53
Figura 30.	Reacción de síntesis de N,N-Diciclohexilamino-difenilfosfina (4)	55
Figura 31.	Reacción de síntesis de Piperidino-difenilfosfina (5)	56
Figura 32.	Reacción de síntesis de Bis-Piperidino-fenilfosfina (7).....	57
Figura 33.	Reacción de síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina (8)	57
Figura 34.	Posible mecanismo general de reacción para la obtención de Ph_2PNR_2 , con DCA y piperidina	60
Figura 35.	Posible mecanismo de reacción para la síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina	61
Figura 36.	Posiciones asignadas a las estructuras de las Aminofosfinas 4,5 y 7.....	67
Figura 37.	Posible patrón de fragmentación del ion molecular de la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (1)	71
Figura 38.	Posible patrón de fragmentación del ion molecular de la Piperidino-difenilfosfina (2)	72
Figura 39.	Relación entre el desplazamiento químico ^{31}P -RMN con el tipo de aminofosfina formada con diferentes aminas	75

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Espectros analizados de ^{31}P -RMN	87
Anexo A. 1 Espectro de ^{31}P -RMN de N,N-diciclohexilamino- difenilfosfina (4)	87
Anexo A. 2 Espectro de ^{31}P -RMN de Piperidino-difenilfosfina (5)	88
Anexo A. 3 Espectro de ^{31}P -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina (3)	88
Anexo A. 4 Espectro de ^{31}P -RMN de compuesto F4	89
Anexo B. Espectros analizados de ^1H -RMN	90
Anexo B. 1 Espectro de ^1H -RMN de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)	90
Anexo B. 1.1 Expansión de la región 1,3 a 1,9 ppm del compuesto 4.....	90
Anexo B. 1.1 Expansión de la región 2,4–3,4 ppm y 7,1 – 8,2 ppm del compuesto 4	91
Anexo B. 2 Espectro de ^1H -RMN de Piperidino-difenilfosfina (5).....	91
Anexo B. 2.1 Expansión de la región 0,7–2,5 ppm del compuesto 5.....	92
Anexo B. 2.2 Expansión de la región 7,0–8,0 ppm del compuesto 5.....	92
Anexo B. 3 Espectro de ^1H -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)	93
Anexo B. 4 Espectro de ^1H -RMN de compuesto F4	93
Anexo C. Espectros analizados de ^{13}C -RMN	94
Anexo C. 1 Espectro de ^{13}C -RMN de N,N-diciclohexilamino- difenilfosfina	94
Anexo C. 1.1 Expansión de la región 126–132 de ^{13}C -RMN para 4.....	94
Anexo C. 2 Espectro de ^{13}C -RMN de Piperidino-difenilfosfina	95
Anexo C. 3 Espectro de ^{13}C -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina	95
Anexo C. 4 Espectro de ^{13}C -RMN de compuesto F4	96
Anexo D. Espectrometría de masas	97
Anexo D. 1 Espectro de masas de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina ...	97
Anexo D. 2 Espectro de masas de Piperidino-difenilfosfina	98
Anexo D. 3 Espectro de masas de compuesto F4	99
Anexo D. 4 Espectro de masas de compuesto F5 (posiblemente tris- N,N-diciclohexilaminofosfina)	99
Anexo D. 5 Espectro de masas de compuesto F6 (posiblemente Tris- piperidinofosfina)	101
Anexo E. Estructuras moleculares en PM3 calculadas con Gaussian 5.0.8.....	102
Anexo E. 1 Estructura molecular PM3 de N,N-diciclohexilamino- difenilfosfina	102
Anexo E. 2 Estructura molecular PM3 de Piperidino-difenilfosfina	103
Anexo E. 3 Estructura molecular PM3 de Bis-piperidino-fenilfosfina	104

Anexo F.	Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PhPCl_2 , Ph_2PCI , PPh_3 y DCA.....	105
Anexo F. 1	Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PhPCl_2	105
Anexo F. 2	Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de Ph_2PCI	106
Anexo F. 3	Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PPh_3	107
Anexo F. 4	Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de DCA	108

ABREVIATURAS

Bn	Bencil
BINOL	1,1'-Bi-2-naftol
Dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)etano
Dppp	1,3-Bis(difenilfosfino)propano
BINAP	2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
Bu	Butil
BuLi	n-Butil litio
Cy-	Ciclohexil
COD	Ciclo-1,5-octadieno
Cp	Ciclopentadienil
Cy ₂ PCl	Cloro diciclohexilfosfina
Ph ₂ PCl	Cloro difenilfosfina
(NC ₄ H ₄) ₂ PCl	Cloro bis-N,N-pirrolilfosfina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CyMgCl	Cloruro de ciclohexilmagnesio
PCl ₃	Cloruro de fósforo
Et ₃ NHCl	Cloruro de trietil amonio
TLC	Cromatografía de capa delgada
Q	Cuartete
	Desplazamiento químico
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCA	N,N-Diciclohexilamina
PhPCl ₂	Diclorofenilfosfina
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
Et ₂ O	Dietiléter
L-dopa	L-3,4-dihidroxifenilalanina
DIPAMP	1,2-diil-bis[(2-metoxifenil)fenilfosfano]-etano
(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	3-dimetilamino-propilo
dd	Doble doblete
P Se	Doble enlace fósforo-selenio
d	Doblete
2D	Dos dimensiones
P-C	Enlace fósforo-carbono
P-N	Enlace fósforo-nitrógeno
N-H	Enlace nitrógeno-hidrógeno
equiv.	Equivalentes
¹ H { ³¹ P} RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de fósforo 31 desacoplada a protónico
¹³ C { ³¹ P, ¹ H} RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de fósforo 31 y protónica desacoplada a carbono 13
Et	Etil
Ph	Fenil
°C	Grado centígrado

Hz	Hertz
[DBUH]Cl	Hidrocioruro de (1,8-diazabicciclo[5.4.0]undec-7-eno)
h	Hora
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
i-Pr	Isopropil
Kcal	Kilocalorias
L	Litro
CH ₂	Meteno
Me	Metil
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mmol	Milimol
min	Minuto
M	Molaridad
mol	Moles
m	Multiplcte
Nu	Nucleófilo
cm ⁻¹	Número de onda
ppm	Partes por millón
Ph ₂ P(pirrolidino)	Pirrolidino-difenilfosfina
%	Porcentaje
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
³¹ P-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear protónica
s	Sigma
THF	Singulete
Et ₃ N	Tetrahidrofurano
PPh ₃	Trietilamina
t	Trifenilfosfina
Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	Triplete
UV	Tris(dibencilidenacetona) dipaladio-cloroformo
1D	Ultravioleta
	Una dimensión

INTRODUCCIÓN

Las fosfinas son compuestos organofosforados que contienen fósforo trivalente como átomo central y pueden tener diferentes sustituyentes, logrando con ello una diversidad estructural que depende del número y tipo de átomo al cual el fósforo esté enlazado¹. Las fosfinas son llamadas ligantes “suaves” por estabilizar centros metálicos con bajos estados de oxidación y son usadas para modificar las propiedades electrónicas y estéricas de sus correspondientes compuestos de coordinación con el fin de expandir sus aplicaciones en diferentes áreas^{2,3}.

Una de las principales aplicaciones de las fosfinas es la catálisis homogénea cuyo principal desarrollo fue durante las décadas de los sesenta y setenta con el descubrimiento de un medicamento efectivo para el tratamiento de la enfermedad del Parkinson conocido como L-dopa utilizando para su síntesis la fosfina quiral DIPAMP⁴. Esto coincidió con el descubrimiento del catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, efectivo en la reacción de hidroformilación en condiciones más suaves, presentando alta actividad y selectividad en la formación de aldehídos. Estos avances contribuyeron al desarrollo de rutas sintéticas de organofosfinas ampliando el rango de catalizadores asimétricos aplicables en reacciones de hidrogenación, simplemente por reemplazando la PPh_3 por una fosfina quiral en el catalizador de Wilkinson⁵. Otro ejemplo de catálisis asimétrica es el catalizador de Noyori del tipo $[\text{RuCl}_2\text{BINAP}]$ el cual ha sido usado particularmente en la síntesis de prostaglandinas⁶. En las últimas décadas, el uso de las fosfinas se ha incrementado en muchas áreas de la investigación tales como la agricultura, síntesis orgánica, catálisis homogénea, catálisis asimétrica, diferentes aplicaciones industriales, entre otros campos⁷. En catálisis homogénea las fosfinas también se usan en reacciones de carbonilación, hidrogenación, hidroformilación, entre otras⁸, adicionalmente, estos compuestos tiene usos biomédicos, un ejemplo es la utilización de complejos metálicos con 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (dppe) en reacciones para generar medicamentos⁹.

¹ GOPALAKRISHNAN, Janarthanan. Aminophosphine : their chemistry and role as ligands and synthons. En: Applied Organometallic Chemistry. Vol. 23 (jun. 2009); p. 291.

² HONAKER, Matthew; HOVLAND, Jason and SALVATORE Ralph. The synthesis of tertiary and secondary phosphine and their applications in organic synthesis. En: Current Organic Synthesis. Vol. 4 (feb. 2007); p. 31.

³ LUIZ, Arun; RAO, Sudheendra and VARGHESE, Babu. Synthesis and X-ray Structural Characterization of (Diisopropylamino)-(Morpholino)(Phenyl)Phosphine and its Dimeric Copper(I) Complexes. En: Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. Vol. 37 (nov.2007); p. 669.

⁴ WHYMAN, Robin. Applied organometallic chemistry and catalysis. New York : Oxford University Press, 2001. p. 82–84.

⁵ Ibíb., p. 78–79.

⁶ ASRUC, Didier. Organometallic chemistry and catalysis. Berlin : Springer, 2007. p. 523.

⁷ HONAKER, HOVLAND and SALVATORE, Op. cit., p. 31.

⁸ NUÑEZ AGUILERA, María del Rosario. Síntesis y caracterización de monofosfinas que incorporan la unidad 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1.) y de sus complejos, aplicaciones. Barcelona, 1996, Tesis (Doctorado en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química. p. 19–20.

⁹ HONAKER, HOVLAND and SALVATORE, Op. cit., p. 43.

En la actualidad se conoce un gran número y variedad de fosfinas que constituyen una de las familias más representativas de compuestos de fósforo, como se observa en la tabla 1¹⁰. Entre ellos se encuentran las aminofosfinas las cuales se caracterizan por tener uno o más grupos amino unidos a un átomo de fósforo tricoordinado con enlaces P–N polares y lábiles, y son compuestos que despiertan el interés en su estudio por la presencia de sustituyentes amino, un grupo electrodonor, donde el nitrógeno es un potencial centro donador adicional hacia el centro metálico, por lo que presentan variadas aplicaciones¹¹, un ejemplo es la tris(dimetilamino)fosfina [P(NMe₂)₃], utilizada como catalizador en la producción de poliéter a partir de la reacción entre tiodiglicol y trietilenglicol, obteniéndose un alto rendimiento del producto, con bajos tiempos de reacción. Así mismo, la tris(dietilamino)fosfina [P(NEt₂)₃], reduce drásticamente la velocidad de descomposición de polímeros. Aminofosfinas del tipo P(OR)₂(NHR) son reactivos empleados en la síntesis de péptidos usando un método simple y rápido con buenos rendimientos¹². Igualmente, las aminofosfinas y haluros de trifenilfosfina son reactivos utilizados en la olefinación de compuestos carbonílicos y en reacciones de Wittig, en especial, los haluros con enlace P–N son nucleófilos más fuertes que los de enlace P–C por la influencia electrodonora del grupo amino y su alta reactividad aumenta el interés por trabajar con este tipo de sistemas¹³.

Tabla 1. Ejemplos conocidos de compuestos de Fósforo

Tipo	Nombres Comunes	Ejemplos, nombre
PH ₃	Fosfina / Fosfano	–
PR ₃	Fosfina	P(Ph) ₃ , trifenilfosfina
P(NRR') ₃	Aminofosfina	P(NMe ₂) ₃ , tris(dimetilamino)fosfina
R ₂ P–PR ₂	Bisfosfina	(Ph) ₂ P–P(Ph) ₂ , 1,1,2,2-tetrafenilbifosfina
P(OR) ₃	Fosfito	P(OMe) ₃ , trimetilfosfito
P(SR) ₃	Tiofosfito	P(SMe) ₃ , trimetiltiofosfito
PX ₃	Trihaluro de fósforo	PCl ₃ , tricloruro de fósforo

Fuente: GOPALAKRISHNAN, J. Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons. 2009

El campo de la aminofosfinas ha sido poco estudiado en comparación con el de las fosfinas, por tal motivo el presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de aminofosfinas con enlace P–N, cuya metodología de síntesis

¹⁰ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 291–293.

¹¹ LUIZ, Arun, *et al.* Synthesis and X-ray structural characterization of mono(aminophosphine) derivatives of molybdenumhexacarbonyl, Mo(CO)₅L {L = P(NC₅H₁₀)₃, P(Ph)(NC₄H₈O)₂ or P(Ph){N(i-C₃H₇)₂}(NC₄H₈O)}. En: Transition Metal Chemistry. Vol. 33 (jun. 2008); p. 745.

¹² GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 312–313.

¹³ KOLODIAZHNYI, Oleg. Phosphorus ylides : Chemistry and application in organic synthesis. Weinheim : Wiley-VCH, 1999. p. 290.

implica el uso y manejo de la técnica Schlenk¹⁴ debido a la sensibilidad de estos compuestos al aire y humedad^{15,16}.

La línea de investigación en Síntesis Orgánica del Grupo de Investigación de Productos de Importancia Biológica (GIPIB) de la Universidad de Nariño, en conjunto con el Grupo de Investigación de Organometálicos de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, realizaron un estudio acerca de la síntesis de alquilaminofosfinas, con piperidina y N,N-diciclohexilamina como sustituyentes tipo alquilamino, su caracterización por Resonancia Magnética Nuclear y una optimización geométrica de las estructuras por el método semiempírico PM3 para observar de manera preliminar sus propiedades electrónicas; de esta manera progresar en la generación de conocimientos que sean base para el diseño y síntesis de sistemas fosfínicos más complejos, así como también a la formulación de estudios más profundos como la formación de complejos metálicos unidos a ligantes para luego ensayarlos en diversas reacciones que involucren estos sistemas.

¹⁴ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 293–297.

¹⁵ SHRIVER, D. and DREZDZON, M. The manipulation of air-sensitive compounds. 2^a ed. Illinois : John Wiley & Sons, 1986. p. 7.

¹⁶ MURPHY, Patrick. Organophosphorus reagents : A practical approach in chemistry. Estados Unidos de América : Oxford University Press, 2004. p. 5-6.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las fosfinas (PR_3) son compuestos orgánicos que contienen un átomo de fósforo unido a tres sustituyentes R y presentan diferencias en su comportamiento químico con respecto a las aminas, como producto de la distinta naturaleza de las capas electrónicas de valencia del nitrógeno y del fósforo, aunque en muchos casos la reactividad entre éstas es similar debido a que ambos átomos poseen un par de electrones no compartidos con el que pueden enlazarse a un centro metálico. Las fosfinas no sólo actúan como donores sino que también pueden actuar como ácidos, formando enlaces de retrodonación mediante los orbitales d vacíos del fósforo. La importancia de las fosfinas radica en que son un tipo de ligante en el que las propiedades electrónicas y estéricas les permiten ser ampliamente modificadas al cambiar sus sustituyentes lo cual genera una alta variedad de ligantes de gran interés en el campo de la organometálica¹⁷.

Dentro de los estudios sobre las propiedades de las fosfinas, se encuentra el realizado por Tolman¹⁸ quien cuantificó el efecto electrónico de varios ligantes PR_3 , cambiando el grupo R. Los sustituyentes R de las fosfinas pueden ser entre otros, los grupos funcionales nitrogenados como aminas, amidas, iminas o nitruros. Si las fosfinas tienen como grupo funcional aminas presentan en su estructura uno o más enlaces P–N, se conocen como aminofosfinas, y son de gran interés para los químicos que investigan en organometálica, ya que después de los enlaces del carbono, que definen la Química Orgánica, el enlace entre el fósforo y el nitrógeno es uno de los enlaces más estudiados, debido a que estos compuestos ofrecen una alta diversidad estructural¹⁹.

Las aminofosfinas son muy utilizadas en complejos organometálicos y dadas sus propiedades electrónicas y/o estéricas son potencialmente empleadas en procesos industriales como catálisis, obtención de compuestos ópticamente activos de interés en la industria farmacéutica, entre los usos más reconocidos²⁰. Debido al impacto que estos sistemas pueden generar en sus variadas aplicaciones en investigación básica, síntesis y estudio de sus propiedades tanto electrónicas como estéricas, las aminofosfinas se convierten en una herramienta útil para los investigadores que trabajan en el campo del diseño y obtención de

¹⁷ CRABTREE, Robert. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4ª ed. New Jersey : Wiley-Interscience. 2005. p. 99.

¹⁸ TOLMAN, Chadwick. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. En: *Chemical Reviews*, Vol. 77, No. 3 (jun. 1977); p 314.

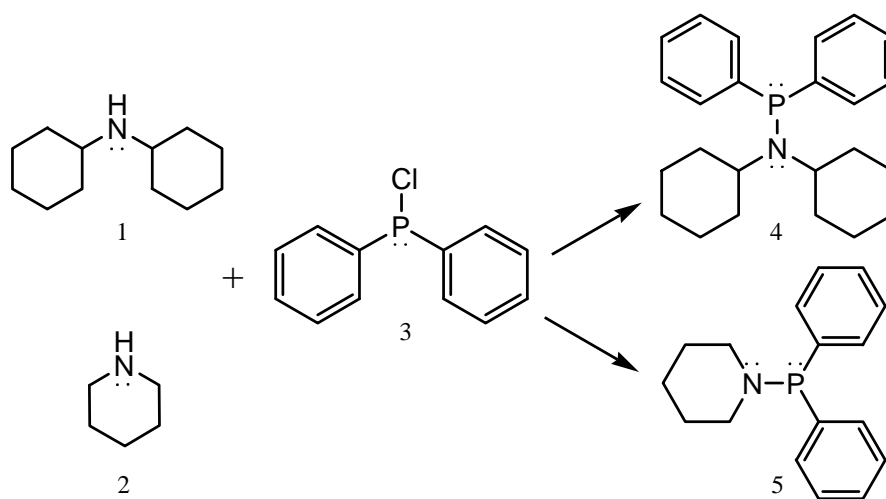
¹⁹ BUFORD, Neil, *et al.* Nitrogen Ligands on Phosphorus (III) Lewis Acceptors : A Versatile New Synthetic Approach to Unusual N–P Structural Arrangements. En: *Inorganic Chemistry*. Vol. 42. No. 4 (ene. 2003); p. 1087–1091.

²⁰ CRUZ, Sandra, *et al.* Síntesis verde de aminofosfinas quirales. En: Congress “Fernando Cabieses Molina” (19, 6 - 10 september, 2010, Villasimius, Cagliari, Italy). Abstract book of XIX° SILAE Congress. Vincenzo Barbarulo & Luca Rastrelli. 2010. p. 49.

nuevos sistemas fosfínicos para complejos organometálicos, especialmente en lo que respecta a la síntesis y la actividad del ligante.

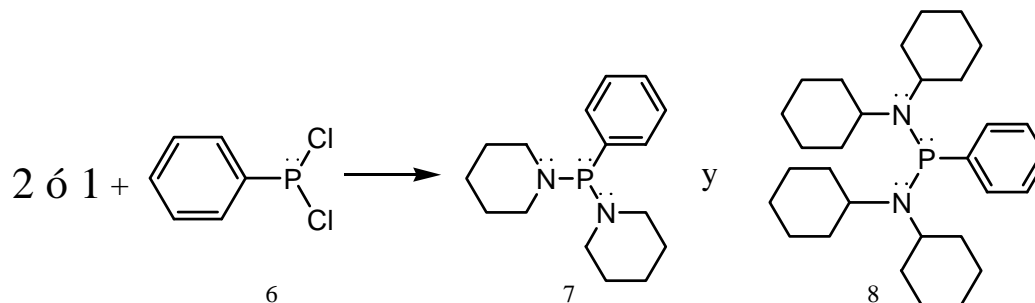
La mayoría de las metodologías reportadas para síntesis de aminofosfinas con enlaces P–N emplean bases orgánicas, entre ellas la trietilamina (Et_3N) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y bases inorgánicas como *n*-butil litio, sin embargo, en la revisión bibliográfica no se encontró el empleo de sodio para el mismo propósito, sin embargo Fei sugiere el empleo de metales alcalinos como bases en esta síntesis. Adicionalmente, los efectos electrónicos ocasionados por el enlace P–N y por los sustituyentes en el átomo del nitrógeno únicamente se miden formando un complejo del tipo $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ y por lo que no es posible predecir estos efectos de la aminofosfina antes de formación del enlace M–P. Por lo anterior se planteó realizar la síntesis de alquilaminofosfinas sustituidas con piperidina y N,N-diciclohexilamina como se observa en las figuras 1 y 2, modificando las metodologías de síntesis reportadas para aminofosfinas con piperidina intercambiando la base por sodio para realizar una deprotonación. De igual manera con la N,N-diciclohexilamina no se ha realizado este tipo de síntesis, y además existe un desconocimiento de los efectos electrónicos que pueden causar este tipo de sustituyentes en el átomo de fósforo lo que ha impedido un empleo más versátil de estas fosfinas como ligantes en complejos organometálicos. Así, con los resultados obtenidos en el desarrollo de ésta investigación se pretendía confirmar la siguiente hipótesis: la piperidina y la N,N-diciclohexilamina reaccionan con cloruros de fósforo para formar las respectivas alquilaminofosfinas y éstas presentan variaciones en sus propiedades electrónicas al cambiar el número y tipo de sustituyente amino.

Figura 1. Reacción general para la síntesis de aminofosfinas del tipo Ph_2PNR_2



Fuente: esta investigación

Figura 2. Reacción general para la síntesis de aminofosfinas del tipo $\text{PhP}(\text{NR}_2)_2$



Fuente: esta investigación

Teniendo en cuenta las anteriores afirmaciones, se hace meritorio realizar la siguiente pregunta: ¿Es posible sintetizar alquilamino fosfinas con piperidina y N,N-diciclohexilamina y cuál es el efecto causado en sus propiedades electrónicas, al variar el tipo y número de sustituyentes alquilamino sobre el átomo de fósforo?

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar alquilaminofosfinas con piperidina y N,N-diciclohexilamina y caracterizarlas por Resonancia Magnética Nuclear.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Obtener alquilaminofosfinas del tipo $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{NR}_2)_n$ donde NR es piperidina o N,N-diciclohexilamina y n es 1 y 2; a partir de cloruro de difenilfosfina y dicloruro de fenilfosfina, respectivamente.

2.2.2 Implementar condiciones de reacción propicias para la obtención de las alquilaminofosfinas objeto de estudio

2.2.3 Caracterizar las fosfinas obtenidas mediante técnicas de análisis espectroscópico como RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P ; espectrometría de masas y difracción de rayos X en caso de obtener monocristales.

2.2.4 Estudiar de manera preliminar el efecto electrónico de las fosfinas obtenidas, causado por los diferentes sustituyentes tipo alquilamino a través del análisis de los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P obtenidos en la etapa de caracterización.

3. MARCO CONTEXTUAL

3.1 MARCO TEORICO

Las fosfinas son compuestos orgánicos con fósforo trivalente como átomo central unido a tres diferentes sustituyentes, generando con ello diversidad estructural que depende del número y tipo de átomo al cual el fósforo esté enlazado. Esta investigación está enfocada en el estudio de aminofosfinas, las cuales son un tipo de fosfinas que presentan al menos un enlace fósforo–nitrógeno, es decir, el fósforo tiene como sustituyentes desde uno hasta tres grupos amino.

3.1.1 Características generales de las fosfinas. Las fosfinas (PR_3), con R como un grupo aril o alquil, son consideradas derivados del hidruro de fósforo o fosfina, PH_3 ²¹, pueden ser monodentadas, bidentadas y polidentadas, esto depende del número de átomos de fósforo dentro de su estructura²²; ejemplos de este tipo de fosfinas son la trifenilfosfina (PPh_3) que es monodentada y la dppe ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) y el BINAP que son ligantes bidentados mononucleares²³.

La geometría de las fosfinas es piramidal con ángulos de enlace C–P–C, que en fosfinas terciarias varía entre 98.6° para la trimetilfosfina (Me_3P) y 109.9° para la tris-(*t*-butil)fosfina, donde la diferencia en los ángulos está dada por el volumen de los sustituyentes, así, los grupos *t*-butilo son más voluminosos que los grupos metilo²⁴.

Las fosfinas terciarias del tipo PR_3 son compuestos de gran importancia en varias áreas de la química, entre ellas, la organometálica, ya que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser ampliamente modificadas de manera sistemática y predecible cambiando los sustituyentes que se encuentran enlazados al átomo de fósforo²⁵. Estos compuestos por poseer un par de electrones libres son conocidos como ligantes neutros y con él pueden formar enlaces con diferentes metales. Otra propiedad de las fosfinas es su capacidad de estabilizar una gran variedad de ligantes formando complejos del tipo $(R_3P)_nM-L$, entonces por sus propiedades químicas son conocidas como ligantes auxiliares²⁶.

²¹ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 291.

²² HONAKER, HOVLAND and SALVATORE, Op. cit., p. 31.

²³ PRETORIUS, Marié. Bi- and tridentate ligands and their use in catalysis. Johannesburgo, 2004, Tesis (Philosophiae Doctor in Chemistry). Rand Afrikaans University. Faculty of Science.p. 3.

²⁴ HONAKER, HOVLAND and SALVATORE, Op. cit., p. 31.

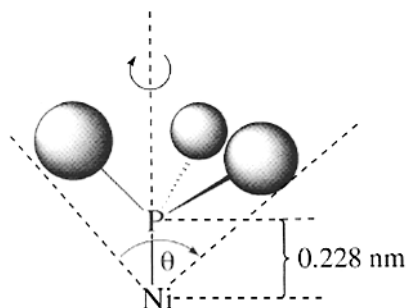
²⁵ CRABTREE, Op. cit., p. 99.

²⁶ ASTRUC, Didier. Organometallic Chemistry and Catalysis. Nueva York : Springer. 2007. p. 168.

3.1.2 Parámetros para establecer los efectos estéricos y electrónicos de las fosfinas. Este tipo de parámetros se basan en los estudios realizados por Tolman^{27,28} en complejos metálicos con ligantes de fósforo.

3.1.2.1 Ángulo cónico de Tolman. Este ángulo se obtiene construyendo un modelo espacial del complejo $M(PR_3)$, y permite la cuantificación del efecto estérico de las fosfinas. Dicho ángulo se define como el ángulo del vértice de un cono cilíndrico centrado a 2,28 Å del centro de un átomo de fósforo y que abarca el radio de Van der Waals de los átomos más externos de los sustituyentes enlazados al átomo de fósforo²⁹, es decir, éste ángulo se obtiene tomando un modelo espacial del complejo $M(PR_3)$, formando un cono (figura 3) cuyo ápice es el metal y los sustituyentes del ligante se encuentran generando un ángulo ³⁰. En caso de que el sustituyente pueda tener múltiples disposiciones espaciales se coloca de manera que forme el cono de menor tamaño.

Figura 3. Ángulo cónico de Tolman



Fuente: HILL. Organotransition : Metal Chemistry. 2002

Tolman³¹ para complementar su estudio sobre la influencia de los efectos estéricos de PR_3 investigó el equilibrio de disociación de complejos de $Ni(0)$. La constante de disociación K_d (ecuación 1) depende del volumen estérico de la fosfina (L), un incremento en K_d refleja un aumento en el volumen estérico de la fosfina expresado por el ángulo cónico, lo que significa que el complejo metálico tiende a disociarse por impedimento estérico. Esta cuantificación brinda información acerca de cómo es afectada la reactividad del centro metálico según

²⁷ TOLMAN. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. Op. cit., p. 314.

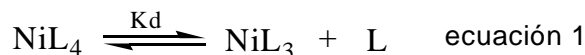
²⁸ TOLMAN, Chadwick. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands, substituent additivity. En: Journal of the American Chemical Society. Vol, 92, N° 10, (may. 1970); p. 2953 -2955

²⁹ ASTRUC, Op. cit., p. 168.

³⁰ HILL, Anthony. Organotransition Metal Chemistry . Nueva York : Wiley-Interscience. 2002. p. 23.

³¹ TOLMAN. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, Op. cit., p. 314-316.

el tamaño del ligante³². Se encuentra un ejemplo concreto del efecto del tamaño de las fosfinas en la reacción de hidroformilación con complejos de Rodio y monofosfinas, donde se observa que un aumento del ángulo cónico de Tolman conduce a una mayor selectividad hacia la formación del aldehído lineal³³.



3.1.2.2 Efectos electrónicos de las fosfinas. Para estudiar dicho efecto Tolman, utilizó la frecuencia vibracional en el espectro de infrarrojo del grupo carbonilo (ν_{CO}) de una serie de complejos de níquel del tipo $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ con sustituyentes carbonilo y fosfina (L). Tolman encontró que el valor de ν_{CO} disminuía a medida que la fosfina era de mayor capacidad electrodonora, porque incrementaba la densidad electrónica sobre el átomo de Níquel que a su vez cedía parte de densidad electrónica mediante el enlace de retrodonación con los grupos carbonilo³⁴. Sobre las propiedades electrónicas en 2005, Kulf, publicó una revisión que recopiló los avances que cuantifican y clasifican experimentalmente las propiedades de las fosfinas y grupos similares y los comparó con los métodos teóricos recientemente utilizados. En esa investigación, se describieron las escalas experimentales desarrolladas por investigadores como Stroimer, Tolman y Crabtree y métodos teóricos tal como PM3 aclarando que el método de Tolman es el más utilizado para la determinación de estos efectos. El ligante cambia la densidad electrónica sobre el centro metálico y determina el grado de retrodonación que puede ser observado por la presencia del grupo CO, el cual actúa como referente para determinar la densidad electrónica sobre el centro metálico³⁵.

- Variación del efecto electrónico de los sustituyentes en las fosfinas. Las características químicas de estos compuestos son definidas por dos tipos de interacciones con un átomo metálico (figura 4); la primera interacción es frontal entre el átomo de fósforo y el metal produciendo un enlace tipo σ que trae como consecuencia un incremento en la densidad electrónica sobre M y por lo anterior se conocen como buenos donores. La segunda interacción es lateral y sucede porque estas moléculas poseen orbitales vacíos de simetría π^* al enlace metal–ligante formando un enlace de retrodonación, que involucra el solapamiento de un orbital lleno del metal con un orbital vacío del ligante, de esta forma pueden recibir densidad electrónica del metal. Esta interacción puede ocurrir de dos maneras,

³² YAMAMOTO, Akio. Organotransition Metal Chemistry : Fundamental Concepts and Applications. New York : Wiley-Interscience publications, 1986. p. 206.

³³ Ibíd., p. 207–208.

³⁴ CRABTREE, Op. cit., p. 100.

³⁵ KÜLF, Olaf. Predicting the net donating ability of phosphines—do we need sophisticated theoretical methods?. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 249 (nov. 2005); p 694.

fundamentalmente por la presencia de orbitales d vacíos del fósforo los cuales tienen la simetría apropiada para solaparse con orbitales t_{2g} ocupados del metal (figura 5.a). Alternativamente, los enlaces con los que están enlazados los sustituyentes al fósforo, generan orbitales de antienlace (σ^*) vacíos, los cuales también muestran simetría local con respecto a la del vector del enlace M–P (figura 5.b). A medida que la electronegatividad de los sustituyentes del fósforo aumenta (Alquil < aril < alcóxido < haluro), como se observa en figura 6, la energía de los orbitales d de este átomo y los orbitales σ^* disminuye, por esta razón incrementa la facilidad de cualquier interacción de retrodonación del metal (aceptor) ^{36,37}. En otras palabras un sustituyente más electronegativo como el flúor en PF_3 reduce el carácter donador del compuesto, debido a que existe menor transferencia electrónica del fósforo hacia el metal ³⁸. A continuación se presenta una serie que relaciona el carácter de donador y acidez de fosfinas ³⁹.

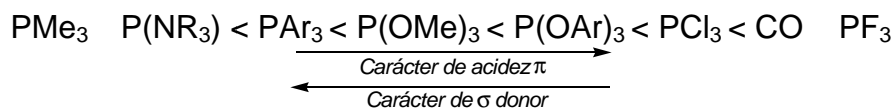
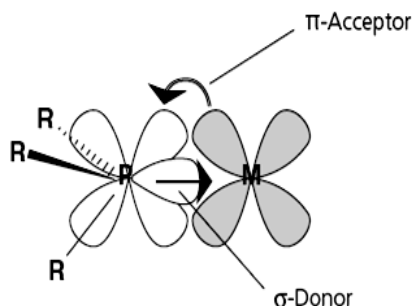
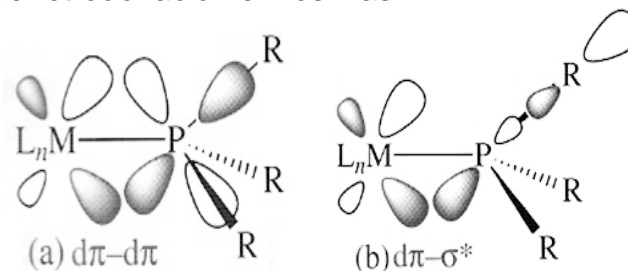


Figura 4. Estructura de los enlaces donador y aceptor del ligante fosfina para un determinado metal



Fuente: CRABTREE, R. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 2005

Figura 5. Enlace de retrodonación en fosfinas



Fuente: HILL, A. Organotransition Metal Chemistry. 2002.

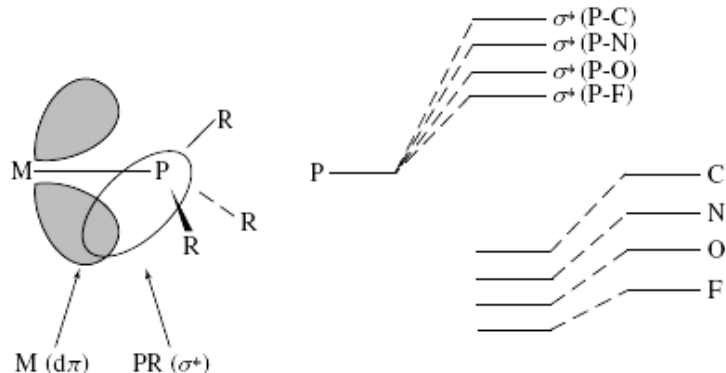
³⁶ HILL, Op. cit., p. 33.

³⁷ CRABTREE, Op. cit., p. 100.

³⁸ COTTON, A. y WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. México : Limusa S.A. 2001. p. 118.

³⁹ CRABTREE, Op. cit., p. 100.

Figura 6. Papel del orbital σ^* vacío del P-R en PR_3

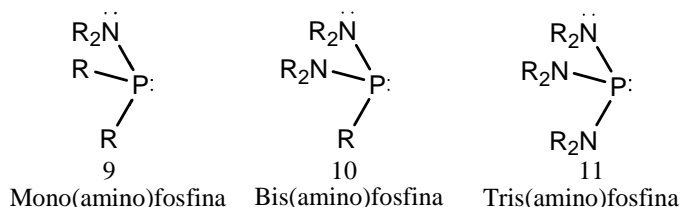


Fuente: CRABTREE. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 2005

3.1.3 Aminofosfinas

3.1.3.1 Generalidades de aminofosfinas. En años recientes se ha dado importancia a la síntesis y química de coordinación de ligantes de fósforo (III) que contiene enlaces P-N, los cuales se conocen como aminofosfinas o fosfazanos. Las aminofosfinas son compuestos donde el átomo central de fósforo está unido a una amina primaria o secundaria (figura 7) y se clasifican según el número de grupos amino unidos al átomo de fósforo⁴⁰.

Figura 7. Representación estructural de mono, bis y tris(amino)fosfinas



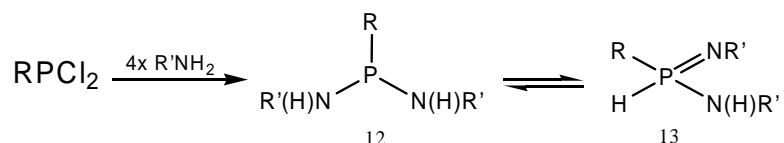
Fuente: GOPALAKRISHNAN. Aminophosphines: Their Chemistry and Role as Ligands and Synthons. 2009

En general, cuando se tienen aminofosfinas formadas a partir de aminas primarias, al incrementar el número de grupos amino sobre el centro de fósforo, la estabilidad de las aminofosfinas decrece, por lo que las monoaminofosfinas, $R_2PN(H)R'$ ($R, R' =$ alquil o aril) tienden a ser más estables y fáciles de preparar que una aminofosfina secundaria, $RP[N(H)R']_2$ que son menos estables que las monoaminofosfinas, especialmente aquellas que poseen sustituyentes alquil, ya que pueden fácilmente sufrir reacciones de condensación para dar compuestos del tipo $N=P(IV)-N$ (figura 8), donde los tautómeros 12 y 13 coexisten en solución.

⁴⁰ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 293.

Para evitar la formación de este tipo de compuestos se puede incrementar el volumen de los sustituyentes amino que tiene el fósforo por lo que el proceso de formación de la especie 13 se inhibe⁴¹.

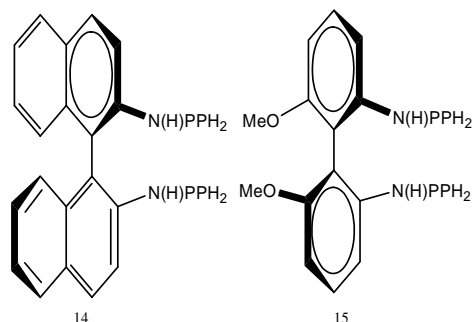
Figura 8. Reacción de obtención de aminofosfinas secundarias



Fuente: FEI and DYSON. The Chemistry of Phosphinoamides and Related Compounds. 2005

Esta familia de ligantes es sumamente atractiva, ya que desde las rutas de formación del enlace P–N se pueden realizar variadas modificaciones estructurales⁴². Muchos ligantes aminofosfinas y sus complejos se han investigado en varios procesos catalíticos como las reacciones de Heck y de Suzuki, entre otras. También se ha encontrado que las aminofosfinas con centros quirales tienen aplicación en catálisis asimétrica, en particular la aminofosfina BINOL y sus análogos, estructuras 14 y 15 de la figura 9, combinados con varios metales de transición exhiben excelente actividad catalítica⁴³.

Figura 9. Estructuras de la aminofosfina BINOL y su análogo, dos aminofosfinas empleadas como ligantes en catálisis asimétrica



Fuente: FEI and DYSON. The Chemistry of Phosphinoamides and Related Compounds. 2005.

3.1.3.2 Nomenclatura de aminofosfinas. En compuestos de fósforo, y en especial la concerniente a aminofosfinas no existe una nomenclatura estándar debido a que los compuestos de fósforo con enlace P–N en la literatura son reportados con

⁴¹ FEI, Zhaofu and DYSON, Paul. The chemistry of phosphinoamides and related compounds. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 249 (abr. 2005); p. 2058.

⁴² GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 291–293.

⁴³ FEI and DYSON, Op. cit., p. 2058.

diferentes nombres. Los nombres más empleados son aminofosfinas, fosfinoaminas, fosfinoamidas, amidas de fósforo, fosfazanos y amidofosfuros. Sin embargo, el nombre más utilizado es aminofosfinas, aunque este término es confundido por muchos autores, ya que denominan aminofosfinas a compuestos formados de la reacción de un cloruro de fósforo con un amina cuyo producto presenta en su estructura un enlace P–C–N en lugar del enlace P–N–C⁴⁴.

Durante la revisión bibliográfica acerca de este tema, sólo se encontró un reporte sobre algunas consideraciones relacionadas con la nomenclatura de compuestos orgánicos con fósforo, el cual data de 1954, y en el que se habla de la existencia de varias nomenclaturas, en las que sobresalen la estadounidense, la británica y la sueca. En la tabla 2, se muestran algunos ejemplos de los nombres dados a compuestos organofosforados. La nomenclatura sueca es la más usada por la mayoría de los autores, y se basa en la designación de todos los derivados orgánicos de fósforo trivalente⁴⁵. En esta investigación, las aminofosfinas sintetizadas son nombradas de acuerdo a la nomenclatura sueca, donde se nombra primero el sustituyente amino, seguido de la palabra fosfina, adicionalmente se utilizaron los prefijos Bis y Tris para cuando la estructura presenta dos y tres grupos amino.

Tabla 2. Adaptación de la tabla “Examples of the old American British and German nomenclatures and the new AngloAmerican and Suedish proposals”

Fórmula	Estadounidense	Británica	Estadounidense y Británica	Sueca
RPH_2	Alquifosfina	Alquifosfina	Alquifosfina	Alquil-fosfina
$RP\ NR$	–	–	(alquil)(alquilimino) fosfina	Alquilimino-alquifosfina
R_2PCI	Cloruro de dialquifosfonio	–	Cloruro de alquifosfonio	Dialquil-cloro-fosfina
$RP(OR)(NR_2)$	Fosfinito de Alquil dialquilamidoalcano	–	Alquil dialquil-alquifosfoamidita	Dialquilamino-alcoxi-alquifosfina
$R_2P(NR_2)$	Dialquil-dialquifosfino amida	Dialquil-dialquilaminofosfina	Dialquil-dialquifosfino amida	Dialquilamino-dialquil-fosfina

Fuente: LARSSON, HOLMSTEDT and TJUS. Some Considerations Regarding the Nomenclature of Organic Phosphorus Compounds. 1954

3.1.3.3 Propiedades de aminofosfinas. En general, las aminofosfinas son compuestos solubles en solventes orgánicos, muchas de ellas son térmicamente estables, pero son sensibles al oxígeno del aire como también a la humedad; por lo que se hace necesario su almacenamiento y manipulación bajo condiciones de atmósfera seca e inerte. Dicho requerimiento lo cumplen las técnicas Schlenk que

⁴⁴ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p.293.

⁴⁵ LARSON, Lennart, HOLMSTEDT, Bo and TJUS, Erling. Some considerations regarding the nomenclature of organic phosphorus compounds. En: Acta Chemica Scandinavica. Vol. 8 (1954); 1564–1566.

permiten la obtención y/o posterior manipulación de las aminofosfinas y sus derivados. En cuanto a la basicidad de las aminofosfinas, sus valores de pKa no han podido ser determinados con exactitud debido a la competencia de nitrógeno por la protonación impidiendo la obtención de valores experimentales. Aún así se encuentran algunas investigaciones que indican que las aminofosfinas son bases muy poderosas comparables con las aminas terciarias y las fosfinas alquílicas terciarias. La nucleofilicidad de las aminofosfinas está principalmente gobernada por la disposición inmediata del par electrónico libre sobre el átomo de fósforo⁴⁶. Estudios estructurales de aminofosfinas terciarias, han mostrado que esta clase de compuestos exhiben varios rasgos estructurales similares: dos ángulos de enlace N–P–N de 98° y uno de 110°; dos enlaces P–N cortos de entre 169 a 170 Å. También se encontró que uno de los átomos de nitrógeno, el que presenta un enlace más largo con el átomo de fósforo, tiene una hibridación sp^3 y su par solitario está *anti* al par solitario del fósforo. Los dos átomos de nitrógeno restantes presentan hibridación sp^2 y sus pares solitarios están aproximadamente paralelos al par solitario del fósforo y entre ellos⁴⁷.

3.1.3.4 Técnicas empleadas para la síntesis de aminofosfinas. La mayoría de aminofosfinas son compuestos sensibles al aire y a la humedad, además la manipulación de los cloruros de fósforo, compuestos de partida para su síntesis, requieren también del uso de técnicas sensibles al aire. Por eso son varias las técnicas que se emplean en la síntesis de aminofosfinas, entre las que se encuentran la técnica Schlenk y la caja de guantes, ambos métodos pueden ser utilizados en la manipulación de grandes cantidades de sólidos y líquidos, sin embargo la técnica Schlenk es mucho más eficiente y más segura⁴⁸ y la cual fue utilizada en esta investigación y se describe continuación.

- Técnica Schlenk. Es una técnica experimental conveniente para la manipulación de compuestos sensibles al aire, que fue desarrollada por Wilhelm Johann Schlenk. El tubo Schlenk consiste de un tubo largo con un brazo lateral el cual permite evacuar el aire y llenarlo con gas inerte. El tubo Schlenk tiene forma de lágrima el cual facilita la agitación de mezclas de reacción y la evaporación de solventes al vacío, mientras permite verter y desechar los sólidos. En la actualidad los usos de la técnica Schlenk son permitir la transferencia de líquidos o sólidos bajo el flujo de un gas inerte⁴⁹.

⁴⁶ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p.297.

⁴⁷ ROMMING, Christian and SONGSTAD, Jon. Structural Studies on the Phosphorus–Nitrogen Bond.I. The Crystal Structure of Tris(morpholino)phosphine and Tris(piperidino)phosphine. En: Acta Chemica Scandinavica A. Vol. 32 (1978); p. 689.

⁴⁸ SHRIVER, Op.cit., p. 1.

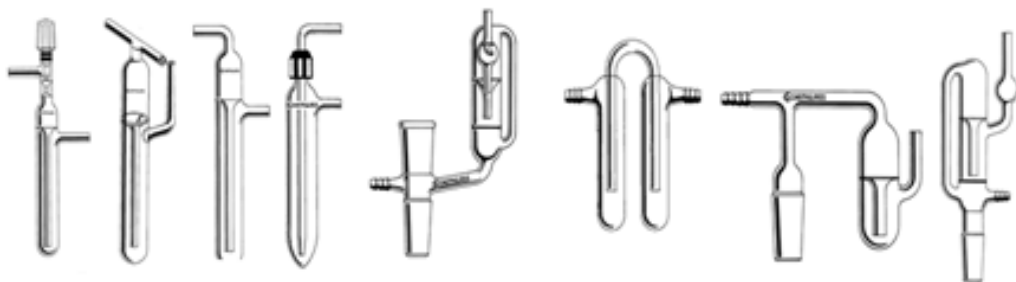
⁴⁹ Ibíb., p. 30.

51 52

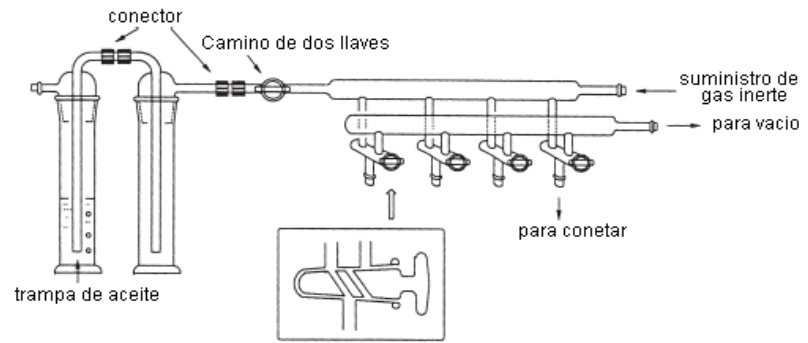


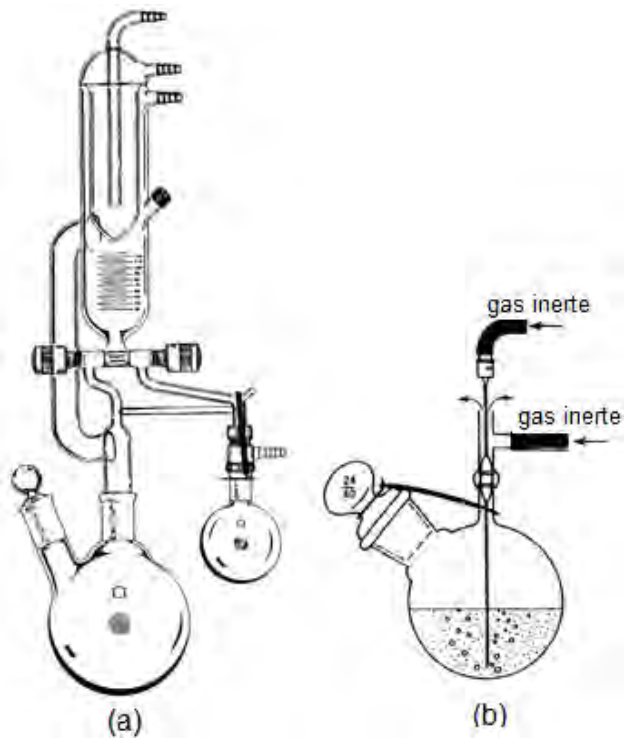
Balones Schlenk

Tubos Schlenk



Burbujeadores

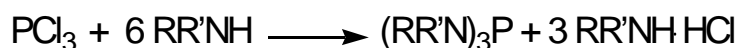




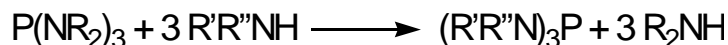
destilación sobre sodio en atmósfera inerte y en presencia de una pequeña cantidad de benzofenona⁵⁵.

3.1.3.5 Métodos de síntesis de aminofosfinas. La síntesis de aminofosfinas comprende la creación de uno, dos o tres enlaces P–N alrededor de un centro de fósforo trivalente, que pueden ser generados por varios métodos, entre los más utilizados están las reacciones de condensación y las reacciones de transaminación que se describen a continuación⁵⁶.

▪ Reacción de condensación. Es la reacción más empleada en la síntesis de aminofosfinas ya que los materiales de partida (cloruro de fósforo y amina) se encuentran disponibles en el mercado, son de naturaleza muy reactiva, una vez llevada a cabo la reacción se puede separar con facilidad el subproducto de reacción (clorhidrato de la amina). También se tiene la posibilidad de ejercer control sobre la reacción mediante la correcta elección de las condiciones de reacción, entre ellas están la elección del solvente, temperatura, tiempo de reacción, relación molar entre el haluro de fósforo y la amina y/o el orden de adición de los reactivos. Esta reacción utiliza como reactivos de partida haluros de fósforo, en particular, tricloruro de fósforo y una amina primaria o secundaria, como se observa en la siguiente ecuación⁵⁷:



▪ Reacción de transaminación. Esta reacción es otro método para la síntesis de aminofosfinas y consiste generalmente en la formación de una nueva aminofosfina a partir de otra ya sintetizada y es favorable sólo cuando la amina que se forma como subproducto es un compuesto simple, pequeño y volátil. Por esta razón las reacciones de transaminación que se han reportado son principalmente a partir de tris(dimetilamino)fosfina y tris(diethylamino)fosfina, donde la dimetilamina y dietilamina son los subproductos de reacción. Otra desventaja de este método es su limitado control sobre el curso de la reacción, sin embargo ofrece como ventaja la no formación del clorhidrato de amina; situación que si se observa en la reacción de condensación. La reacción se lleva a cabo empleando una aminofosfina terciaria y una amina secundaria de acuerdo a la siguiente ecuación⁵⁸:



⁵⁵ MURPHY, Op. cit., p. 3.

⁵⁶ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 293.

⁵⁷ *Ibíd.*, p. 293-294.

⁵⁸ *Ibíd.*, p. 296.

3.1.3.6 Caracterización de aminofosfinas. Para la caracterización de las aminofosfinas se puede hacer uso de una gran variedad de técnicas espectrales entre las cuales la que más se destaca es la técnica de Resonancia Magnética Nuclear. En Espectroscopía de RMN, las aminofosfinas ofrecen un buen margen de espectros multinucleares, ^1H , ^{13}C y ^{31}P . En general son compuestos estables en soluciones con diferentes solventes deuterados, propiedad que se aprovecha para observar las características estructurales de los compuestos y su comportamiento en solución. La técnica de ^{13}C -RMN busca establecer la afectación de las señales cuando hay variación en la longitud de los enlaces P-N debido a las diferencias en hibridación de los átomos de nitrógeno. Para los compuestos con centro P(III), las constantes de acoplamiento $^2J_{PNC}$ se encuentran entre 15 a 20Hz y probablemente son positivas mientras que para compuestos de fósforo pentavalente, esas constantes son pequeñas o no se observan. Esto se puede atribuir a la interacción entre el par libre del fósforo y el par libre del nitrógeno, el pequeño ángulo diedro y grandes constantes de acoplamiento. Las constantes de $^3J_{PNC}$ no se ven afectadas por el estado de oxidación del átomo central de fósforo⁵⁹. La sonda de ^{31}P -RMN ha mostrado ser de gran utilidad para la identificación de compuestos organofosforados. Se han realizado varios intentos teóricos y experimentales con un número de fosfinas para predecir los cambios en el desplazamiento químico (δ) con respecto a los grupos enlazados al átomo de fósforo. Külf establece que los valores para δ dependen en gran medida de la naturaleza, electronegatividad, propiedades estéricas, efectos enlazantes de los sustituyentes en el átomo de fósforo y de los ángulos de enlace en torno al átomo central de fósforo⁶⁰. La información ofrecida por la técnica de difracción de Rayos X ha servido para caracterizar estructuralmente una gran variedad de aminofosfinas. Entre algunos de los más representativos e interesantes ejemplos están $(\text{PhNH})_3\text{P}$, $[(\text{PhNH})_2\text{P}]_2\text{NPh}$, $(\text{CH}_2)_2(\text{N}-t\text{-Bu})_2\text{PCl}$, $\text{Ph}_2\text{PNHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$, entre otros⁶¹.

3.2 ANTECEDENTES

En 1970, Cowley y *et al*⁶² realizaron un estudio acerca de la estereoquímica de aminofosfinas mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear Protónica variando el rango de temperatura de 40 a -150°C de una serie de aminofosfinas del tipo R_2NPXY (tabla 3), las cuales eran volátiles y fueron sintetizadas empleando la técnica Schlenck y para su purificación se utilizó

⁵⁹ BERGENSEN, Knut, PEDERSEN, Bjord and SONGSTAND, Jon. ^{13}C NMR studies on some tris-(dialkylamino)phosphines tris(dialkylamino)phosphines chalcogenides and tris(dialkylamino)arsine. En: Acta Chemica Scandinavica A. Vol. 35. N° 2 (1981); p. 147-149.

⁶⁰ KÜLF, Olaf. Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. Berlín : Springer, 2008. p. 9.

⁶¹ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 300.

⁶² COWLEY, A. H., *et al*. The stereochemistry of aminophosphines. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 92, No. 17 (ago. 1970); p. 5206 - 5213.

destilación fraccionada al vacío. En este estudio, los autores reconocen la importancia de trabajar con RMN para la determinación de las velocidades de los procesos estereoquímicos, asignación de las preferencias conformacionales a bajas temperaturas y los factores que podrían influir en las magnitudes de las barreras de torsión o inversión en éste tipo de compuestos que para las aminofosfinas están afectadas tanto por el fósforo como los átomos de nitrógeno poseedores de pares electrónicos desapareados y donde los posibles procesos estereoquímicos implican la rotación alrededor del enlace P–N. Para realizar los cálculos de las velocidades de los cambios estereoquímicos, correlacionaron los espectros experimentales de RMN con simulaciones espectrales computarizadas obteniendo una ecuación lineal. Igualmente encontraron que las barreras de inversión del nitrógeno piramidal no son determinantes en la estereoquímica de las aminofosfinas, sin embargo las barreras de torsión del enlace P–N si lo son. Estas barreras las discutieron desde el punto de vista estérico, de las repulsiones electrónicas de los pares electrónicos desapareados y del enlace p –d , ya que la barrera de rotación del enlace P–N disminuye con la presencia de éste tipo de interacciones. También reportan que aminofosfinas asimétricas, R₂NPX₂ sufren rotación más rápida en torno al enlace P–N en la escala de tiempo a -80° y con los grupos R diastereoscópicos a menos de -120° sugiriendo que junto con factores estéricos existe una conformación del tipo *gauche* a bajas temperaturas.

Tabla 3. Aminofosfinas del tipo R₂NPXY, solventes y temperaturas en experimentos de RMN estudiados en “The stereochemistry of aminophosphines”

R	X	Y	Solvente	Temp. °C
CH ₃	Cl	Cl	CHFCI ₂	-74 -125
CH ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₂ Cl ₂	-80 -142
CH ₃	Cl	CF ₃	CFCI ₃	30 -100
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHFCI ₂	-130
CH ₃	F	F	CHFCI ₂	-108
CH ₃ CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHFCI ₂	-80
CH ₃ CH ₂	Cl	Cl	CFCl ₂ -CDCl ₂ (1:1)	-80
CH ₃	Cl	N(CH ₂) ₂	CHFCI ₂	-120

Fuente: COWLEY, *et al.* The Stereochemistry of Aminophosphines. 1970.

Cinco años después, Cowley *et al.*⁶³ realizaron el estudio por ¹H–RMN, ¹³C–RMN y ³¹P–RMN de las aminofosfinas (*i*-C₃H₇)NHP(C₆H₅)₂(14), (*i*-C₃H₇)NHP(C₆F₅)C₆H₅ (15), (*i*-C₃H₇)NHP(C₆F₅)₂ (16), (*i*-C₃H₇)NHP(C₆H₅)₂(CH₃)I (17), y de sus sales (*i*-

⁶³ COWLEY, A., *et al.* Hydrogen- 1, carbon- 13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral studies of some phenyl- and perfluorophenyl-substituted aminophosphines and aminophosphonium salts. En: Inorganic Chemistry. Vol. 14, No. 8 (ago. 1975); p. 1851–1855.

C_3H_7)NHP(C_6F_5) C_6H_5 (CH_3) BF_4 (18) y (*i*- C_3H_7)NHP(C_6H_5) $_2$ (CH_3) BF_4 (19). Los autores se interesaron en los valores de RMN de los compuestos 14–19 para seguir el comportamiento del protón resonante de la amina puesto que de éste depende el desplazamiento químico y solvente empleado; otro aspecto observado, es que existen acoplos a largo alcance (hasta cinco enlaces) entre los flúor *orto* de C_6F_5 y los protones del metilo en 18 y 19. También reportaron que estos efectos son producto de la degeneración de J_{PNH} y J_{HCNH} observadas en el triplete para el protón de la amina en 17, que es similar al de 15 y 18 que poseen centros quirales, que para 14 y 19 se resuelve a un doble doblete y en 16 es un triplete en lugar del esperado multiplete. En espectroscopía ^{31}P -RMN (tabla 4) observaron que en las aminofosfinas 14–16 existe un aumento progresivo en el desplazamiento químico, donde el átomo central es sustituido por grupos pentafluorofenil, lo cual es una característica de éste tipo de compuestos. Los compuestos 15 y 16 exhibieron un acople entre los núcleos de fósforo y los flúor *orto*.

Tabla 4. Valores de ^{31}P -RMN para aminofosfinas y sales de aminofosfonio

Compuesto	ChemShift ^a	Multiplicidad ^b
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6H_5) $_2$ (14)	- 30,43 ^c	s
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6F_5) C_6H_5 (15)	- 15,99 ^c	t
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6F_5) $_2$ (16)	+ 2,06 ^c	q
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6H_5) $_2$ (CH_3)I (17)	- 34,42 ^d	s
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6F_5) C_6H_5 (CH_3) BF_4 (18)	- 32,58 ^e	m
(<i>i</i> - C_3H_7)NHP(C_6H_5) $_2$ (CH_3) BF_4 (19)	- 21,20 ^f	m

a: Desplazamientos químicos relativos a H_3PO_4 externo en ppm
b: Bajo condiciones de desacople protónico del ruido.
c: 50%v/v en C_6H_6 , d: en $CHCl_3$, e: en CH_3CN , f: en DMS

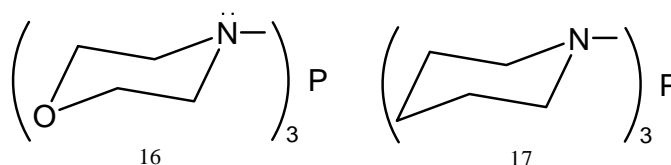
Fuente: COWLEY, A. *et al.* Hydrogen-1, Carbon-13, and Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Studies of Some Phenyl – and Perfluorophenyl-Substituted Aminophosphine and Aminophosphine Salts.1975.

Las aminofosfinas sintetizadas a partir de piperidina han sido de interés en Química, sobre todo para estudiar y/o establecer los factores estereoquímicos que afectan la geometría de estos compuestos y generar patrones en las estructuras de las aminosfosfinas. Es por esto que en 1978, Romming y Songstad⁶⁴ mostrando únicamente los datos de difracción de rayos X, determinaron la estructura cristalina de tris(morfolino)fosfina, $[O(CH_2CH_2)_2N]_3P$ (16) y de tris(piperidino)fosfina, $[(CH_2CH_2)_2N]_3P$ (17), (figura 13); que para 16 es triclinica y para 17 es monoclinica. Ambos compuestos exhibieron varias características estructurales similares, como la presencia de dos ángulos de enlace NPN

⁶⁴ ROMMING, Christian and SONGSTAD, Jon. Structural Studies on the Phosphorus-Nitrogen Bond.I : The Crystal Structure of Tris(morpholino)phosphine and Tris(piperidino)phosphine. En: Acta Chemica Scandinavica A. Vol. 32 (1978); p. 689–699.

pequeños de 98° y uno grande de 110° , dos enlaces P–N de 1,69 Å y 1,70 Å y uno de 1,726 Å. El átomo de nitrógeno que está enlazado al fósforo posee esencialmente hibridación sp^3 y su par electrónico desapareado se encuentra en posición *anti* al par electrónico desapareado del fósforo y los otros dos átomos de nitrógeno restantes tienen hibridación sp^2 donde cada uno de sus pares electrónicos están aproximadamente perpendiculares al par electrónico del fósforo. La principal diferencia entre estos dos compuestos radica en la dirección de los sustituyentes, donde para 16 los grupos morfolino están opuestos y para 17 los grupos piperidino están en igual dirección.

Figura 13. Estructuras de la tris(morfolino)fosfina y tris(piperidino)fosfina

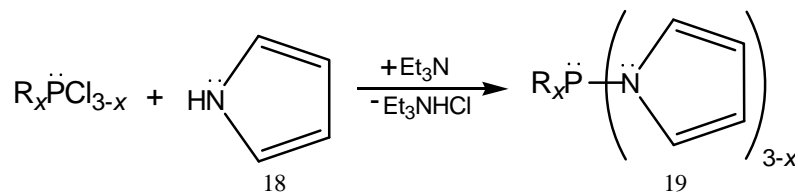


Fuente: ROMMING and SONGSTAD. Structural studies on the phosphorus-nitrogen bond. I : the crystal structure of tris(morpholino)phosphine and tris(piperidino)phosphine. 1978.

En 1995, Moloy y Petersen⁶⁵ publicaron un estudio relacionado con la química de coordinación de N-pirrolil fosfinas ($P-NC_4H_4$) y sintetizaron la serie del tipo $PPh_x(\text{pirrolil})_{3-x}$ con $x=0-2$ (figura 14) y $(\text{pirrolil})_2P(CH_2)_2P(\text{pirrolil})_2$ preparados a partir de la reacción de pirrol haluros de fósforo y una base. Con estos compuestos se prepararon complejos del tipo *trans*- $RhCl(CO)[PPh_x(\text{pirrolil})_{3-x}]_2$ y $Mo(CO)_4[(\text{pirrolil})_2P(CH_2)_2P(\text{pirrolil})_2]$. Las frecuencias de vibración del grupo carbonilo en IR para los anteriores complejos estaban desplazadas significativamente a un campo de más alta energía en comparación con los fosfinas tradicionales indicando que las N-pirrolil fosfinas son pobres donores y buenos aceptores según sugieren los análisis de espectroscopía de rayos X para la estructura del *trans*- $RhCl(CO)[P(\text{pirrolil})_3]_2$ cuyas longitudes de enlace Rh–P son más cortas en comparación a las encontradas para complejos similares. El carácter aceptor de las N-pirrolil fosfinas es similar a la de $P(C_6F_5)_3$ y excede al del fosfito $P(OPh)_3$. Los análisis de rayos X permitieron concluir que los sustituyentes N-pirrolil, fenil y N-pirrolidino producen contribuciones similares en los ángulos cónicos. Adicionalmente realizaron la síntesis de $P(\text{pirrolidino})_3$ comprobando que es buen donador.

⁶⁵ MOLOY, Kenneth and PETERSEN, Jeffrey. N-Pyrrolyl Phosphines : An Unexploited Class of Phosphine Ligands with Exceptional π -Acceptor Character. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 117, No. 29 (jul. 1995); p. 7707–7708.

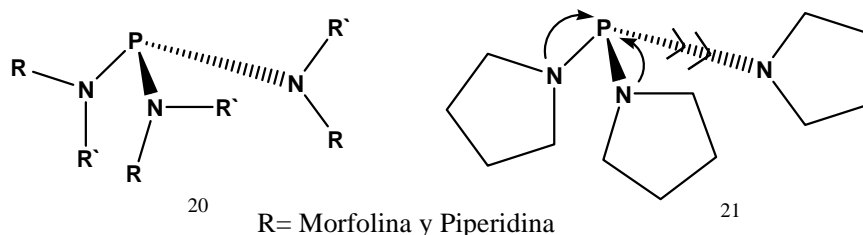
Figura 14. Reacción general de síntesis de N-pirrolilfosfinas



Fuente: MOLOY and PETERSEN. N-Pyrrolyl Phosphines : An Unexploited Class of Phosphine Ligands with Exceptional π -Acceptor Character. 1995.

Clarke y *et al*⁶⁶ empleando el método de Moloy y Petersen, midieron la ν_{CO} del espectro de IR de los complejos *trans*-(R₃P)₂Rh(CO)Cl con las respectivas N-pirrolidinil fosfinas, encontrando que éstas tienen mayor fuerza electrodonora que alquifosfinas como Me₃P y Et₃P concluyendo que las alquifosfinas tienen mayor fuerza electrodonora que las arilfosfinas y pueden formar complejos con múltiples aplicaciones en catálisis. Igualmente encontraron que las tris(alquilamino)fosfinas son ligantes fuertemente electrodonores y la alta basicidad del átomo de fósforo (fuerza donador) proviene de la donación del par libre del nitrógeno hacia el átomo de fósforo. En estudios de difracción de rayos X de las tris(alquilamino)fosfinas y sus complejos metálicos se observó que esos ligantes contienen dos enlaces P–N cortos con el nitrógeno planar y un enlace P–N largo con un átomo de nitrógeno no planar (figura 15). Esto sugiere que sólo dos de los grupos amino donan densidad electrónica al fósforo mientras que el tercer sustituyente amino actúa como un átomo electronegativo enlazado al fósforo y por tanto reduce la basicidad total de la fosfina. Por lo anterior, los autores describen la preparación de nuevas di(N-pirrolidino)alquifosfinas en búsqueda de ligantes fosfina con mayor fuerza electrodonora las cuales podrían tener numerosas aplicaciones en catálisis. Estas fueron preparadas por la adición de un exceso de pirrolidina al apropiado dicloruro de fosfina (R₂PCl₂; R: Ph, Me, *t*-Bu) obteniendo productos con 90–98% de pureza.

Figura 15. Estructuras de tris(alquilamino)fosfinas y tris(N-pirrolidino)fosfinas

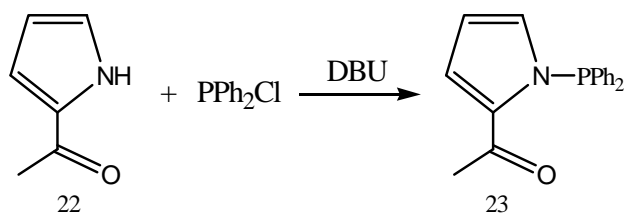


Fuente: CLARKE *et al.* P–N bond formation as route to highly electron rich phosphine ligands. 2000.

⁶⁶ CLARKE, Matthew; *et al.* P–N bond formation as route to highly electron rich phosphine ligands. En: Chemical Communications. N° 20 (sep. 2000); p. 2065–2066.

En 2001, Andrews *et al*⁶⁷ reportan la síntesis de la N-pirrolilfosfina cetofuncionalizada $\text{Ph}_2\text{PNC}_4\text{H}_3\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2$ (23) la cual fue preparada con un rendimiento del 73%, mediante la reacción mostrada en el figura 16. La reacción fue lenta cuando se utilizó como base Et_3N tardando cuarenta y 48h para completarse. Sin embargo, el uso de una base fuerte como el DBU redujo el tiempo de reacción a dos horas. Entonces, a una solución de 2-acetilpirrol en THF se le adicionó secuencialmente con agitación DBU y Ph_2PCL . La mezcla de reacción se agitó por dos horas y la solución fue filtrada para remover el $[\text{DBUH}]\text{Cl}$. El filtrado fue evaporado a presión reducida obteniéndose un sólido blanco el cual fue lavado con hexano y recristalizado de THF-hexano, obteniéndose cristales. Los autores trabajaron con el anillo pirrol por su comportamiento como un grupo electroatrayente y al funcionalizarlo se obtuvo una aminofosfina con mayor carácter donador y un alto carácter aceptor proveniente del pirrol.

Figura 16. Reacción para la formación de $\text{Ph}_2\text{PNC}_4\text{H}_3\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2$



Fuente: ANDREWS *et al.* Functionalised N-pyrrolyl Phosphine: Synthesis and Molybdenum Chemistry of the New Ketophosphine. 2001

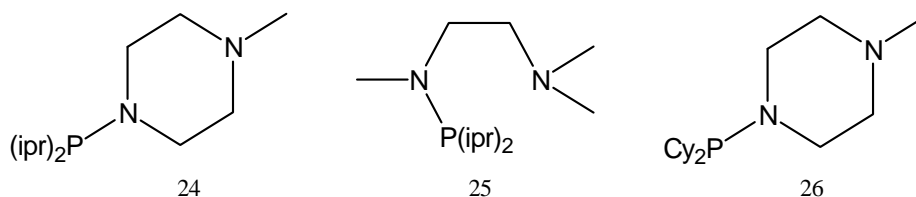
Clarke *et al*⁶⁸ sintetizaron las fosfinas 24–26, (figura 17) y formaron los respectivos complejos con paladio que luego fueron evaluados como catalizadores en las reacciones de Suzuki con cloroarenos. La fosfina 24 fue preparada por la adición de cloruro de di-(isopropil)fosfina ($i\text{-pr}_2\text{PCL}$) en Et_2O , a una solución de Et_3N y N-metilpiperazina a temperatura ambiente. Seguidamente, los autores extrajeron Et_3NHCl y obtuvieron la fosfina de la estructura 24 como un líquido sensible a la humedad y al aire, estable bajo atmósfera inerte. Siguiendo el método anterior se obtuvieron los ligantes 27 y 28 utilizando N,N,N',N'-Tetrametil-etano-1,2-diamina con $i\text{-pr}_2\text{PCL}$ para 25 y cloro-diciclohexilfosfina con N-metilpiperazina para obtener 26. Además, el ligante 25 no cataliza la reacción de Suzuki (figura 18) para el *p*-clorotolueno, concluyendo así, que la presencia de sustituyentes amina potencialmente donores es significativo para el desempeño del complejo, y

⁶⁷ ANDREWS, Christopher; *et al.* Functionalised N-pyrrolyl phosphines : synthesis and molybdenum chemistry of a new ketophosphine. En: New of Journal Chemical. Vol. 25 (may. 2001); p. 824–826.

⁶⁸ CLARKE, Matthew; COLE-HAMILTON, David and WOOLLINS, Derek. Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphine and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides. En: Journal of the Chemical Society : Dalton Transactions. N° 19 (sep. 2001); p. 2721–2723.

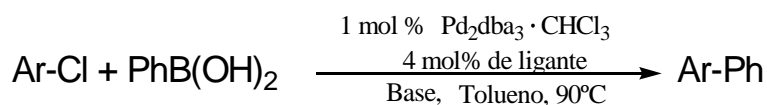
sugirieron que una fosfina ciclohexilsustituída (26) es más adaptable como ligante que la isopropilfosfina (24).

Figura 17. Aminofosfinas sintetizadas a partir de $i\text{-pr}_2\text{P}\text{Cl}$ y N-metilpiperazina



Fuente: CLARKE *et al.* Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphine and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides. 2001

Figura 18. Reacciones de Suzuki de cloroarenos con ligantes aminofosfina sintetizadas a partir de $i\text{-pr}_2\text{P}\text{Cl}$ y N-metilpiperazina

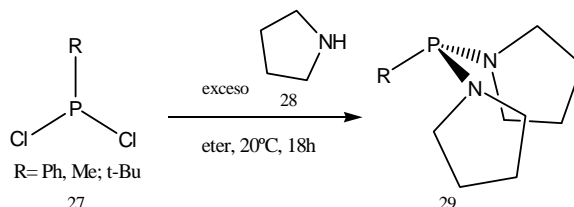


Fuente: CLARKE *et al.* Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphine and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides. 2001

Clarke y *et al*⁶⁹ además describen la síntesis de nuevas bis(N-pirrodino)alquilfosfinas y sus respectivos complejos metálicos con rodio. La síntesis de las aminofosfinas fue realizada mediante la adición de un exceso de pirrolidina al apropiado dicloruro de fosfina (figura 19). La formación del enlace P–N originó productos con alta pureza y con un alto porcentaje de rendimiento, en condiciones libres de aire y humedad durante la reacción. Los ligantes obtenidos se hallaban en estado líquido y eran estables por largos periodos de tiempo, pero bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno seco. Estas fosfinas contenían un enlace con un grupo alquil o aril y dos enlaces con nitrógeno provenientes del grupo pirrolidino, las cuales mostraron ser ligantes donores ricos en electrones en comparación con las tris-N-pirrolidinofosfina, trialquil o triarilfosfinas. Mediante la medida de ν_{CO} del complejo *trans*-(R₃P)₂Rh(CO)Cl determinaron las propiedades electrónicas y con la medición del ángulo cónico de Tolman del complejo (Cp)Fe(CO)(L)I para las propiedades estéricas, concluyendo que las fosfinas preparadas poseían combinaciones diferentes de estas propiedades y donde la *t*-butil(dipirrolidinil)fosfina fue la más electrodonora.

⁶⁹ CLARKE, Matthew; *et al.* Highly electron rich alkyl- and dialkyl-N-pyrrolidinyl phosphine and evaluation of their electronic and structural properties. En: Journal of the Chemical Society : Dalton Transactions. N° 6 (feb. 2002); p. 1093–1094.

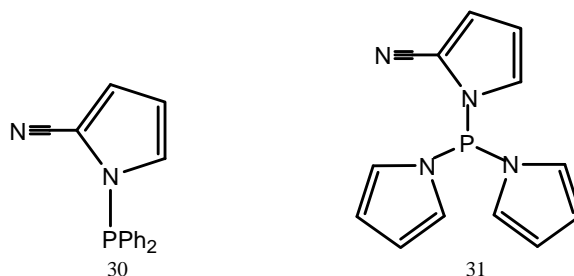
Figura 19. Síntesis de fosfinas con enlace P–N utilizando pirrolidina



Fuente: CLARKE *et al.* Highly electron rich alkyl- and dialkyl-N-pyrrolidinyl phosphine an evaluation of their electronic and structural properties. 2002

En 2003 Burrows *et al.*⁷⁰ sintetizaron las aminofosfinas (2-ciano-N-pirrolil)difenilfosfina (30) y la (2-ciano-N-pirrolil)di-N-pirrolilfosfina (31), (figura 20) y luego coordinaron estos ligantes a centros de platino, paladio, molibdeno y rodio. La síntesis de estos ligantes se realizó usando la técnica Schlenk y como base BuLi, (2,5M en hexano) que se adicionó a una solución de 2-cianopirrol en THF para luego añadirla a soluciones de Ph₂PCI en THF para 30 y (NC₄H₄)₂PCI en THF–hexano para obtener 31, con rendimientos de reacción del 63% y 60% respectivamente. Los autores también realizaron la síntesis de 31 con Ph₂PCI, 2-cianopirrol y Et₃N pero no fue una buena ruta, por eso emplearon una base más fuerte como BuLi generando *in situ* la litio 2-cianopirrolidina. Los compuestos 30 y 31 son muy sensibles a la hidrólisis y a la alcoholisis, también son sensibles a la luz descomponiéndose lentamente y presentando un oscurecimiento progresivo del color. Los resultados de los espectros de ³¹P–RMN mostraron un singulete a 51,8 ppm para 30 mientras que para 31 fue de 80,1 ppm. El alto valor del desplazamiento químico para 31 en comparación con el de 30 se atribuyó a la reducida basicidad del primero debido a la presencia de más grupos electroatrayentes (anillo de pirrol) que en 30.

Figura 20. Estructura de (2-ciano-N-pirrolil)difenilfosfina y la (2-ciano-N-pirrolil)di-N-pirrolilfosfina

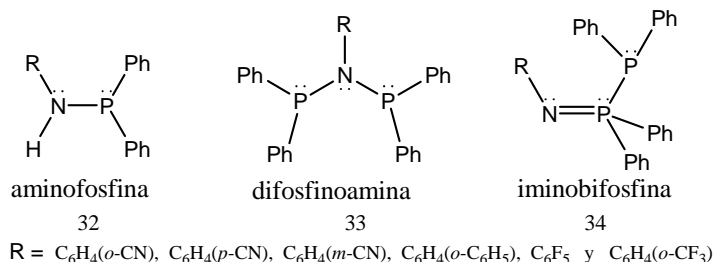


Fuente: BURROWS, *et al.* Synthesis, Coordination Chemistry and Reactivity of Cyano-functionalised N-pyrrolyl phosphine. 2003

⁷⁰ BURROWS, Andrew; MAHON, Mary and VARRONE, Maurizio. Synthesis, coordination chemistry and reactivity of Cyano-functionalised N-pyrrolyl phosphine. En: *Inorganic Chimica Acta*. Vol. 350 (jul. 2003); p. 152-162.

Fei *et al*⁷¹ en 2003, llevaron a cabo la reacción de anilinas funcionalizadas del tipo RNH₂ (R= C₆H₄(*o*-CN), C₆H₄(*p*-CN), C₆H₄(*m*-CN), C₆H₄(*o*-C₆H₅), C₆F₅ y C₆H₄(*o*-CF₃), con Ph₂PCl, usando diferentes bases (Et₃N y BuLi), solventes (Et₂O y CH₂Cl₂) y relaciones estequiométricas RNH₂:Ph₂PCl:base (1:1:1 y 1:2:2), utilizando espectroscopía de ³¹P-RMN para monitorear la reacción. Ellos encontraron que en la reacción con BuLi y Et₂O, existe la formación de un anión amiduro del tipo RNHLi que genera los tres compuestos de la figura 21 con diferentes rendimientos de reacción y en todos los casos fue aislado el producto 34. En Et₂O la reacción de RNH₂ con Ph₂PCl en presencia de Et₃N (1:1:1) es muy lenta y al cambiar la relación estequiométrica se aumentan los rendimientos de 33 y 34, donde este último es el producto principal. En CH₂Cl₂ la reacción entre anilinas y Ph₂PCl en presencia de Et₃N (1:1:1) es más rápida y se presentan los tres productos que son solubles, dificultado su separación. En la reacción de RNH₂ con dos equivalentes de Ph₂PCl y Et₃N en CH₂Cl₂ se evita la formación del compuesto 32, se presenta la competencia entre la formación de 33 y 34 con diferentes porcentajes de rendimiento donde se obtiene un porcentaje del 100% para 33 con el grupo C₆H₄(*m*-CN) e igual rendimiento en 34 con el grupo C₆H₄(*o*-CF₃), concluyendo así que en todas las reacciones el producto final depende de los efectos estéricos y electrónicos del grupo funcional unido de la anilina de partida.

Figura 21. Estructura general de aminofosfina, difosfinoamina e iminobifosfina



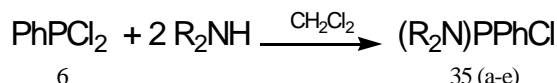
FEI, SCOPELLITI and DYSON. Influence of the functional group on the synthesis of aminophosphines, diphosphinoamines and iminobiphosphines. 2003.

En 2004, Anagnostis y Turnbull publicaron la síntesis de clorofenilpiperidino fosfina (35a), cloro(2-metilpiperidino)fenilfosfina (35b), cloro(2,6-dimetilpiperidino)fenilfosfina (35c) y cloro(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)fosfina (35d), (figura 22); para lo cual utilizaron PhPCl₂ disuelto en CH₂Cl₂ y lentamente adicionaron dos equivalentes de la amina respectiva a -78°C. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 3 horas. La suspensión obtenida fue diluida en Et₂O, filtrada y al filtrado se le evaporó el solvente a sequedad. Los autores

⁷¹ FEI, Zhaofu; SCOPELLITI, Rosario and DYSON, Paul. Influence of the functional group on the synthesis of aminophosphines, diphosphinoamines and iminobiphosphines. En: Dalton Transactions. No. 13 (jun. 2003); p. 2772–2775.

reportan la obtención de productos aceitosos 35a–d, con rendimientos del 60–90% los cuales fueron caracterizados por IR, RMN y análisis elemental⁷². Todos los espectros ¹³C–RMN estuvieron acordes con las estructuras propuestas y con análisis de rayos X del complejo del tipo [R₂NPO]₄[Mo(CO)₄]₂ del aminofosfito de 35b y 35c confirmaron que el nitrógeno es planar y predominan conformaciones donde el par electrónico del fósforo es ortogonal al par electrónico del nitrógeno.

Figura 22. Reacción de síntesis de aminoclorofenilfosfinas

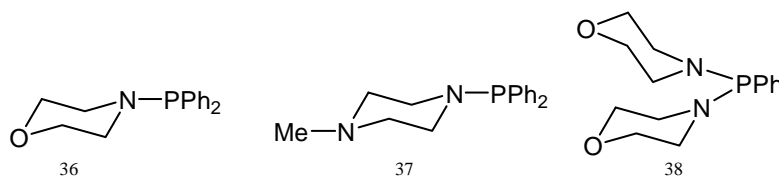


R₂N = a: piperidina; b: 2-Me-piperidina; c: 2,6-Me₂-piperidina; d: 2,2,6,6-Me₄-piperidina; e: i-Pr₂N

Fuente: ANAGNOSTIS and TURNBULL. Rotational barriers in dialkylaminochlorophosphines: methyl-substituted piperidinochlorophenylphosphines. 2004.

En 2006, Balakrishna *et al*⁷³ reportan la síntesis de tres aminofosfinas, (N-morfolino)difenilfosfina (36, R: 89%), (N-piperazino)difenilfosfina (37, R: 70%) y bis(morfolino)fenilfosfina (38, R: 91%), (figura 23), se hicieron reaccionar dos equivalentes de morfolina y N-metilpiperazina con Ph₂PCI en Et₂O para 38 y 39, y cuatro equivalentes de morfolina con uno de PhPCl₂ para 38, adicionalmente las reacciones se realizaron a temperatura ambiente. Los espectros de ³¹P–RMN de los compuestos sintetizados mostraron un singulete debido a la presencia de un solo fósforo en la estructura, con desplazamientos químicos de 63,7 ppm para 36, 61,3 ppm para 37 y de 95,8 ppm para 38. La reacción de (N-morfolino)difenilfosfina con p-formaldehído llevó a la inserción de metileno entre el enlace P–N para formar el óxido de fosfina Ph₂P(O)CH₂NC₄H₈O. En este estudio, la (N-piperazino)difenilfosfina resultó interesante ya que sus derivados suministran complejos mononucleares con Mo(0), W(0), Ru(II), Pd(II) y Au(I), cuyas estructuras se caracterizaron mediante estudios de rayos X.

Figura 23. Aminofosfinas y bis aminofosfina derivadas de morfolina y N-metilpiperazina



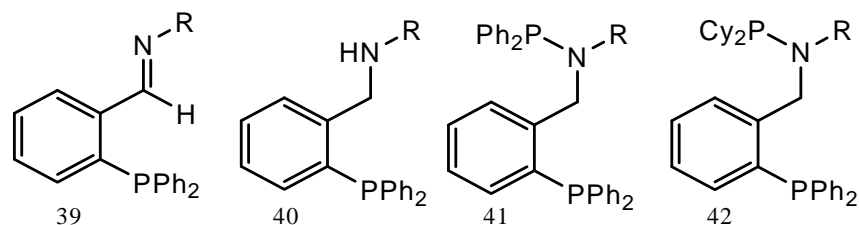
Fuente: BALAKRISHNA, *et al.* Aminophosphines Derived from morpholine and N-methylpiperazines Synthesis, Oxidation Reaction and Transition Metal Complexes. 2006

⁷² ANAGNOSTIS, Jason and TURNBULL, Mark. Rotational barriers in dialkylaminochlorophosphines : methyl-substituted piperidinochlorophenylphosphines. En: Polyhedron. Vol. 23 (ene. 2004); p. 125–133.

⁷³ BALAKRISHNA, Maravanji; *et al.* Aminophosphines derived from morpholine and N-methylpiperazine : Synthesis, oxidation reactions and transition metal complexes. En: Polyhedron. Vol. 25 (nov. 2006); p. 3215-3217.

En búsqueda de nuevos ligantes aminofosfinas Williams y Pretorius⁷⁴ sintetizaron una serie de ligantes fosfino-iminas y la correspondiente fosfino-amina del tipo P,NR (figura 24), donde R es *n*-Bu, (CH₂)₂Ph, Bn, Ph, (CH₂)₂-2-piridil, (CH₂)₃N(CH₃)₂ y 2-N-(piperazino)etil. Para la síntesis de las aminofosfinas los autores partieron de 2-(difenilfosfino)benzaldehído que por calentamiento fue condensado en tolueno con aminas alquílicas y arílicas y prepararon las iminas 39 que fueron destiladas al vacío para su purificación, consecutivamente se redujeron con LiAlH₄ obteniendo las aminas 40, la introducción de un segundo átomo de fósforo pero ahora enlazado directamente al nitrógeno para obtener 41 y 42 se realizó con Ph₂PCI y PCl₃ (en 42 se empleó el reactivo de Grignard 2CyMgCl que se usó para preparar Cy₂PCI *ex situ*) y en presencia de Et₃N. Estas reacciones se siguieron por cromatografía de capa delgada, sin embargo estos productos no eran muy estables en las placas de cromatografía, por lo cual su identificación y separación fue difícil. Todos los ligantes fueron utilizados en reacciones de acoplamiento e hidroformilación con complejos de paladio y rodio, comparando los resultados obtenidos con los reportados para la fosfina dppp y mostraron que las nuevas aminofosfinas sintetizadas por los autores proveen sistemas catalíticos estables y con aceptable actividad.

Figura 24. Fosfinas del tipo P,NR (R: alquil o aril) sintetizadas a partir de 2-(difenilfosfino)benzaldehído



Fuente: WILLIAMS and PRETORIUS. Synthesis and evaluation of phosphine–N ligands in transition metal-catalysed C–C bond forming reactions. 2008.

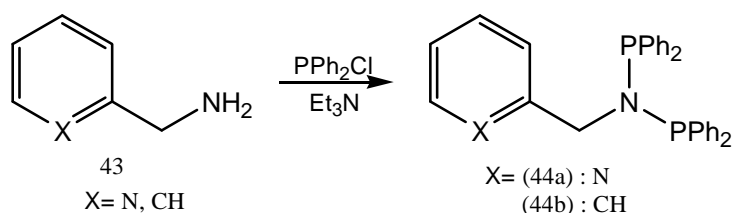
En 2008, Biricik *et al*⁷⁵ reportaron la síntesis de dos nuevas aminofosfinas funcionalizadas del tipo bencil-N(Ph₂P)₂ (44a) y 2-picolil-N(Ph₂P)₂ (44b) y sus respectivos óxidos, sulfuros, selenuros y complejos con Pd y Pt, los cuales fueron caracterizados por RMN y espectroscopía de IR. La síntesis de las alquilaminobis(difenilfosfinas) se realizó por el método de la aminólisis, el cual permite la incorporación de grupos funcionales donores adicionales como O y N ó donores tales como grupos alilo. Las nuevas aminofosfinas fueron preparadas por la reacción de Ph₂PCI en CH₂Cl₂ con 2-picolamina y bencilamina (figura 25)

⁷⁴ WILLIAMS, Bradley and PRETORIUS, Marié. Synthesis and evaluation of phosphine–N ligands in transition metal-catalysed C–C bond forming reactions. En: Journal of Molecular Catalysis A : Chemical. Vol. 284 (ene. 2008); p. 77-84.

⁷⁵ BIRIČIK, Nermin, *et al*. Synthesis of new aminophosphine complexes and their catalytic activities in C–C coupling reactions. En: Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 693 (ago. 2008); p. 2693–2699.

obteniéndose un porcentaje de rendimiento de 98% para 44a y de 82% para 44b sin la formación de especies iminobisfosfina. Aunque los sustituyentes en la amina son diferentes 44a y 44b exhiben desplazamientos químicos similares (62,6 ppm y 60,2 ppm respectivamente) y reactividades semejantes hacia diversos agentes oxidantes debido a la presencia de grupos difenil voluminosos en el átomo de fósforo y propiedades de coordinación análogas hacia Pt y Pd. En el espectro de ^1H -RMN las aminofosfinas exhibieron multipletes solapados en la región de 6,7–8,10 ppm para los hidrógenos aromáticos mientras que los grupos CH_2 están situados a 4,69 ppm para 44a y en 4,51 ppm para 44b. Ambos compuestos son estables al aire presumiblemente debido a la presencia de grupos fenilos voluminosos y pueden ser lavados con agua para remover las trazas de hidrocioruro de trietilamonio como subproducto. Sin embargo en solución con el tiempo ellas sufren descomposición.

Figura 25. Ruta de síntesis de N,N-bis(difenilfosfino)anilinas por reacción de aminólisis de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$ [$\text{X} = \text{N}, \text{CH}$] con Ph_2PCl



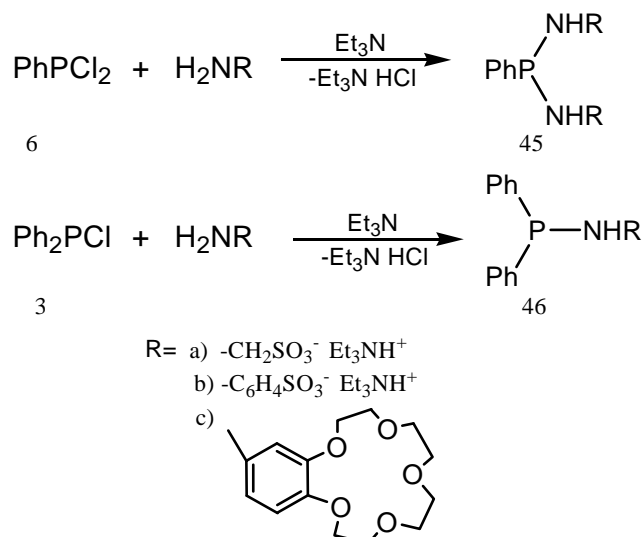
Fuente: BIRICIK, *et al.* Synthesis of New Aminophosphine Complexes and their Catalytic Activities in C–C Coupling Reaction. 2008

Sariöz *et al.*⁷⁶ en 2009 afirmaron que el interés en las fosfinas con enlace P–N proviene de las diferentes propiedades electrónicas transferidas por el centro de nitrógeno a los centros de fósforo. Los autores reportaron la síntesis de seis ligantes preparados mediante la técnica de condensación de clorofosfinas con aminas primarias en presencia de una amina terciaria como base. Para esto se hizo reaccionar ácido aminometanosulfónico, ácido sulfanílico y 4-aminobenzo-15-corona-5 en presencia de Et_3N con PhPCl_2 o Ph_2PCl para obtener las bis(amino)fosfinas 45a–45c y las aminofosfinas 46a–46c respectivamente (figura 26). Los seis compuestos fueron caracterizados por ^{31}P -RMN, ^1H -RMN y espectroscopia IR, los resultados para ^{31}P -RMN mostraron un singulete a 21,3 ppm para 45a, 18,2 ppm para 45b y 18,7 ppm para 45c. Se observó un desplazamiento químico para ^{31}P -RMN similar para las aminofosfinas sugiriendo que la diferencia en el desplazamiento químico del fósforo se debe a la presencia de un grupo alquil sobre el nitrógeno y no por el hidrógeno. Además en el espectro de ^{31}P -RMN no se observó una señal alrededor de 160,2 ppm correspondiente al

⁷⁶ SARIÖZ, Özlem; SERINDAĞ, Osman and ABDULLAH, Meysun. Synthesis and Characterization of Aminophosphines, Bis(amino)phosphine Derivatives, and Their Molybdenum(0) Complexes. En: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. Vol. 184 (jun. 2009); p. 1785–1788.

átomo de fósforo del PPhCl_2 al igual que no apareció la señal a 81,5 ppm del fósforo del Ph_2PCl con lo cual se concluyó que estos compuestos de partida reaccionaron completamente con las aminas.

Figura 26. Reacción de síntesis de aminofosfinas y bis(amino)fosfinas



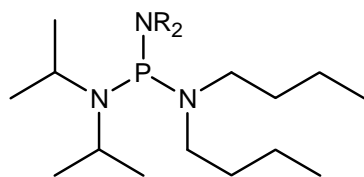
Fuente: SARIÖZ, *et al.* Synthesis and Characterization of Aminophosphines, Bis(amino)phosphine Derivatives, and Their Molybdenum(0) Complexes. 2009.

Gopalakrishnan y Rao⁷⁷ reportaron la síntesis por reacciones de condensación de tris(amino)fosfinas quirales del tipo $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}][(\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_9)_2[\text{R}_2\text{N}]\text{P}$ (49), $(\textit{o}\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{R}_2\text{N})\text{P}$ (50), (figura 27) y su caracterización espectral por IR, ^1H y ^{13}C -RMN y luego por reacción de adición oxidativa con selenio elemental obtuvieron el correspondiente selenuro con enlace P-Se. Los espectros de ^1H -RMN fueron de alta resolución y dieron el número de señales de los protones esperados para todos los compuestos. Para los compuestos 48 y sus selenuros, los protones de fenilo del benceno 1,2-disustituído dan el patrón característico AA'BB'. En 47 y sus complejos, fueron asignadas las señales de todos los protones y aparecen en el rango de 0,9–3,9 ppm. En el compuesto 47.c, la ausencia de acoplos del fósforo con los protones NCH_2 del anillo de piperidina les indicó que el anillo estaba plegado. Los estudios de ^1H -RMN de 48 revelaron el efecto del átomo de selenio más pesado y el incremento del carácter de múltiple enlace P-N en la rotación del mismo. Con los valores espectrales de RMN, los autores encontraron que en los

⁷⁷ GOPALAKRISHNAN, Janarthanan and RAO, Sudheendra. IR, proton, and carbon-13 NMR spectral characterization of some chiral and achiral aminophosphines and their selenides. *En: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. Vol. 185, No. 4 (mar. 2010); p. 754–764.

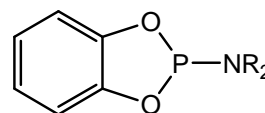
selenuros existen dos estructuras de resonancia, una dipolar y la otra con enlace P Se, donde la primera es predominante.

Figura 27. Estructuras de las tris(amino)fosfinas quirales $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}][(\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{R}_2\text{N}]\text{P}$ y $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{R}_2\text{N})\text{P}$



47

NR₂= A: (C₂H₅)₂N;
 B: OC₄H₈N;
 C: C₅H₁₀N



48

NR₂= A: (*i*-C₃H₇)₂N;
 B: (*c*-C₆H₁₁)₂N;
 C: (C₆H₅CH₂)₂N

Fuente: GOPALAKRISHNAN and RAO. IR, proton, and carbon-13 NMR spectral characterization of some chiral and achiral aminophosphines and their selenides. 2010.



MHz, para RMN ^{31}P fue de 162 MHz y para RMN ^{13}C 101 MHz. Los espectros fueron procesados en el programa MestrecNova-7.0.2-8636.

Los análisis de espectrometría de masas se realizaron en el laboratorio de análisis industriales de la Universidad del Valle. El equipo utilizado fue un Shimadzu GC-MS-QP-2010, rango de trabajo 2 a 910 masa/carga, es decir de 2 a 910 PM, modo IMPACTO ELECTRONICO, 70 eV, la rampa de temperatura fue la siguiente: inicia a 40 °C, así por 2 min., luego sube a un rango de 2 °C hasta 120 °C, así permanece 1 minuto para luego subir a 10 °C por minuto hasta 300 °C donde se mantiene por 10 min. para limpieza de la columna, además se empleó el filamento 1 para la ionización. La columna era de 30 m de diámetro de 25 mm externo y de 25 μm de diámetro interno tipo TI-5.

El estudio de las propiedades electrónicas se realizó empleando las estructuras planteadas para las cuatro aminofosfinas de esta investigación, se procedió a elaborar la estructura de las moléculas de manera teórica, optimizar su geometría y ver las zonas de mayor densidad electrónica, utilizando el programa GaussView 5.0.8; el cual es la interfaz gráfica de Gaussian; un programa ampliamente usado en investigación en química computacional para realizar los cálculos mecánico-cuánticos de las moléculas. El método Semi-empírico PM3 fue utilizado para reproducir las estructuras de las moléculas orgánicas correspondientes a los productos de 4,5,7 y 8.

4.2 CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LAS AMINOFOSFINAS OBJETO DE ESTUDIO

4.2.1 Ensayos preliminares. Para la síntesis de los compuestos objeto de estudio se modificó la metodología utilizada en la mayoría de reportes^{78,79,80,81} que emplean Et_3N como base, por el uso de sodio como base inorgánica para la deprotonación de la amina lo cual es sugerido por Fei⁸² y de esta forma realizar la síntesis de sistemas análogos. De tal manera se realizaron ensayos para la síntesis de pirrolidino-difenilfosfina (49).

Para la síntesis de 49 se siguió la metodología de Moloy y Petersen⁸³ para la síntesis de N-pirrolil fosfinas; el solvente elegido fue THF. Todos los pasos de reacción se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. En un balón schlenk de 50 mL, utilizando una cánula se adicionaron 10 mL de THF (seco), seguido de 0,2 mL (1,1

⁷⁸ MOLOY and PETERSEN, Op. cit., p. 7707-7708.

⁷⁹ WILLIAMS and PRETORIUS, Op. cit., p. 82-83.

⁸⁰ BIRICIK *et al.*, Op. cit., p. 2697.

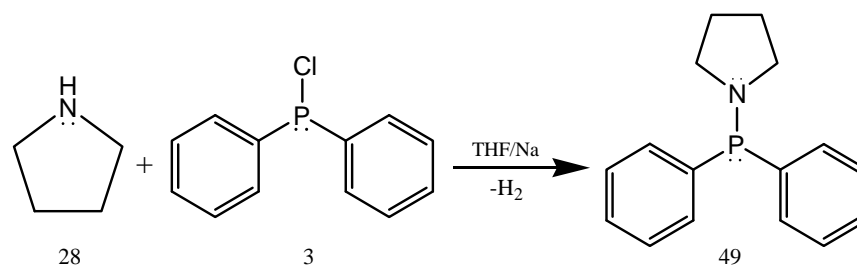
⁸¹ SARIÖZ, SERINDAĞ and ABDULLAH, Op. cit., 1787.

⁸² FEI, SCOPELLITI and DYSON, Op. cit., p. 2772.

⁸³ MOLOY and PETERSEN, Op. cit., p. 7707-7708.

equiv.) de pirrolidina y 0,0618 g (1,2 equiv.) de sodio metálico. La mezcla de reacción se dejó en reflujo por 6 h, donde el hidrógeno liberado se observó en el burbujeador conectado al condensador. Terminado este periodo de tiempo y con atmósfera inerte se retiró con pinzas el sodio metálico que no reaccionó (0,0053 g). Para la adición del cloruro de fósforo la mezcla de reacción se llevó a 0 °C y en un embudo de adición se colocaron 5 mL de THF y 0,4 mL (1 equiv.) de Ph₂PCl, el cual fue agregado lentamente al balón de reacción. Se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción continuó en agitación por 12 h, donde se observó la formación de una solución turbia, opaca y de color amarillo. Se evaporó el THF a presión reducida y una vez eliminado todo el solvente se lavó el balón que contenía la alquilaminofosfina con dos porciones de 5 mL de CH₂Cl₂ y se filtró en una columna de Célite. La solución evidenció un color amarillo tenue, el solvente se evaporó a sequedad y en el balón se observó un líquido de consistencia aceitosa con algunos sólidos amorfos, y posteriormente se recrystalizó de tolueno obteniéndose un producto amorfo de color amarillo tenue el cual fue analizado por ³¹P-RMN. El rendimiento de la reacción fue de 80,16%.

Figura 29. Reacción de síntesis de Pirrolidino-difenilfosfina



Las cantidades de reactivos necesarias para la síntesis de los productos 4 y 5 se calcularon teniendo en cuenta la relación (1:1:1) amina, base y Ph₂PCl utilizada por Burrows⁸⁴ y para 3 y 4 la relación (1:2:2) amina, base y PhPCl₂, se utilizan estas cantidades porque la estructura de los productos finales requiere la introducción de dos grupos amino, los cuales reemplazan a los dos átomos de cloro de PhPCl₂. Para garantizar mayor formación del anión de la amina, se realizó una modificación a la cantidad de base (sodio) con un 5% de exceso.

Teniendo en cuenta las observaciones y resultados obtenidos con las modificaciones realizadas a la metodología reportada por Moloy⁸⁵ para la síntesis de Ph₂P(pirrolil), se realizaron los ensayos para encontrar las condiciones apropiadas para la deprotonación de DCA. Con los primeros ensayos se determinó que la reacción del sodio con la amina no es exotérmica y era necesario

⁸⁴ BURROWS, MAHON and VARRONE, Op. cit., p. 153.

⁸⁵ MOLOY and PETERSEN, Op. cit., p. 7708.

reflujo para inducir a la deprotonación. Para determinar el tiempo necesario en la deprotonación de la amina bajo condiciones de reflujo se ensayaron los siguientes tiempos: 3 días, 17 h, 8 h y 3 h. El tiempo escogido fue el de 17 h ya que en éste tiempo se había consumido la mayor cantidad de sodio sin que éste presentara un cambio en la coloración de la solución o presencia de sólidos oscuros como en el caso de los 3 días. Para la deprotonación de la piperidina la adición del sodio se realizó a 0 °C, después de 15 min. de la adición, se agitó constantemente a temperatura ambiente durante 12 h, tiempo después del cual se aplicó reflujo por una hora y media, éste ensayo determinó que era necesario aplicar reflujo por mayor tiempo y que al igual que la DCA, la reacción de la piperidina con sodio no era exotérmica, y los tiempos de reflujo que se probaron fueron 3 h, 8 h y 17 h, mostrando mejor resultado en este último tiempo.

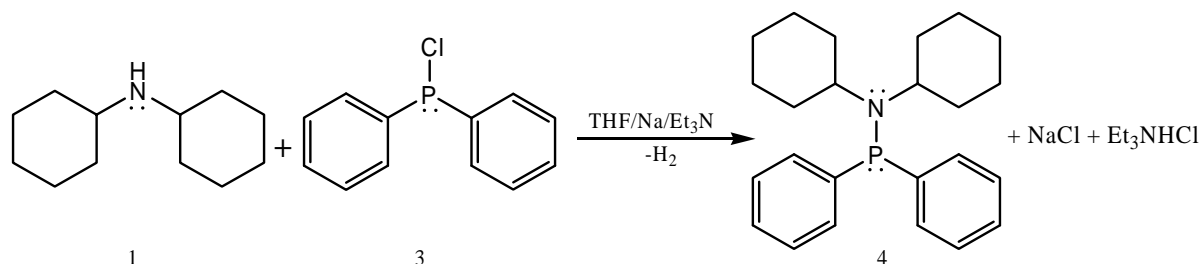
Para la síntesis de tris-aminofosfinas se realizaron experimentos a partir de PCl_3 , sin embargo los resultados de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear no fue posible realizar su análisis. Se ensayó la síntesis de tris-N,N-diciclohexilaminofosfina (estructura 81, anexo F.4), para tal fin se usó una relación estequiométrica PCl_3 : DCA: Et_3N (exceso del 5%) de 1:3:3, utilizando estas cantidades porque la estructura de la tris-aminofosfina requiere la introducción de tres grupos amino, que reemplazan a los tres átomos de cloro de PCl_3 , dejando en agitación constante a temperatura ambiente por 12 h y en reflujo por 3 h. En este caso se utilizó Et_3N como base por que la deprotonación de la amina con sodio no dio buenos resultados. A la mezcla se le evaporó el solvente, se adicionó CH_2Cl_2 y se filtró, seguidamente al filtrado se le evaporó el solvente obteniéndose un líquido aceitoso incoloro con pequeñas partículas en él. Para la recrystalización se utilizó la mezcla de solventes éter de petróleo: CH_2Cl_2 (1:1), al sólido blanco opaco obtenido se le determinó el punto de fusión corregido con un rango 185–187 °C y el porcentaje de rendimiento de la reacción fue del 26,25%, la muestra fue enviada a espectrometría de masas cuyos resultados se pueden observar en el anexo E.4.

Con el fin de completar la serie de aminofosfinas sintetizadas a partir de piperidina y poder comparar el efecto de la presencia de tres enlaces P–N en los resultados de RMN se realizaron los ensayos para obtener la tris-piperidinofosfina (17) utilizando la deprotonación con sodio, donde se empleó una relación estequiométrica PCl_3 :piperidina:sodio (exceso del 5%) de 1:3:3, el tiempo empleado de reflujo fue de 20 h y el de la reacción con el PCl_3 a temperatura ambiente de 12 h y con reflujo de 1 h. Seguidamente se evaporó el solvente a sequedad con presión reducida, se adicionó CH_2Cl_2 para solubilizar el producto deseado y se filtró. Al filtrado se le evaporó el solvente obteniéndose un líquido aceitoso de color amarillo tenue, con pequeñas partículas en él. Para la recrystalización se utilizó la mezcla de solventes éter de petróleo: CH_2Cl_2 (1:1), al sólido blanco brillante obtenido se le determinó el punto de fusión corregido con un rango 178–181 °C y el porcentaje de rendimiento de la reacción fue del 23%, la muestra fue enviada a espectrometría de masas cuyos resultados se pueden

observar en el anexo F.5, pero se encontraron estudios de espectrometría de masas de 17 para realizar una comparación con estos resultados.

4.2.2 Síntesis de N,N-Diciclohexilamino-difenilfosfina (4). Al montaje de la figura 28 en atmósfera inerte se adicionó 0,0604 g (1 equiv.) de sodio metálico en 10 mL de THF y 0,6 mL (1 equiv.) de DCA (1), se dejó reaccionar a temperatura ambiente por media hora, después se aplicó reflujo por 17 h dejando una hora en reposo, tiempo después del cual con pinzas se retiró el sodio que no reaccionó. Posteriormente, se disminuyó la temperatura a 0 °C y en presencia de argón se añadieron gota a gota 0,5 mL (1 equiv.) de Ph₂PCl. A los 15 min. de la adición se dejó en agitación a temperatura ambiente por 16 h y para neutralizar el medio se agregaron 0,2 mL de trietilamina (Et₃N) dejando en agitación por 4 h; el anterior procedimiento se resume en la figura 30. Luego se evaporó el solvente a presión reducida, el residuo se lavó con diclorometano (CH₂Cl₂) para precipitar sales de carácter inorgánico o impurezas solubles en THF y se filtró el precipitado blanco. A presión reducida se le evaporó el solvente al filtrado, y se agregó una mezcla de éter de petróleo y CH₂Cl₂ (1:1), obteniéndose 0,472 g (porcentaje de rendimiento: 46,4%) de un sólido blanco cuyo punto de fusión corregido fue 155–157 °C. Finalmente éste producto se llevó a caracterización cuyos resultados se pueden observar en los anexos A–D.

Figura 30. Reacción de síntesis de N,N-Diciclohexilamino-difenilfosfina (4)

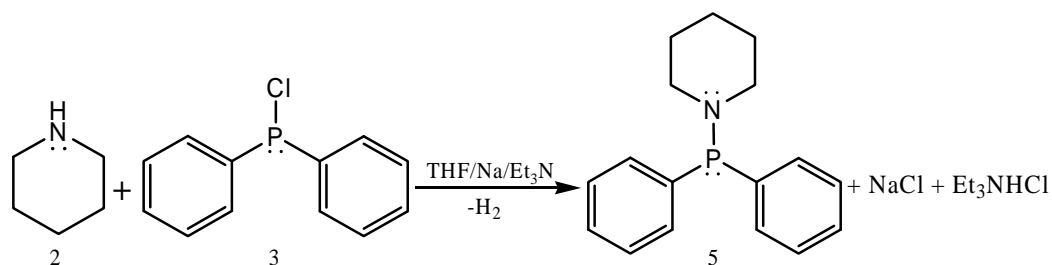


4.2.3 Síntesis de Piperidino-difenilfosfina (5). En este caso se utilizó la deprotonación con sodio. Una vez aplicada la atmósfera inerte en un balón Schlenk se adicionaron 0,0635 g (1,2 equiv.) de sodio metálico a 10 mL de THF, se inyectaron 0,3 mL (1,2 equiv.) de piperidina. Después de 15 min. de la adición se agitó constantemente a temperatura ambiente durante 2 h, tiempo después del cual se aplicó reflujo por 17 h. Seguidamente, se retiró el sodio sobrante. Se disminuyó la temperatura a 0 °C y bajo atmósfera inerte se agregaron 0,4 mL (1 equiv.) de Ph₂PCl. A los 30 min. de la adición se dejó el sistema en agitación constante a temperatura ambiente por 4h, y seguidamente se añadieron 0,3mL (2,16 mmol) de Et₃N y se agitó por 12 h más. Esta síntesis se resume en la figura 31. Luego se evaporó el solvente a presión reducida, se lavó con 60 mL de CH₂Cl₂

y se filtró el precipitado blanco. Al filtrado obtenido se le evaporó el solvente, y se agregaron 40 mL de *n*-hexano caliente reduciendo a 2/3 del volumen inicial dejando en recristalización.

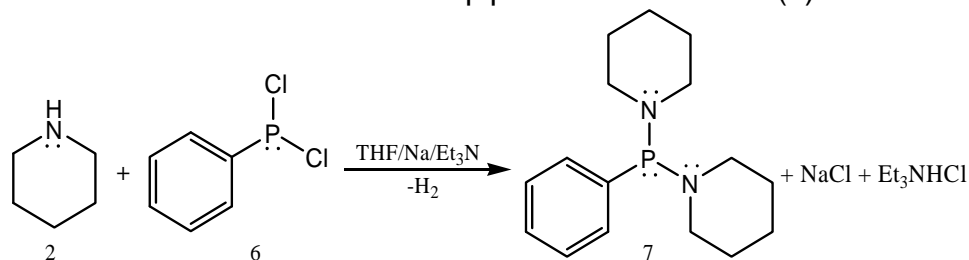
Un sólido amarillo tenue de aspecto brillante obtenido se filtró y lavó con *n*-hexano a 0 °C, se le determinó el punto de fusión cuyo valor corregido fue 111–112 °C y finalmente se llevó para análisis de caracterización cuyos resultados se muestran en los anexos A–D. El total de producto obtenido fue 0,2407 g con un rendimiento del 40,1%.

Figura 31. Reacción de síntesis de Piperidino-difenilfosfina (5)



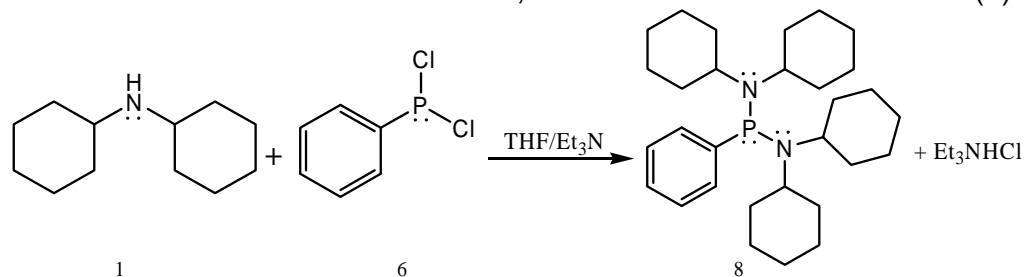
4.2.4 Síntesis de Bis-piperidino-fenilfosfina (7). Las condiciones de síntesis de este compuesto fueron similares a las de la sección 4.2.3. Para la deprotonación de la amina se utilizaron 10 mL de THF, 0,1465 g (2,2 equiv.) de sodio metálico y se agregaron 0,6 mL (2 equiv.) de piperidina. Se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 4 h, tiempo después del cual al sistema se le aplicó reflujo por 17 h. Luego de retirar el sodio se adicionaron 0,4 mL (1 equiv.) de PhPCl₂ a 0 °C. A los 20 min. de la adición del PhPCl₂ se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 20 h. Se añadieron 0,4 mL de Et₃N y se dejó en agitación por 2 h. Esta síntesis se resume en la figura 33. Posteriormente, se evaporó el solvente a sequedad, se lavó con 50 mL de CH₂Cl₂ y se filtró el precipitado blanco de carácter inorgánico. Para la recristalización del producto se evaporó el solvente a presión reducida, se adicionaron 20 mL de tolueno caliente y 3 mL de CH₂Cl₂ para realizar una filtración en caliente y se redujo a la mitad del volumen inicial. Los sólidos obtenidos se filtraron y se lavaron con tolueno a 0 °C; este producto se purificó utilizando una mezcla de solventes, que por pruebas de solubilidad del sólido obtenido se determinó que la mejor mezcla era CH₂Cl₂:éter de petróleo (1:1). El producto se filtró y se lavó con éter de petróleo a 0 °C, obteniéndose 0,3338 g de un sólido blanco brillante (%R: 42,2%). Se realizó la determinación del punto de fusión el cual tuvo un valor corregido de 170–171 °C y finalmente se llevó para análisis de caracterización y los resultados se presentan en los anexos A–D.

Figura 32. Reacción de síntesis de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)



4.2.5 Síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina (8). A un montaje equipado de un balón Schlenk de una boca, un refrigerante y un burbujeador, similar al de la figura 28, se le generó atmósfera inerte y en baño de hielo a 10mL de THF se les adicionaron 1,2 mL (2 equiv.) de DCA, 0,9 mL (2,3 equiv.) de Et₃N, se agitó por 2 min., para inyectar 0,4mL (1 equiv.) de PhPCl₂. Después de 10 min. de la adición, se retiró el baño de hielo y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante 18 h; este procedimiento es resumido por la reacción de la figura 33. Luego la mezcla de reacción se trasvasó a un balón para evaporar a sequedad el solvente y el balón Schlenk se lavó con 3x3 mL de CH₂Cl₂ y se evaporaron los solventes a sequedad. Posteriormente, se agregaron 80 mL de CH₂Cl₂ y se filtró un precipitado de color blanco. Al filtrado se le evaporó el solvente a sequedad y se le adicionó una mezcla de éter de petróleo:CH₂Cl₂ (1:1), obteniéndose 0,3096 g de un producto blanco al que se le determinó el punto de fusión corregido (170–174 °C) y se le realizaron los análisis espectroscópicos y de espectrometría de masas mostrados en los anexos A–D .

Figura 33. Reacción de síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina (4)



5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 SÍNTESIS DE AMINOFOSFINAS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

En la presente sección se muestran las variables, solventes y tiempos que se tuvieron en cuenta en la síntesis de las aminofosfinas 4, 5, 7 y 8 y los resultados que se obtuvieron antes de la caracterización.

La elección de tetrahidrofurano como solvente de reacción se realizó teniendo en cuenta que es un disolvente aprótico por lo que no dona un protón para la ionización y así no afecta la deprotonación con sodio ni reacciona con ninguno de los cloruros de fósforo y adicionalmente los reportes bibliográficos mencionan que gran parte de los subproductos de reacción son insolubles en THF y Et₂O^{86,87}, a los cuales antes de su uso sólo se le realizó la destilación sobre sodio en un montaje similar al de la figura 12.a. El diclorometano sólo se utilizó en la etapa de purificación y recristalización de los productos deseados, y no se tuvo en cuenta en la etapa de síntesis porque este solvente es un solvente clorado que es susceptible a la degradación en condiciones de calor formando como producto de degradación ácido clorhídrico y otras impurezas⁸⁸ que podrían competir con la formación de la aminofosfina y evitar la formación de la misma.

Como ya se ha mencionado, el método más empleado en la síntesis de aminofosfinas es la reacción de condensación o aminólisis de un cloruro de fósforo que proporciona un producto del tipo R₂N-PR'₂ y como subproducto HCl el cual forma una sal con una base orgánica, que en general es Et₃N. Esta sal es insoluble en Et₂O o THF, lo que facilita la separación y purificación del producto. Como siguieren Fei *et al*⁸⁹, es posible reemplazar la base orgánica por una base inorgánica como BuLi, sodio o potasio, guiando a la deprotonación de la amina y la formación de un anión amiduro. Este anión posteriormente se puede convertir en aminofosfina por reacción con un cloruro de fósforo. Por lo anterior, se realizaron las correspondientes modificaciones a las metodologías de síntesis de aminofosfinas ya reportadas, utilizando sodio como base, debido a que éste es un elemento disponible en el laboratorio y de bajo costo en comparación con otras bases inorgánicas como el BuLi. Los ensayos preliminares de síntesis se realizaron con la pirrolidina (28) una amina secundaria y disponible en laboratorio,

⁸⁶ FEI, SCOPELLITI and DYSON, Op. cit., 2772.

⁸⁷ GOPALAKRISHNAN, Op. cit., p. 294.

⁸⁸ HONEYWELL BURDICK & JACKSON®. Handling less stable solvents.[on line]. 2008. [citado 21 noviembre de 2011] disponible en: < URL:<http://www.honeywell.com/burdickandjackson>>.

⁸⁹ FEI, SCOPELLITI and DYSON, Op. cit., 2772.

para obtener 49 de la figura 29, compuesto que ya había sido reportado con Et_3N ⁹⁰ y que en esta investigación se sintetizó con sodio metálico. El rendimiento de reacción para la síntesis de 49 fue del 86%, indicando que utilizar sodio como base lleva a la formación del producto deseado, por lo que se realizaron los ensayos con DCA y piperidina para sintetizar las alquilaminofosfinas 4, 5, 7 y 8, ya que en la revisión bibliográfica realizada sobre la obtención de éste tipo de compuestos no se encontró ningún reporte en el que se utilice sodio como generador de la especie intermedia 50, donde por transferencia de electrones el protón de la amina se sustituye por el sodio y forme el amiduro de sodio (paso A, figura 34), y este ion en el momento de la adición de Ph_2PCI se enlazaría directamente al átomo de fósforo, el cual al tener mayor densidad electrónica expulsaría iones cloruro, que atraerían a los cationes sodio presentes en el medio formando así cloruro de sodio y las aminofosfinas, el producto principal (paso B, figura 34).

La especie 50 es un amiduro metálico en el que está presente un enlace metal-nitrógeno de tipo $\text{R}_2\text{N-M}$, donde se sustituye un átomo de hidrógeno en la amina por un metal. Los amiduros metálicos de los elementos representativos son muy sensibles a la humedad ya que pueden presentar reacción de hidrólisis liberando la amina y el hidróxido o el óxido metálico hidratado⁹¹. Esto último se evitó por la utilización de la técnica Schlenk en la formación de 50, sin embargo su detección no fue posible por su alta reactividad.

La DCA es una base fuerte⁹² con un valor de pK_a de 10,4⁹³, mientras que la piperidina es una amina cíclica con un pK_a igual a 11,12⁹⁴, lo que indica que el protón de la piperidina es menos susceptible a cederlo que el de la DCA. En la figura 34 se propone que el sodio abstrae el protón de la amina, y de acuerdo a los experimentos realizados en las mismas condiciones (tiempo y solvente) con las dos aminas 1 y 2, el paso A es más complejo para la DCA que para la piperidina. Este comportamiento posiblemente se puede explicar por el alto impedimento estérico de DCA observado en la estructura de la amina (1), donde sus dos grupos ciclohexilo son muy voluminosos haciendo que el hidrógeno esté más protegido y se disminuya la posibilidad de que el protón de la DCA sea intercambiado por el metal. Lo anterior se infirió con base en el porcentaje de deprotonación para las dos aminas (calculado por la diferencia de sodio que no reaccionó), en los ensayos con DCA tenían un promedio del 30% y para piperidina el promedio fue

⁹⁰ HUSSAIN, Altaf; ELIAS, Anil and RAO, Sudheendra. A convenient and high yield synthesis of tertiary (amino) phosphines by transamination route. En: *Tetrahedron Letters*. Vol. 29, No. 46 (1988); 5983–5986, Citado por: MOLOY and PETERSEN, Op. cit., p.7698.

⁹¹ GARCÍA-HERBOSA, Gabriel. Amiduros de los metales del grupo del platino. En: *Revista de la Sociedad Química del Perú*. Vol. 71, N°1 (ene. – mar. 2005); p. 37, 40.

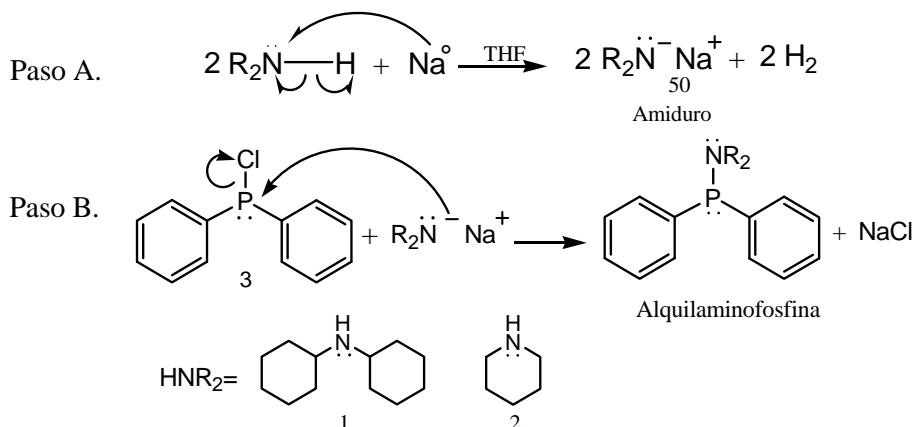
⁹² CARSWELL, T and MORRILL, H. Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine Properties and Uses. En: *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 29 (nov. 1937); p. 1248.

⁹³ LIDE, D. CRC, *Handbook of chemistry and physics*. 87ª Ed. Estados Unidos de América : Taylor Francis Group. 2006.p. 8, 51.

⁹⁴ *Ibid.*, p. 3, 436.

del 41%, es decir, se formó más amiduro a partir de la última amina, con esto se verifica que en la formación del amiduro prevalece el factor estérico.

Figura 34. Posible mecanismo general de reacción para la obtención de Ph_2PNR_2 , con DCA y piperidina planteado en esta investigación



Fuente: esta investigación

El método anterior, la deprotonación con sodio de N,N-diciclohexilamina también se efectuó para 8 dando como resultado final un líquido aceitoso de color amarillo el cual no fue posible aislar, purificar y caracterizar ya que era muy inestable y aún al estar almacenado en atmósfera inerte mostró un cambio en su apariencia a un color marrón muy oscuro. A raíz del anterior hecho, para la síntesis de la alquilaminofosfina 4 se utilizó la metodología reportada por la mayoría de los autores^{95,96,97,98} para este tipo de compuestos, en donde se empleó Et_3N en lugar de sodio. El posible mecanismo de reacción que se propuso en esta investigación para ésta metodología se puede observar en la figura 35.

Al analizar y comparar los posibles mecanismos de reacción presentados en las figuras 34 y 35 se puede observar que se presenta menor impedimento estérico en lo planteado en la figura 34, ya que sólo se tiene un grupo amino presente en la estructura del producto, y además el sodio tiene menor tamaño que la Et_3N , la cual desempeña el papel análogo a éste en la figura 35, sin embargo mediante ésta metodología no es posible la formación de un amiduro (50), como dice Garcia Herboza: “Los compuestos en los que está presente, al menos, un enlace metal-nitrógeno del tipo $\text{R}_2\text{N}-\text{M}$, resultante de sustituir un átomo de hidrógeno en una amina por un metal, se conocen como amiduros”⁹⁹.

⁹⁵ MOLOY and PETERSEN, Op. cit., p. 7707–7708.

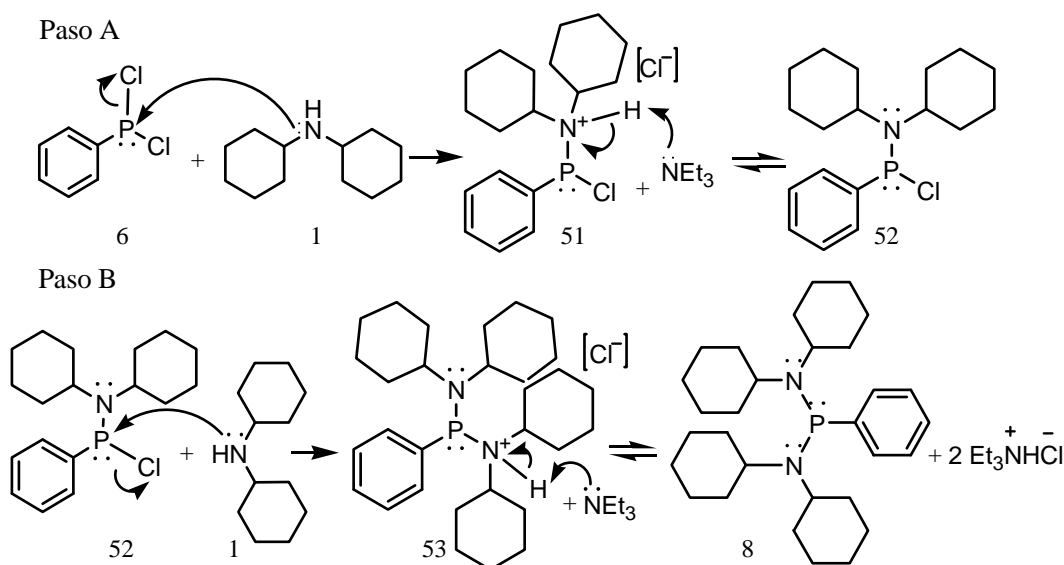
⁹⁶ WILLIAMS and PRETORIUS, Op. cit., p. 82–83.

⁹⁷ BIRICIK *et al.*, Op. cit., p. 2697.

⁹⁸ SARIÖZ, SERINDAĞ and ABDULLAH, Op. cit., 1787.

⁹⁹ GARCÍA-HERBOSA, Op. cit., 37.

Figura 35. Posible mecanismo de reacción para la síntesis de Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina planteado en esta investigación



Fuente: esta investigación.

La tabla 5 muestra las propiedades físicas de las aminofosfinas 4, 5, 7 y 8, en cuanto a su apariencia, y al observar la columna correspondiente a los puntos de fusión indican que van aumentando de acuerdo con el aumento del número de átomos, es decir por peso molecular, donde se obtuvieron valores más altos a los compuestos sintetizados a partir de DCA (4 y 8) y los valores más bajos para los compuestos sintetizados con piperidina (5 y 7).

Tabla 5. Propiedades físicas de los productos obtenidos

AMINOFOSFINA		N° estructura	Forma	Color	p.f. (°C)	% R
Tipo $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{NR}_2)_n$	HNR_2					
Ph_2PNR_2	DCA	4	Polvo	Blanco opaco	155–157	46,4
	Piperidina	5	Sólidos amorfos	Amarillo tenue	111–112	40,1
$\text{PhP}(\text{NR}_2)_2$	Piperidina	7	Sólido amorfo	Blanco brillante	170–171	42,2
	DCA	8	Sólidos amorfos	Blanco opaco	170–174	23,4

p.f. : punto de fusión

°C: grados centígrados

%R: rendimiento

Fuente: esta investigación

En la tabla 6, se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad, que muestran que los productos sólidos obtenidos son de carácter orgánico, ya que todos ellos eran solubles en CH_2Cl_2 . El producto obtenido de la síntesis de 8, mostró diferencias en la solubilidad en hexano, este solvente es el que tiene momento dipolar más bajo, en comparación a los otros tres solventes, lo que indica que la polaridad de 8 es diferente a la del hexano frío. Los cuatro productos son insolubles en éter de petróleo frío, este comportamiento puede ser producto de la naturaleza del solvente, ya que no es una sustancia pura ni una mezcla definida, y se conoce que es una fracción del petróleo esencialmente formado por pentano, hexano, dimetil-butano y metil-pentano, además, posee hidrocarburos saturados, olefinas que hacen que las moléculas de las aminofosfinas interactúen en menor grado con el solvente. Debido a que el tolueno posee un mayor punto de ebullición (110°C) y de los solventes disponibles era el más tóxico, se utilizó sólo en la prueba de solubilidad de 7. Los datos de la tabla 6 permitieron establecer las mezclas de solventes apropiadas para la purificación de los compuestos sintetizados.

Tabla 6. Prueba de solubilidad de los productos obtenidos

AMINOFOSFINA		Ph ₂ PNR ₂		PhP(NR ₂) ₂	
		4	5	7	8
<i>CH₂Cl₂</i>	Frio	Si	Si	Si	Si
	Caliente	–	–	–	–
<i>n-Hexano</i>	Frio	Si	Si	Si	No
	Caliente	–	–	–	Si
<i>Éter de petróleo</i>	Frio	No	No	No	No
	Caliente	Si	Mediano	No	Mediano
<i>Tolueno</i>	Frio	–	–	No	–
	Caliente	–	–	Si	–

(–): Ensayo no realizado

Si: completamente soluble

No: insoluble

Fuente: esta investigación

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

5.2.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31. Esta es la técnica más utilizada en la caracterización de compuestos organofosforados, y en este caso se utilizó para caracterizar los productos obtenidos en la sección 4.2, ya que contienen un átomo de fósforo en su molécula, por lo que se esperaba una única señal en sus espectros. Esta técnica dio la información sobre el desplazamiento químico del átomo de fósforo presente en los compuestos sintetizados (tabla 7). En los espectros ³¹P–RMN de los tres primeros compuestos la única señal se encuentra en una región diferente a la del cloruro de fósforo de

partida, cuyos desplazamientos químicos reportados son +81,5 y +165 ppm para $\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$ y PhPCl_2 , respectivamente¹⁰⁰.

El intervalo en el cual aparecieron los desplazamientos químicos del átomo de fósforo en las aminofosfinas está comprendido entre +25,87 y +29,23 ppm. Estas señales aparecen en la región positiva de la escala de ^{31}P -RMN y desplazadas a campo alto en comparación con las respectivas señales de los compuestos de partida, pero se ubican en una región de desplazamiento relativamente alto a lo que es esperado por la presencia de los átomos de nitrógeno, lo cual está en concordancia para este tipo de compuestos y se puede atribuir a la influencia del átomo de nitrógeno que se comporta como una especie electroatrayente por su mayor valor de electronegatividad en comparación con la del fósforo.

Tabla 7. Desplazamientos químicos presentados en ^{31}P -RMN para las aminofosfinas 4, 5, 7 y 8

Aminofosfina	(ppm)
4	+ 29,23
5	+ 28,48
7	+ 25,87
8	—

Fuente: esta investigación

En la tabla 4 los desplazamientos químicos en ^{31}P -RMN para los compuestos 14, 15 y 16 (−30,43 ppm; −15,49 ppm y −30,43 ppm¹⁰¹ respectivamente) muestran que a medida que los sustituyentes del átomo de fósforo tienen un mayor carácter electroatrayente su señal se va desplazando hacia la región positiva de la escala, cabe aclarar que las aminofosfinas de este ejemplo están formadas a partir de aminas primarias por lo que la señal del fósforo generalmente aparece en la región negativa o a campo alto de la escala de ^{31}P -RMN. Una situación similar ocurrió con los desplazamientos químicos para los fósforos de las estructuras 30 y 31 de la figura 20¹⁰², donde la presencia de los dos grupos pirroles en 31 la señal se ve mayormente desplazada a campo bajo que la estructura 30 que tiene dos grupos fenilo menor carácter electroatrayente que el grupo pirrol. Sin embargo, para los compuestos 5 y 7 los desplazamientos químicos encontrados con ^{31}P -RMN son δ de +28,48 y +25,87 ppm respectivamente, donde la señal de 7 presenta una mayor protección en el átomo de fósforo que 2, lo que lleva a inferir que 7 al tener dos grupos amino posee mayor número de átomos de nitrógeno, los cuales

¹⁰⁰ KÜLF, Phosphorus-31 NMR spectroscopy, Op. cit., p. 10.

¹⁰¹ COWLEY, A., *et al.* Hydrogen- 1, carbon- 13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral studies of some phenyl- and perfluorophenyl-substituted aminophosphines and aminophosphonium salts. Op. cit.; p. 1853.

¹⁰² BURROWS, Andrew; MAHON, Mary and VARRONE, Op. cit., p. 153

podrían donar mayor densidad electrónica al átomo de fósforo y tal vez por esa razón la señal de 7 se desplaza un poco a campo cada vez más alto con respecto a los valores de 4 y 5.

Caso contrario ocurre para 8, en cuyo espectro no se observa señal alguna de la presencia del fósforo en el mencionado compuesto, con lo que se determina que utilizando sodio ó trietilamina como base no fue posible sintetizar la Bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina. Los espectros de ^{31}P -RMN para los cuatro compuestos se encuentran en el anexo A.

5.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno 1. El programa MestrecNova-7.0.2-8636 al realizar el procesamiento de las fid correspondientes a cada compuesto omitió la señal generada por el solvente por tanto las integrales asignadas corresponden sólo a las señales originadas por cada una las aminofosfinas sintetizadas.

En el espectro de ^1H -RMN (anexo B.1) para la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4) los desplazamientos químicos se resumen así: 1,53–1,67 ppm (m, 12H); 2,81–2,88 ppm (d, $J = 5,7$ Hz, 4H); 2,94–3,09 ppm (q, $J = 5,8$ Hz, 6H); 7,38–7,58 ppm (m, 6H); 7,71–7,80 ppm (m, 2H); 7,84–7,91 ppm (m, 2H). En el espectro se distingue un multiplete entre 1,53–1,67 ppm (anexo B.1.1), que integra para doce protones y corresponde a la señal generada por los hidrógenos del grupo N,N-diciclohexilamino en las posiciones 17–19 y 23–25 (figura 36.4). En este multiplete se encuentran solapadas señales porque se esperaban al menos dos señales diferentes, una que integre para los cuatro protones de las posiciones 18 y 24 y la otra señal sería para los ocho protones de las posiciones 17, 19, 23 y 25, por su ambiente químico los protones ubicados en 18 y 24 no son equivalentes a los de las posiciones 17, 19, 23 y 25. En la expansión de la región (anexo B.1.2) se presentan dos señales B y C, y en rango de 2,81 – 2,88 ppm del espectro se observa un doblete que integra para cuatro protones, correspondientes a un protón de las posiciones 16, 20, 22 y 26, el cual no es equivalente a su protón geminal posiblemente porque los anillos de los grupos ciclohexilo de la amina presentan una conformación de silla¹⁰³. Este doblete tiene una constante de acoplamiento de 5,7 Hz indica el acoplamiento a tres enlaces H–H de los protones de las posiciones 16, 20 con el protón vecinal 15 y la de los protones 22 y 26 con el protón 21 y la conformación de los mismos podría estar ser axial - axial¹⁰⁴. Al comparar la señal B con las dos señales generadas por los protones de la DCA

¹⁰³ MACOMBER, Roger. A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy. New York : John Wiley Sons, Inc. 1998. p. 139 – 140.

¹⁰⁴ SILVERSTEIN, Robert and WEBSTERS, Francis. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 6^a Ed. Estados Unidos de America : Wiley-Interscience. 1998. p. 212.

(1,712 y 1,856 ppm en el espectro teórico de $^1\text{H-RMN}^{105}$) para este compuesto se observa un mayor desplazamiento que se atribuye al efecto de desprotección ejercido primero por el nitrógeno y la presencia adicional del fósforo. La señal C ubicada en el espectro entre 2,94 –3,09 ppm, es un cuartete que integra para seis protones 15, 16, 20, 21, 22 y 26. En este cuartete se encuentran solapadas las señales de los protones 15 y 21 los cuales deberían generar una señal un poco diferente por tener un ambiente químico más influenciado por el átomo de nitrógeno que ejerce un efecto de apantallamiento mayor sobre los protones que se encuentran a un enlace de él en los anillos de ciclohexil. El cuartete C presenta una constante de acoplamiento de 5,8 Hz, valor similar al doblete B indicando el acople a tres enlaces H–H. La señal D del espectro se encuentra entre 7,38–7,58 ppm y aparece como un multiplete que está integrando para seis protones correspondientes a las posiciones *para* y *meta* de los anillos de fenilo. A 7,71–7,93 ppm se puede observar dos multipletes E y F, cada uno integra para 2 protones que se infiere correspondan a los cuatro protones *orto* (posiciones 3, 7, 9 y 13) indicando que éstos no son equivalentes, sin embargo no fue posible la identificación completa de esta señal a cada protón *orto* de los anillos fenílicos del compuesto 4.

Para la piperidino-difenilfosfina (5) el espectro de $^1\text{H-RMN}$ (anexo B.2) muestra los siguientes 1,07–1,26 (m, 2H); 1,55–1,66 (q, $J = 12,6; 12,0$ Hz, 4H); 2,08–2,20 (m, 4H); 7,29–7,45 (m, 4H); 7,46–7,61(dt, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7.73–7.85 (m, 3H); 7,89–7,97 (q, $J = 6,4$ Hz, 1H). La asignación de los protones de 5 se realizó de la siguiente manera: la señal a 1,07–1,26 ppm integra para los dos protones equivalentes ubicados en la posición 17 (figura 36.5) dentro del anillo del sustituyente piperidino. La señal a 1,53–1,68 ppm se observa como un cuartete que integra para cuatro protones ubicados en las posiciones 16 y 18, éste cuartete tiene dos constante de acoplamiento (12,6 Hz y 12,0 Hz) indicando que estos protones se encuentran en posición axial dentro del anillo y están acoplado a tres enlace con los protones axiales de las posiciones 15 y 17 para 16 y con 17 y 19 para 18. El multiplete C ubicado a 2,08–2,20 ppm (anexo B. 2. 1.) se asignó a los cuatro protones que se encuentran en las posiciones 15 y 19. El desplazamiento de dicha señal fue comparado con la señal que se observa en el espectro teórico de $^1\text{H-RMN}$ de la piperidina en el cual aparece un desplazamiento químico a 2,74 ppm¹⁰⁶ para el protón ubicado en la misma posición, así, la señal de los protones de las posiciones 15 y 19 para 2 se desplazó a campo bajo en comparación con la señal de la amina como tal, con lo que se infiere que el fósforo ejerce un efecto de desprotección sobre los protones de estas posiciones. La señal a 7,29–7,45 ppm, un multiplete corresponde a los protones de las posiciones 4, 6, 10 y 12 y aparecen como un multiplete que integra para 4 protones. La señal E (anexo

¹⁰⁵ NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST), Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. [Database on line]. [consultado 10 nov. 2010]. Disponible en: <URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>.

¹⁰⁶ Silverstein, Op. cit., p. 205.

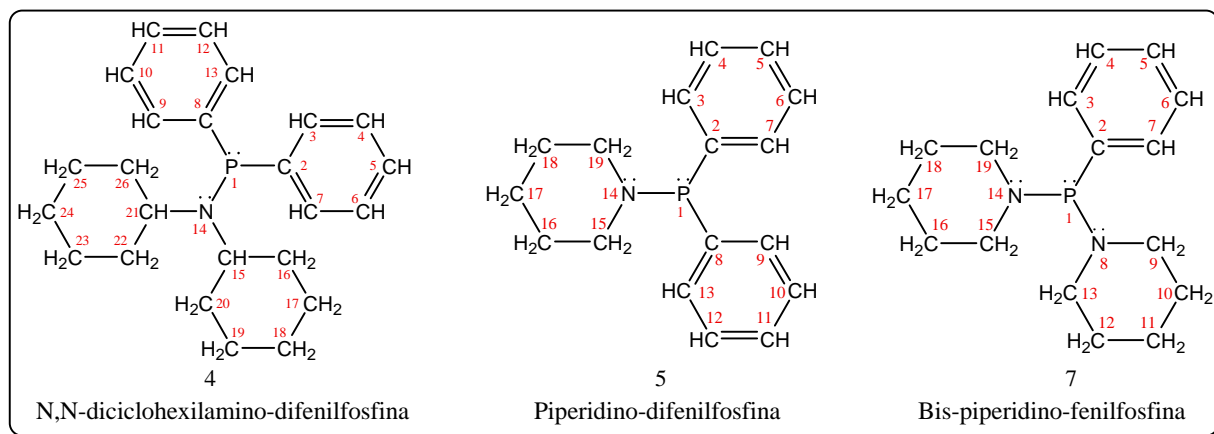
B.2.2) entre el rango 7,47–7,61 ppm se presenta como doble triplete que integra para 2 hidrógenos y tiene una constante de acoplamiento de 7,7 Hz lo que indica un acople de los protones para con los protones vecinales de la posición meta del anillo fenilico. Las señales F y G (anexo B.2.2) ubicadas entre 7,73–7,85 ppm y 7,89–7,95 ppm se asignaron a los protones orto de los anillos aromáticos, la primera es un multiplete y la segunda cuartete con una constante de acoplamiento de 6,4 Hz lo que indica que tiene un acople vecinal con el protón meta. La aparición de dos señales para los protones orto hace inferir que el ambiente químico de los cuatro protones orto no es el mismo. Adicionalmente, comparando estas señales con la que aparece para los mismos protones en el espectro de ^1H -RMN del anillo de benceno se encuentra una señal a 7,27 ppm con lo que se sugiere que la presencia del átomo de fósforo ejerce un efecto de protección, para los protones de anillos aromáticos ya que dicha señal en el espectro de ^1H -RMN de 5 se ve desplazada a campo bajo.

El espectro del anexo B.3 para bis-piperidino-fenilfosfina (7) muestra seis señales. 1,27–1,73 ppm (m, 4H), 2,81–3,11 ppm (m, 4H), 3,22–3,76 ppm (dd, 4H), 4,50–5,17 ppm (m, 8H), 7,13–7,56 ppm (ddt, 3H), 7,63–8,29 ppm (m, 2H). La señal A (anexo B.3), un multiplete entre 1,27–1,73 ppm que integra para ocho protones corresponde a las posiciones 11 y 17 (figura 36.7). La señal B, un doblete (2,76–3,15 ppm) que integra para cuatro protones correspondientes a las posiciones 10, 12, 16 y 18. Entre 3,22–3,76 ppm aparece un doblete que integra para cuatro protones, el otro H de las posiciones 10, 12, 16 y 18. La señal D entre 4,50–5,17 ppm integra para ocho protones 9, 13, 15 y 19. La señal E integra para tres protones, 4, 5 y 6 donde se encuentra solapada la señal del protón de la posición 5 con las de 4 y 6. El multiplete que aparece entre 7,63–8,29 ppm corresponde a los protones de las posiciones 3 y 7. La presencia de los átomos de nitrógeno en la molécula del compuesto 7 hace que los desplazamientos químicos de desplacen a campo bajo en las señales de los protones de los CH_2 de los grupos piperidino y de los aromáticos, es decir, tanto la presencia del fósforo como el de un nitrógeno adicional ejerce un efecto de desprotección en los protones. En este espectro se ve claramente el efecto que produce un la presencia de dos átomos de nitrógeno sobre la forma y el ancho de la señal sobre el ambiente de los protones más cercanos, es decir, los protones de las posiciones 9, 13, 15 y 19, ya que en esta molécula se ve claramente el fenómeno de relajación cuadrupolar ejercido por el átomo de nitrógeno¹⁰⁷.

Se puede comparar los valores de desplazamientos químicos para los protones de las posiciones 15 y 19 del espectro de 5 con los desplazamientos de los protones en las posiciones 9, 13, 15 y 19 en el espectro de 7, observándose que el nitrógeno ejerce un efecto de desprotección sobre estos protones al aumentar el número de anillos de piperidina en la estructura de la aminofosfina, ya que ambas estructuras tienen un átomo de fósforo.

¹⁰⁷ MACOMBER, Op. cit., p. 9 y 83.

Figura 36. Posiciones asignadas a las estructuras de las Aminofosfinas 4, 5 y 7



Fuente: esta investigación

5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13. La asignación de los desplazamientos químicos de los carbonos se realizó a partir de la interpretación de los espectros ^{13}C -RMN y con base al orden de enlace y datos bibliográficos correspondientes a los reactivos de partida.

El espectro ^{13}C -RMN de la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (anexo C.1) muestra ocho señales (22,47; 24,54; 26,29; 45,77; 127,93; 128,56; 131,59 y 132,30 ppm). Los carbonos del fragmento N,N-diciclohexilamino se asignan a las señales que se encuentran en el rango de 22,47 a 45,77 ppm y su asignación se hizo con base en la literatura en base a la estructura de la amina de partida, ya que no existen registros de los desplazamientos químicos en ^{13}C -RMN para esta fosfina. La señal más desplazada a campo bajo (45,77 ppm) se asignó a los carbonos equivalentes de las posiciones 15 y 21 (figura 36.1) por estar adyacentes al átomo de nitrógeno el cual por electronegatividad puede desproteger a estos carbonos. Las tres señales ubicadas a campo alto se asignaron teniendo en cuenta el orden reportado por Silverstein y Webster para los carbonos de la ciclohexilamina¹⁰⁸; de esta manera la señal ubicada a 26,29 ppm corresponde a los cuatro carbonos equivalentes de las posiciones 16, 20, 22 y 26. La señal a 24,54 ppm se asignó a los carbonos equivalentes 17, 19, 23 y 25. Los dos carbonos equivalentes de las posiciones 18 y 24 se asignaron a la señal más desplazada a campo alto y se puede atribuir a su ambiente químico el cual se encuentra menos influenciado por los átomos de nitrógeno y fósforo.

¹⁰⁸ Silverstein, Op. cit., p. 233.

El espectro ^{13}C -RMN del compuesto 4, registra cuatro señales de los carbonos de los anillos aromáticos y su asignación se realizó teniendo en cuenta la influencia del fósforo, su orden de enlace y los desplazamientos químicos de los carbonos de la Ph_2PCI . Observando la intensidad de las señales de estos carbonos aromáticos y teniendo claro que no se puede hacer una correlación directa como se hace en los espectros protónicos: las señales menos intensas, corresponden en general a carbonos cuaternarios propios para anillos aromáticos¹⁰⁹. El espectro para 4 tiene dos señales pequeñas a campo bajo, de esas señales la más desplazada, es decir a 132,30 ppm, corresponde a los carbonos *ipso* adyacentes al átomo de fósforo. Por comparación del espectro de carbono 13 de Ph_2PCI , de PhPCI_2 y la PPh_3 (anexo F)¹¹⁰ con el espectro de 4 se observa que la señal del carbono *ipso* es de baja intensidad. La otra señal pequeña corresponde a los carbonos 5 y 11 que sería la señal a 127,93 ppm. La señal a 128,56 ppm se asignó a los carbonos de la posición *para* y la que se encuentra a 131,59 ppm corresponde los carbonos *orto*.

La aminofosfina 5 generó siete señales en el espectro de ^{13}C -RMN (anexo C.2). Las tres señales ubicadas a campo alto corresponden a los carbonos del fragmento piperidino. La señal ubicada a 53,36 ppm se asignó a los dos carbonos equivalentes adyacentes al nitrógeno (posiciones 15 y 19 de la figura 36.2). Los carbonos de las posiciones 16 y 18 se asignaron a la señal a 29,15 ppm y la señal menos desplazada, se asignó al carbono 17 (24,79 ppm). Los sustituyentes aromáticos presentaron cuatro señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos y para su asignaciones se tuvo en cuenta los mismos aspectos que para la asignación de esta parte en el compuesto 4 de esta manera la señal más desplazada a campo bajo (132,59 ppm) se asignó a los carbonos *ipso*, ya que son adyacentes al átomo de fósforo y son mayormente influenciados por su efecto de desprotección. En éste rango la señal más desplazada a campo alto, es decir, la señal a 128,06 ppm se asignó a los carbonos de las posiciones *meta*. Las señales a 130,77 ppm se asignó a los carbonos de posición *para* y 131,25 ppm corresponde a la señal de los carbonos *orto*.

La bis-piperidino-fenilfosfina registró en el espectro ^{13}C -RMN (anexo C.3) las siete señales esperadas. Las tres señales ubicadas a campo alto se asignaron a los carbonos del fragmento piperidino. La señal ubicada a 45,07 ppm se asignó a los cuatro carbonos equivalentes adyacentes al nitrógeno. Los carbonos de las posiciones 16 y 18 se asignaron a la señal a 24,73 ppm y la señal menos desplazada (22,51 ppm) se asignó al carbono 17. El fragmento aromático presentó cuatro señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos. La señal más desplazada a campo bajo (131,85 ppm) se asignó al carbono *ipso*, adyacente

¹⁰⁹ *Ibíd.*, 223p.

¹¹⁰ NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST), Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS. [Database on line]. [consultado 10 nov. 2010]. Disponible en: <URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>.

al átomo de fósforo y más influenciado por su efecto de desprotección. En éste rango la señal menos desplazada a campo alto, es decir, la señal a 127,93 ppm se asignó a los carbonos de las posiciones *meta*. La asignación de las señales a 128,31 ppm (carbonos *orto*) y a 130,64 ppm (carbonos *para*) se realizó de forma análoga como a las de los anillos aromáticos de 4 y 5.

El compuesto desconocido denominado F4 (espectro de anexo C.3), exhibió únicamente las señales para cuatro diferentes átomos de carbono ubicadas a campo alto, indicando posiblemente que la molécula de F4 no tiene el grupo fenil; la ubicación de la señal a 53,75 ppm, indica que existe un carbono enlazado por lo menos a un átomo de nitrógeno ya que es un desplazamiento similar presentado por la señal 1 (53,17ppm) del espectro teórico ^{13}C -RMN para DCA (anexo F.4)¹¹¹. En el espectro de ^{13}C -RMN para f4 se pueden observar tres señales a 29,24, 24,85 y 24,80 ppm, cuyos valores difieren con el de las tres señales mostradas en el anexo F.4. Sin embargo, estas señales no permitieron establecer una estructura para dicho compuesto.

5.2.4 Análisis de espectrometría de masas. En las tablas 8 y 9 se puede encontrar los iones (m/z) más abundantes, posibles pérdidas y posibles fragmentos mostrados por los espectros de espectrometría de masas de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina y piperidino-difenilfosfina (anexos D.1 y D.2) y cuyos patrones de fragmentación se encuentran en las figuras 37 y 38.

Las estructuras 4 y 5 presentan dos grupos fenilos unidos a un átomo de fósforo que generarían fragmentos comunes identificados como m/z 1, 2, 3, 4 y 5. El pico m/z 1 corresponde a la relación m/z 217 que implica rearrreglos, con la pérdida de la aromaticidad de un anillo aromático, el rompimiento de los enlace C'-C (en DCA) ó N-C (en piperidina) y la formación de un enlace P-C para generar un anillo heterocíclico de ocho miembros para 4 y de siete miembros para 5. Paralelamente, la migración de H^+ hacia C las rupturas de los enlace C-C y P-N genera el catión $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{P}^+$, que en el caso de 4 se produce por la pérdida de 148 unidades (un radical $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^{\cdot}$) y en 2 se pierden 52 unidades (un radical $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^{\cdot}$). El ion m/z 4 se forma a partir de la pérdida de 65 unidades a partir de m/z 1, correspondiente al radical $\text{C}_5\text{H}_5^{\cdot}$.

La relación m/z 77 es característica del catión fenilo y en las estructuras 4 y 5 resulta de la pérdida del radical aminofenilfosfonio del ion molecular. Otro pico de abundancia representativa es la relación m/z 201 (m/z 2) propio para el catión radical $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NP}^{+\cdot}$ y a partir de esta estructura y como resultado de la pérdida continua de radicales H^{\cdot} se produce el fragmento m/z 3 (m/z 199).

¹¹¹ NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST), Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS. [Database on line]. [consultado 10 nov. 2010]. Disponible en: <URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>.

Tabla 8. Iones característicos (m/z) sus intensidades relativas y posibles fragmentos en el espectro de masas de la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)

m/z	Abundancia	Símbolo	Posible Perdida	Posible Fragmento
217	100	1	M - 148 (M - C ₁₀ H ₁₄ N [·])	C ₁₄ H ₁₈ P ⁺
201	3,49	2	M - 164 (M - C ₁₂ H ₂₀)	C ₁₂ H ₁₂ NP ⁺⁺
199	49,86	3	₂ - 2 (₂ - H ₂)	C ₁₂ H ₁₀ NP ⁺⁺
152	12,56	4	₁ - 65 (₁ - C ₅ H ₅ [·])	C ₉ H ₁₃ P ⁺⁺
138	2,92	6	M - 227 (M - C ₁₅ H ₁₆ P [·])	C ₉ H ₁₆ N ⁺
95	2,45	7	₆ - 43 (₆ - C ₂ H ₅ N)	C ₇ H ₁₁ ⁺
94	24,44	8	₇ - 1 (₇ - H [·])	C ₇ H ₁₀ ⁺⁺
77	91,61	5	M - 288 (M - PNC ₁₈ H ₂₇ [·])	C ₆ H ₅ ⁺
51	44,54	9	₈ - 26 (₈ - C ₂ H ₂)	C ₄ H ₃ ⁺
47	16,62	10	₃ - 154 (₃ - C ₁₂ H ₁₀)	H ₂ NP ⁺⁺

Fuente: esta investigación

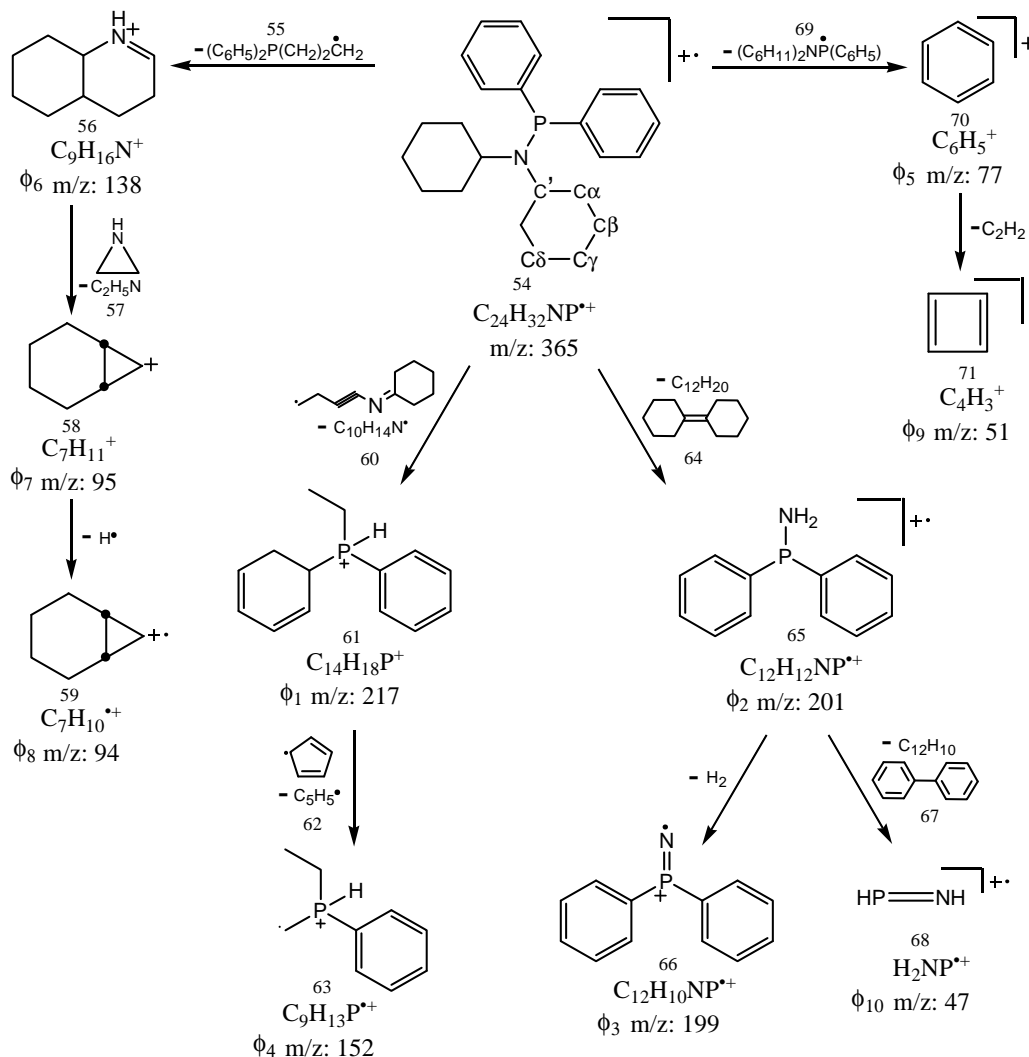
Tabla 9. Iones característicos (m/z) sus intensidades relativas y posibles fragmentos en el espectro de masas de la Piperidino-difenilfosfina (5)

m/z	Abundancia	Símbolo	Posible Perdida	Posible Fragmento
217	7,10	1	M - 52 (M - C ₃ H ₂ N [·])	C ₁₄ H ₁₈ NP ⁺
201	33,81	2	M - 68 (M - C ₅ H ₈)	C ₁₂ H ₁₂ NP ⁺⁺
		2'	M - 68 (M - C ₄ H ₆ N [·])	C ₁₃ H ₁₄ P ⁺
199	4,32	3	₂ - 2 (₂ - H ₂)	C ₁₂ H ₁₀ NP ⁺⁺
152	1,48	4	₁ - 65 (₁ - C ₅ H ₅ [·])	C ₉ H ₁₃ P ⁺⁺
84	60,83	6	M - 185 (M - C ₁₂ H ₁₀ P [·])	C ₅ H ₁₀ N ⁺
77	3,25	5	M - 192 (M - C ₁₁ H ₁₅ NP [·])	C ₆ H ₅ ⁺

Fuente: esta investigación

En el espectro de masas de 4 (anexo D.1) no se observa el pico de ion molecular correspondiente a la masa esperada de 365, pero se observan los picos de mayor abundancia (tabla 8) que corresponderían a que el ion molecular debió sufrir fragmentaciones muy rápidas evitando el registro de M⁺ y originó otros iones, sin embargo el espectro registra un pico m/z de 367, que posiblemente corresponda a [M⁺ + 2]. En la figura 37 se presenta un posible patrón de fragmentación de los iones más abundantes generados a partir del ión M⁺ de 4 que muestra las relaciones (m/z) 138 (₆), 95 (₇) y 94 (₇) posiblemente correspondientes a fragmentos formados a partir del grupo N,N-diciclohexilamino. El ion de m/z 138 es producto la pérdida de 227 unidades del ion molecular 54 y que posiblemente se encuentra en forma de un catión ciclado como indica la estructura 60'. ₆ es generado de un rearrreglo que implica un anillo heterocíclico de 8 miembros, después de la ruptura de un enlace C'-C y la formación de un enlace P-C; finalmente la estructura 56 se produce de la ruptura de los enlaces P-N y C-C. El fragmento ₇ se forma de la pérdida de 43 unidades de ₆, y tras una pérdida de un radical H[·] se genera el ión ₈.

Figura 37. Posible patrón de fragmentación del ión molecular de la N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)

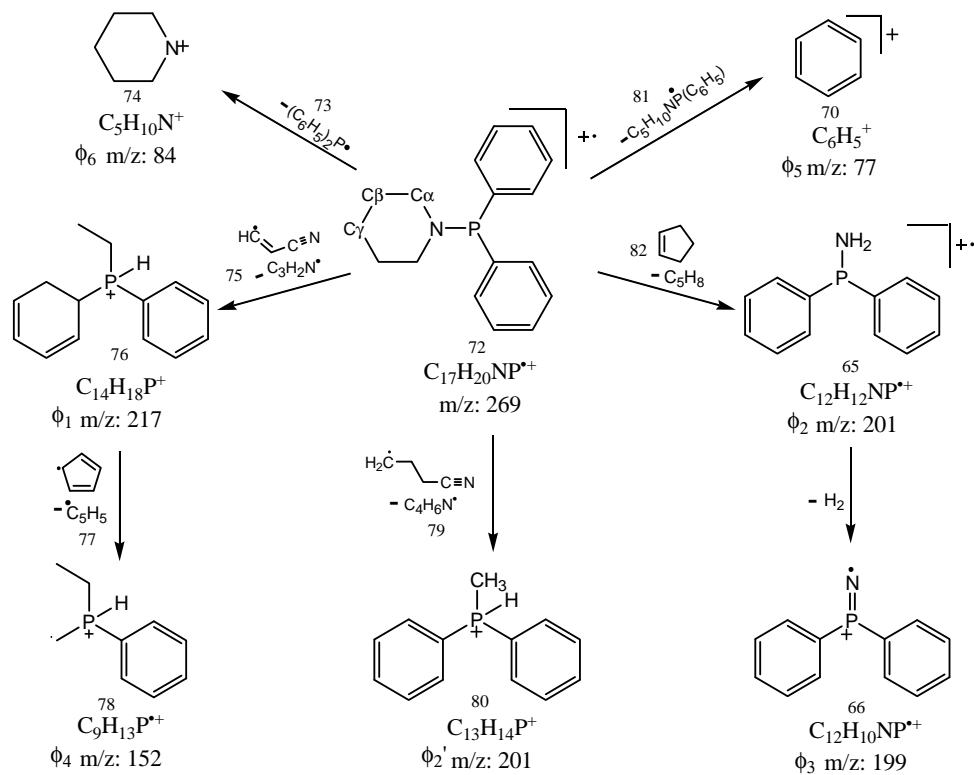


Fuente: esta investigación

Para complementar la caracterización de 5 se analizó su espectro de masas. En la gráfica del espectro (anexo D.2) no se evidencia el pico del ion molecular con relación m/z de 269 unidades, no obstante, en la tabla del espectro de masas para 2 se observa este valor con una abundancia del pico de 0,13, lo que lleva a inferir la presencia del pico de ion molecular. En el espectro se aprecia el pico base con una relación m/z 286 unidades, el cual puede ser por la posible formación de fosfito a partir de la aminofosfina, ya que esta muestra ser muy sensible al aire, como se pudo apreciar al manipularla en presencia de aire donde cambiaba inmediatamente de color.

A pesar de lo anterior, la presencia del pico de ion molecular en éste caso corroboró la formación de 5 debido a las fragmentaciones antes mencionadas a partir de la aminofosfina. Los picos de mayor abundancia en 5 son aquellos que presentan una relación m/z de 84 y 201 unidades. El fragmento de relación m/z 201 unidades para el compuesto 5 posiblemente generó dos posibles estructuras 65 (pérdida de una molécula de ciclopenteno) y 80 formada de la pérdida de un radical nitrilo correspondiente a la pérdida de 68 unidades y que es un rasgo importante en la fragmentación de los iones moleculares de compuestos que poseen nitrógeno en su estructura¹¹². El pico m/z 2 se produce de la migración de un H^+ hacia el nitrógeno y la formación de un anillo heterocíclico de siete miembros que incluye el fósforo y nitrógeno (ruptura del enlace $C-N$ y formación del enlace $C-P$). Simultáneamente, las migraciones de dos H^+ (uno del nitrógeno hacia el fósforo y otro del C hacia el C) y las rupturas de los enlaces $C-C$ y $P-N$ generan la pérdida del radical $C_4H_6N^+$ y la formación de la estructura 81. Un pico con gran abundancia es m/z 5, que se genera por la pérdida de 185 unidades del pico de ion molecular (radical difenilfosfonio), y que corresponde al catión piperidinio.

Figura 38. Posible patrón de fragmentación del ion molecular de la Piperidino-difenilfosfina (2)



Fuente: esta investigación

¹¹² GROSS, Jürgen. Mass spectrometry. 2ª Ed. Heidelberg : Springer. 2011. p. 262.

Debido a la naturaleza tan inestable de producto Bis-piperidino-fenilfosfina (7) no fue posible realizar el análisis de espectrometría de masas. El espectro de masas para el compuesto F4 (anexo D.3) no registra el ion molecular m/z 468 y los picos esperados no se presentan por lo que se infiere que no fue posible la formación del compuesto 4, información que corroboran los resultados de los análisis de ^{31}P -RMN y ^{13}C -RMN. Sólo se observa un pico base con relación m/z de 56 unidades. Las relaciones m/z más abundantes del espectro de masas correspondientes al compuesto F4 se relacionan en la tabla 10.

Tabla 10. Iones característicos (m/z) y sus intensidades relativas en el espectro de masas para el compuesto F4

m/z	Rel. Int.
138	69,28
82	19,06
56	100,00
55	64,25
41	52,07
36	21.60

Fuente: esta investigación

5.3 ANÁLISIS DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

El título presentado inicialmente implicaba la evaluación de las propiedades electrónicas de las aminofosfinas objeto de estudio, sin mencionar el método mediante el cual se llevaría a cabo. Esta situación llevó a una confusión, porque según la literatura la mayoría de investigaciones^{113,114} reportan que para la evaluación la propiedades electrónicas de los sustituyentes en el fósforo se realiza la formación de un complejo con enlace M-P (M: metal de transición e.g. Rh, Ru, Au, Fe, Mo entre otros metales) y con presencia de grupos carbonilos o nitrosilo, puesto que estos grupos se pueden estabilizar por la presencia de un heteroátomo directamente unido al fósforo y compensan su deficiencia de carga por la deslocalización electrónica¹¹⁵. De esta forma, conociendo la información de la literatura se planteo el estudio preliminar de las propiedades electrónicas como una forma exploratoria de la viabilidad de estos estudios sin la necesidad de sintetizar los mencionados complejos y utilizando los espectros de RMN de los

¹¹³ TOLMAN, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, Op. cit. p. 314.

¹¹⁴ CRABTREE, Op. cit. p., 87-90.

¹¹⁵ KÜLF, Predicting the net donating ability of phosphines—do we need sophisticated theoretical methods?, Op. cit., p 694.

compuestos obtenidos y para apoyar estos resultados se realizó un estudio computacional utilizando el programa Gaussian View 5.0.8¹¹⁶.

Como se mencionó, en la sección 3.1.3.6 los desplazamientos químicos en espectroscopía de ³¹P–RMN de un gran número de fosfinas dependen de la naturaleza, electronegatividad, ángulos de enlace, efectos estéricos y enlazantes de los sustituyentes en el fósforo¹¹⁷. Por su parte, otro factor que influye en el desplazamiento químico de las aminofosfinas es la hibridación de los átomos que conforman éste tipo de compuestos, en especial los átomos de nitrógeno y de los sustituyentes donde los ángulos de enlace y la naturaleza de la hibridación alteran el ambiente químico alrededor del átomo central de fósforo. Un ejemplo directamente relacionado con éste tema, es la marcada diferencia en los desplazamientos químicos de ³¹P–RMN para Ph₂PCl +81,5 ppm y +165 ppm para PhPCl₂¹¹⁸ por aumento de átomos de cloro sobre el fósforo. El cloro es un átomo electroatrayente, generando de esta manera un efecto de desprotección electrónica sobre los átomos cercanos, y en el caso de los cloruros de fósforo mencionados, es notorio que el átomo de fósforo al estar enlazado a dos átomos de cloro pierde mayor densidad electrónica que cuando está enlazado a un solo cloro, ocasionando que la señal se desplace a campo bajo.

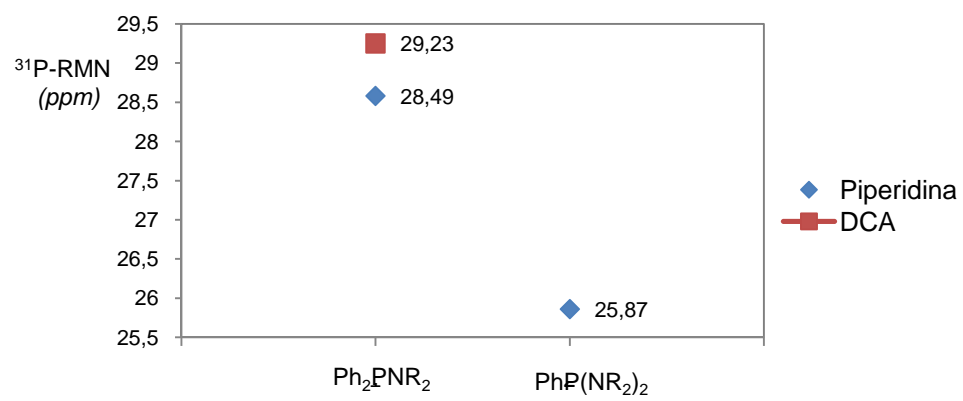
Con base en los resultados mostrados en la sección 5.2.1 se construyó una gráfica (figura 39) para relacionar el tipo de alquilaminofosfina con el desplazamiento químico en ³¹P–RMN conforme se modificaba el tipo y/o número del sustituyente (piperidina y DCA), el cual se une al átomo de fósforo. Esto se realizó con el fin de observar el efecto de los sustituyentes en el análisis preliminar de los factores electrónicos según ³¹P–RMN, el primero fue el cambio de la amina en Ph₂PNR₂, donde los dos grupos fenilo afectan en igual forma el desplazamiento químico de ³¹P–RMN, por consiguiente la naturaleza del grupo amino altera directamente al fósforo como ocurre para 4 y 5. Dado que la piperidina es más básica que la N,N-diciclohexilamina, esto explica el hecho que el desplazamiento químico de la aminofosfina sustituida con piperidina esté menos desplazada, o sea que al ser más básica, está ejerciendo un efecto protector más pronunciado sobre el átomo de fósforo que la DCA, es decir, que en cuestiones electrónicas el grupo piperidino se espera sea un grupo más electrodonor que el grupo N,N-diciclohexilamino, lo cual se presentó y corroboró lo esperado.

Los resultados de ³¹P–RMN indican que no existe una marcada diferencia en los desplazamientos químicos para 4 y 5, ya que el rango en el que aparecen sus señales es cercano. Al parecer el impedimento estérico en los sustituyentes piperidino y DCA en Ph₂PNR₂ no afecta de manera considerable el

¹¹⁶ DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd and MILLAM, John. Gaussian View [programa de computador] : Versión 5.0.8. Wallingford :Semicem, Inc., 2000.

¹¹⁷ GOPALAKRISHNAN. 2009. Op. cit. p. 298.

¹¹⁸ KÜLF, Phosphorus-31 NMR spectroscopy, Op. cit., p. 10.



libres, como se puede observar en los anexos E.2 y E.3, los cuales muestran sus estructuras moleculares, respectivamente.

La importancia y novedad de las aminofosfinas radica en la presencia de al menos un enlace P–N, el cual determina el comportamiento químico de la molécula y en la búsqueda de ampliar la visión acerca de la disposición del par electrónico libre del fósforo en las aminofosfinas hacia la formación de un enlace con un metal, se realizaron cálculos de optimización de las geometrías y cálculo de frecuencias de las estructuras de 4, 5 y 7 mediante cálculos computacionales utilizando el método semiempírico PM3. La ausencia de frecuencias negativas indicó que las estructuras encontradas son mínimos y no puntos de silla de primer orden (Anexos E); se determinaron los valores de las longitudes de enlace P–N, y las distribuciones de carga para los átomos de nitrógeno y fósforo, que están resumidos en la tabla 11.

Con respecto a las longitudes de enlace P–N calculadas y registradas en la tabla 11, cambian al modificar la naturaleza de la amina. En las aminofosfinas 4 y 5 del tipo Ph_2PNR_2 existen diferencias en los valores, donde la longitud del enlace P–N para 4 es menor que para 5, a pesar de que DCA es muy voluminosa en comparación a la piperidina. Este resultado podría significar que influye más el carácter básico de la piperidina que los factores estéricos de la DCA en la interacción P–N. En las aminofosfinas del tipo $\text{PhP}(\text{NR}_2)_2$ se presentan dos enlaces P–N y con los cálculos computacionales se determinó de forma preliminar que ambas estructuras 5 y 7 presentan una longitud de enlace P–N más corta que la del otro enlace P–N, y conjuntamente está relacionada directamente con la distribución de carga sobre el átomo de nitrógeno, es decir, a mayor longitud de P–N más negativa es la carga sobre el nitrógeno, ya que por ser más electronegativo que el fósforo, podría atraer mayor densidad electrónica de éste, y en las aminofosfinas 7 y 8 uno de los átomos de nitrógeno (N1) tal vez afecta más al fósforo, por lo que estos sistemas poseen dos átomos de nitrógeno diferentes. Adicionalmente, 7 y 8 siguen mostrando las características de las aminofosfinas Ph_2PNR_2 , es decir, longitudes de enlace más largas para aquella formada por piperidina. Sin embargo, para 8, la distribución de carga sobre los nitrógenos es muy negativa y el átomo de fósforo ésta electrónicamente más desprotegido que en 7 y no hay que olvidar que en 8 el impedimento estérico, generado por la presencia de cuatro grupos ciclohexilo y de dos átomos de nitrógeno con pares electrónicos libres, influiría en el comportamiento del fósforo.

Por otro lado, observando los datos de la tabla 11 para las aminofosfinas formadas por piperidina, se observa que las longitudes de enlace P–N para 5 y 7, no presentan diferencias muy notorias, al menos el N1 de 7 tiene un valor muy similar al nitrógeno de 5. No obstante la distribución de carga sobre los dos átomos de nitrógeno en 7 es muy negativa, lo que significa que la presencia de un segundo grupo amino afectaría directamente la distribución de cargas en la molécula. Para el átomo de fósforo en 7, se esperaba que la distribución de carga sea muy

positiva en comparación con 5, sin embargo el fósforo de 7 tiene más densidad electrónica que el de 5, lo que significa que en este caso, los pares electrónicos libres de los dos nitrógenos contribuyen a que el fósforo no pierda tanta densidad electrónica. Con base en lo anterior se puede explicar por qué la señal de espectroscopía de ^{31}P -RMN para 7 está más desplazada a campo alto que la señal de 5, por lo tanto, la presencia de otro grupo piperidino hace que el par electrónico sobre el fósforo en 7 esté más disponible para enlazarse a un metal que en 5. Por otro lado, al comparar de los espectros de ^1H -RMN para 5 y 7, tienen en común que las 3 señales con la respectiva multiplicidad correspondientes a los protones de la piperidina y se observa que para 7 tienen un notorio desplazamiento hacia la derecha, en especial para los protones B y C (anexos B.2 y B.3), lo que significa que la presencia de dos grupos piperidino ejerce un efecto de desprotección sobre los protones que se encuentran más influenciados por el enlace P-N.

Tabla 11. Longitudes de enlaces P-N (basadas en cálculos PM3) y distribuciones de carga del fósforo y nitrógeno calculadas para las tres aminofosfinas sintetizadas

Tipo	Aminofosfina	Longitudes de enlace P-N (Å)		Distribución de carga en el nitrógeno	Distribución de carga en el fósforo
Ph_2PNR_2	1	1,809		- 0,283	0,651
	2	1,817		- 0,291	0,610
$\text{Ph}(\text{PNR}_2)_2$	3	N1	1,816	- 0,334	0,608
		N2	1,803	- 0,273	
	4	N1	1,803	- 0,345	0,725
		N2	1,792	- 0,326	

Fuente: esta investigación

El cálculo de las longitudes de enlace y los ángulos de enlaces mediante el método semiempírico PM3, permitió realizar una aproximación de la geometría de las moléculas, con los ángulos de enlace se podrían indicar la hibridación tanto para el átomo de fósforo como para los átomos de nitrógeno. El átomo de fósforo para las tres aminofosfinas sintetizadas indica que tiene una hibridación sp^3 ya que sus ángulos con los sustituyentes estuvieron entre $101,37^\circ$ a $103,78^\circ$, cuyos valores están en los aceptados para la hibridación del fósforo. En el anexo E, se encuentran ángulos de las moléculas 4, 5 y 7, claramente se observa que el fósforo posee una geometría piramidal y cuando la aminofosfina posee un grupo DCA el valor es mayor cuando posee un grupo piperidino. Al compara los ángulos de enlace entre 5 y 7, se observa que la presencia de un nitrógeno en 7 hace que se presenten tres ángulos de enlace diferentes ($101,37^\circ \angle \text{N}_1\text{PN}_2$, $102,94^\circ \angle \text{N}_1\text{PNC}_{\text{ar}}$ y $103,78^\circ \angle \text{C}_{\text{ar}}\text{PN}_2$) mientras que para 5 los ángulos de enlace son de 101° , indicando un grupo amino esta más cerca al grupo fenilo.

Por lo tanto, por los datos espectroscópicos y lo encontrado a través de los cálculos computacionales permitieron analizar de forma preliminar las propiedades electrónicas de las aminofosfinas obtenidas en la siguiente forma: las aminofosfinas que tienen mayor número de sustituyentes amino tienen su señal de ^{31}P -RMN más desplazada a campo alto, lo que es coherente con la hipótesis propuesta de que los grupo amino enriquecen en densidad electrónica el ambiente químico del fósforo por consiguiente su desplazamiento químico indica que su par electrónico tenga mayor disposición a formar enlaces de coordinación. De otro lado, el impedimento estérico afecta el desplazamiento químico en ^{31}P -RMN, como en el caso de la DCA, que a pesar de ser menos básica que la piperidina la señal de ^{31}P -RMN para el compuesto 4 está muy cercana a la de 5, pero el impedimento estérico en 4 hace que su señal no esté a campo bajo. Según los cálculos realizados, se pudo deducir que el factor esteroelectrónico no protege suficiente al fósforo y su comportamiento es diferente para las aminofosfinas con piperidina y DCA, donde el átomo de fósforo incrementa parcialmente su densidad electrónica al ir aumentando los grupos piperidino, mientras al aumentar el número de grupos N,N-diciclohexilamino, por los cálculos computacionales del método semiempírico PM3, la densidad electrónica del fósforo va disminuyendo considerablemente, es decir, las propiedades electrónicas (aumento de la fuerza donador) se ven favorecidas con grupos menos voluminosos los cuales enriquecen la densidad electrónica en el ambiente químico del átomo de fósforo. Esto último es posible corroborar si se logran obtener cristales para análisis por Difracción de rayos X y la formación de un complejo con metales de transición del $\text{M}(\text{CO})\text{PR}_3$ al que se le podría realizar un seguimiento de la frecuencia de vibración del grupo carbonilo para determinar el efecto electrónico del ligante aminofosfina.

6. CONCLUSIONES

El desarrollo de la presente investigación y los resultados obtenidos en ella, permiten concluir lo siguiente:

La metodología empleada para la síntesis de aminofosfinas con sustituyentes N,N-diciclohexilamino y piperidinio es más eficiente con dos factores: emplear una base fuerte (deprotonación con sodio) que al utilizar Et_3N y cuando se desean obtener aminofosfinas monosustituídas que para aquellos casos en los que se obtienen bis-aminofosfinas.

La naturaleza electrónica, la basicidad y el impedimento estérico de los sustituyentes unidos a la amina son factores determinantes en la formación de una aminofosfina, en este trabajo el impedimento estérico influyó en la obtención del producto final, ya que entre mayor es el volumen de los sustituyentes es más difícil la formación de estos compuestos, como se pudo observar al intentar sustituir con dos grupos DCA.

Mediante los análisis espectroscópicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P se comprobó la obtención de tres de los cuatro compuestos objetivo de alta pureza, como se evidencia en los respectivos espectros, en especial el de ^{31}P -RMN muestra una sola señal para los desplazamientos químicos para 4, 5 y 7, sin ninguna otra señal que mostrara la presencia de impurezas o de los cloruros de fósforo que son los materiales de partida. También con ^1H -RMN se logró determinar que los compuestos no poseían como impurezas las aminas de partida, ya que en los espectros no se encontró el singulete a 0,7 ppm, característico para el protón N-H de las aminas N,N-diciclohexilamina y piperidina.

El compuesto F4 no correspondió a la bis-N,N-diciclohexilamino-fenilfosfina sino a un compuesto cuya identidad no pudo ser determinada por las técnicas espectroscópicas empleadas.

A través de los cálculos computacionales realizados en Gaussian 5.0.8, se logró determinar de forma preliminar que las propiedades electrónicas de las aminofosfinas se ven enriquecidas con grupos amino menos voluminosos, que como característica aumentan la densidad electrónica en el ambiente químico del fósforo por consiguiente se espera tenga mayor disposición a formar enlaces de coordinación o enlace con un metal de transición, mientras que la cuantificación de la fuerza aceptora de estas aminofosfinas no fue posible realizar ya que no se sintetizó un complejo con ligantes carbonilo que permitiera observar el efecto causado por estas aminofosfinas en la frecuencia de vibración del carbonilo en IR.

7. RECOMENDACIONES

Continuar el estudio actual empleando en lugar del sodio otro metal alcalino como potasio o una base más fuerte como BuLi, para garantizar la obtención de Bis-N,N-dicicloxilamino-fenilfosfina.

De igual manera se recomienda que las aminofosfinas sintetizadas sean utilizadas como ligantes para la síntesis de complejos organometálicos que posteriormente sean evaluados por el grupo de organometálicos para encontrar potenciales aplicaciones en la catálisis de reacciones de Heck, de acoplamiento, de hidrogenación, Suzuki, entre otras.

Se recomienda preparar complejos que involucren ligantes carbonilo y las aminofosfinas sintetizadas en este estudio y evaluar mediante espectroscopía de infrarrojo cómo influye la sustitución de grupos carbonilo por aminofosfinas en la frecuencia de vibración, para comparar los resultados preliminar de las propiedades electrónicas de este trabajo con una metodología reconocida como la desarrollada por Tolman para la medición de estos efectos.

Realizar un estudio de RMN a diferentes temperaturas para encontrar las geometrías conformacionales de los sustituyentes unidos a los grupos amino de las aminofosfinas sintetizadas para que se verifique cómo afectan éstos la disponibilidad del par electrónico.

Por último se recomienda estudiar otras rutas de síntesis de aminofosfinas, como las reacciones de transaminación partiendo de tris-dimetilaminofosfina o tris-etilaminofosfinas para que reaccionen con N,N-diciclohexilamina o piperidina para la obtención de moléculas quirales, igualmente estas aminas pueden ser funcionalizadas con grupos que aumenten o disminuyan el efecto donador y aceptor, y así aumentar las series de aminofosfinas y lograr hacer un aproximación más cercana del efecto electrónico de fosfinas como ligantes.

BIBLIOGRAFIA

ALVES, Oswaldo. Técnicas de síntese em atmosfera inerte. En: Química Nova. Vol. 9 No 32 (oct. 1986); p. 277 – 278.

ANAGNOSTIS, Jason and TURNBULL, Mark. Rotational barriers in dialkylaminochlorophosphines: methyl-substituted piperidinochlorophenylphosphines. En: Polyhedron. Vol. 23 (ene. 2004); p. 125 – 133.

ANDREWS, Christopher; *et al.* Functionalised N-pyrrolyl phosphines: synthesis and molybdenum chemistry of a new ketophosphine. En: New of Journal Chemical Vol. 25 (may. 2001); p. 824–826.

ASRUC, Didier. Organometallic chemistry and catalysis. Berlin : Springer, 2007. 608 p.

BALAKRISHNA, Maravanji; *et al.* Aminophosphines derived from morpholine and N-methylpiperazine : Synthesis, oxidation reactions and transition metal complexes. En: Polyhedron. Vol. 25 (nov. 2006); p. 3215 – 3217.

BERGENSEN, Knut, PEDERSEN, Bjord and SONGSTAND, Jon. ¹³C NMR studies on some tris-(dialkylamino)phosphines tris(dialkylamino)phosphines chalcogenides and tris(dialkylamino)arsine. En: Acta Chemica Scandinavica A. Vol. 35. N° 2 (1981); p. 147 – 149.

BIRICIK, Nermin; *et al.* Synthesis of new aminophosphine complexes and their catalytic activities in C–C coupling reactions. En: Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 693 (ago. 2008); p. 2693 – 2699.

BUFORD, Neil, *et al.* Nitrogen Ligands on Phosphorus (III) Lewis Acceptors : A Versatile New Synthetic Approach to Unusual N–P Structural Arrangements. En: Inorganic Chemistry. Vol. 42 (ene. 2003); p. 1087 – 1091.

BURROWS, Andrew; MAHON, Mary and VARRONE, Maurizio. Synthesis, coordination chemistry and reactivity of Cyano-functionalised N-pyrrolyl phosphine. En: Inorganic Chimica Acta. Vol. 350 (jul. 2003); p. 152 –162.

CARSWELL, T. and MORRILL, H. Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine Properties and Uses. En: Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 29 (nov. 1937); p. 1247 – 1257.

CRABTREE, Robert. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 4^a. New Jersey : Wiley-Interscience. 2005. 560 p.

CLARKE, Matthew; *et al.* Highly electron rich alkyl- and dialkyl-N-pyrrolidinyl phosphine and evaluation of their electronic and structural properties. En: Journal of the Chemical Society : Dalton Transactions. N° 6 (feb. 2002); p. 1093 – 1094.

CLARKE, Matthew, *et al.* P-N bond formation as route to highly electron rich phosphine ligands. En: Chemical Communications, N° 20(sep. 2000); p. 2065 – 2066.

CLARKE, Matthew; COLE-HAMILTON, David and WOOLLINS, Derek. Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphine and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides. En: Journal of the Chemical Society : Dalton Transactions. N° 19 (sep. 2001); p. 2721 – 2723.

COTTON, A. y WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. México : Limusa S.A. 2001. 485 p.

COWLEY, A. H., *et al.* The stereochemistry of aminophosphines. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 92, No. 17 (ago. 1970); p. 5206 – 5213.

COWLEY, A., *et al.* Hydrogen- 1, carbon- 13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral studies of some phenyl- and perflurophenyl-substituted aminophosphines and aminophosphonium salts. En: Inorganic Chemistry. Vol. 14, No. 8 (ago. 1975); p.1851 – 1855.

CRUZ, Sandra, *et al.* Síntesis verde de aminofosfinas quirales. En: Congress "Fernando Cabieses Molina" (19, 6 - 10 september, 2010, Villasimius, Cagliari, Italy). Abstract book of XIX° SILAE Congress. Vincenzo Barbarulo & Luca Rastrelli. 2010. p. 49.

DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd and MILLAM, John. Gaussian View [programa de computador] : Versión 5.0.8. Wallingford : Semichem, Inc., 2000.

FEI, Zhaofu and DYSON, Paul. The chemistry of phosphinoamides and related compounds. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 249 (abr. 2005); p. 2056– 2074.

FEI, Zhaofu; SCOPELLITI, Rosario and DYSON, Paul. Influence of the functional group on the synthesis of aminophosphines, diphosphinoamines and iminophosphines. En: Dalton Transactions. N° 13 (jun. 2003); p. 2772 – 2779.

GARCÍA-HERBOSA, Gabriel. Amidos de los metales del grupo del platino. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. Vol. 71, N° 1 (ene. – mar. 2005); p. 37 – 53.

GROSS, Jürgen. Mass spectrometry. 2ª Ed. Heidelberg : Springer. 2011. 753 p.

GOPALAKRISHNAN, Janarthanan. Aminophosphine : their chemistry and role as ligands and synthons. En: Applied Organometallic Chemistry. Vol. 23 (jun. 2009); p. 291 – 318.

GOPALAKRISHNAN, Janarthanan and RAO, Sudheendra. IR, proton, and carbon-13 NMR spectral characterization of some chiral and achiral aminophosphines and their selenides. En: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. Vol. 185, No. 4 (mar. 2010); p. 754–764.

HILL, Anthony. Organotransition Metal Chemistry. Nueva York: Wiley–Interscience. 2002. 185 p.

HONAKER, Matthew; HOVLAND, Jason and SALVATORE, Ralph. The synthesis of tertiary and secondary phosphine and their applications in organic synthesis. En: Current Organic Synthesis. Vol. 4 (feb. 2007); p. 31 – 45.

HONEYWELL BURDICK & JACKSON®. Handling less stable solvents.[on line]. 2008. [citado 21 noviembre de 2011] disponible en: < URL:<http://www.honeywell.com/burdickandjackson>>.

HUSSAIN, Altaf; ELIAS, Anil and RAO, Sudheendra. A convenient and high yield synthesis of tertiary (amino) phosphines by transamination route. En: Tetrahedron Letters. Vol. 29, No. 46 (1988); p. 5983–5986.

KOLODIAZHNYI, Oleg. Phosphorus ylides : Chemistry and application in organic synthesis. Weinheim : Wiley-VCH, 1999. 555 p.

KÜLF, Olaf. Predicting the net donating ability of phosphines—do we need sophisticated theoretical methods?. En : Coordination Chemistry Reviews. Vol. 249 (nov. 2005); p. 693–704.

_____ Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. Berlín : Springer, 2008. 131 p.

LARSON, Lennart,; HOLMSTEDT, Bo and TJUS, Erling. Some considerations regarding the nomenclature of organic phosphorus compounds. En: Acta Chemica Scandinavica. Vol. 8 (1954); p.1563 – 1569.

LIDE, D. CRC, Handbook of chemistry and physics. 87^a Ed. Estados Unidos de América : Taylor Francis Group. 2006. 1250 p.

LUIZ, Arun, *et al.* Synthesis and X-ray structural characterization of mono(aminophosphine) derivatives of molybdenumhexacarbonyl, Mo(CO)₅L {L = P(NC₅H₁₀)₃, P(Ph)(NC₄H₈O)₂ or P(Ph){N(i-C₃H₇)₂}(NC₄H₈O)}. En : Transition Metal Chemistry. Vol. 33 (jun. 2008); p. 745 – 750.

LUIZ, Arun; RAO, Sudheendra and VARGHESE, Babu. Synthesis and X-ray Structural Characterization of (Diisopropylamino)-(Morpholino)(Phenyl)Phosphine and its Dimeric Copper(I) Complexes. En: Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. Vol. 37 (nov.2007); p. 669 – 675.

MACOMBER, Roger. A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy. New York : John Wiley Sons, Inc. 1998. 378 p.

MOLOY, Kenneth and PETERSEN, Jeffrey. N-Pyrrolyl Phosphines : An Unexploited Class of Phosphine Ligands with Exceptional π -Acceptor Character. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 117, N^o. 29 (jul. 1995); p. 7696 – 7710.

MURPHY, Patrick. Organophosphorus reagents : A practical approach in chemistry. Estados Unidos de América : Oxford University Press, 2004. 275 p.

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST), Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. [Database on line]. [consultado 10 nov. 2010]. Disponible en: <URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>.

NUÑEZ AGUILERA, María del Rosario. Síntesis y caracterización de monofosfinas que incorporan la unidad 7,8-dicarbá-nido-undecaborato(1.) y de sus complejos, aplicaciones. Barcelona, 1996, Tesis (Doctorado en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química. p. 97.

PRETORIUS, Marié. Bi- and tridentate ligands and their use in catalysis. Johannesburgo, 2004, Tesis (Philosophiae Doctor in Chemistry). Rand Afrikaans University. Faculty of Science. p. 212.

ROMMING, Christian and SONGSTAD, Jon. Structural Studies on the Phosphorus-Nitrogen Bond : I. The Crystal Structure of Tris(morpholino)phosphine and Tris(piperidino)phosphine. En: Acta Chemica Scandinavica A. Vol. 32 (1978); p. 689–699.

SARIÖZ, Özlem; SERINDA , Osman and ABDULLAH, Meysun. Synthesis and Characterization of Aminophosphines, Bis(amino)phosphine Derivatives, and Their Molybdenum(0) Complexes. En: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. Vol. 184 (jun. 2009); p. 1785 – 1795.

SHRIVER, D. and DREZDZON, M. The manipulation of air-sensitive compounds. 2^a ed. Illinois : John Wiley & Sons, 1986. 326 p.

SILVERSTEIN, Robert., WEBSTERS, Francis. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 6^a Ed. Estados Unidos de America : Wiley-Interscience. 1998. 205 p.

TOLMAN, Chadwick. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands, substituent additivity. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 92, No. 10, (may. 1970); p. 2953 – 2956.

_____ Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. En: Chemical Reviews, Vol. 77, No. 3 (jun. 1977); p 313 – 348.

WILLIAMS, Bradley and PRETORIUS, Marié. Synthesis and evaluation of phosphine-N ligands in transition metal-catalysed C-C bond forming reactions. En: Journal of Molecular Catalysis A : Chemical. Vol. 284 (ene. 2008); p. 77 – 84.

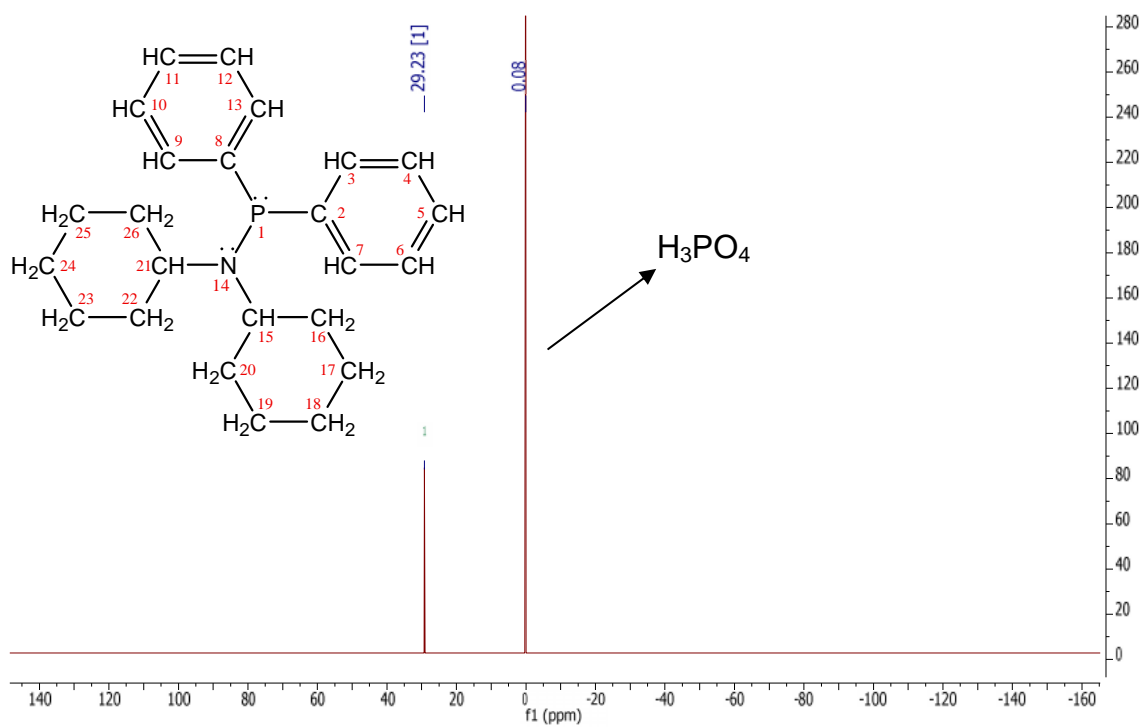
WHYMAN, Robin. Applied organometallic chemistry and catalysis. New York : Oxford University press, 2001. 93 p.

YAMAMOTO. Akio. Organotransition Metal Chemistry : Fundamental Concepts and Applications. New York : Wiley-Interscience publications, 1986. 454 p.

ANEXOS

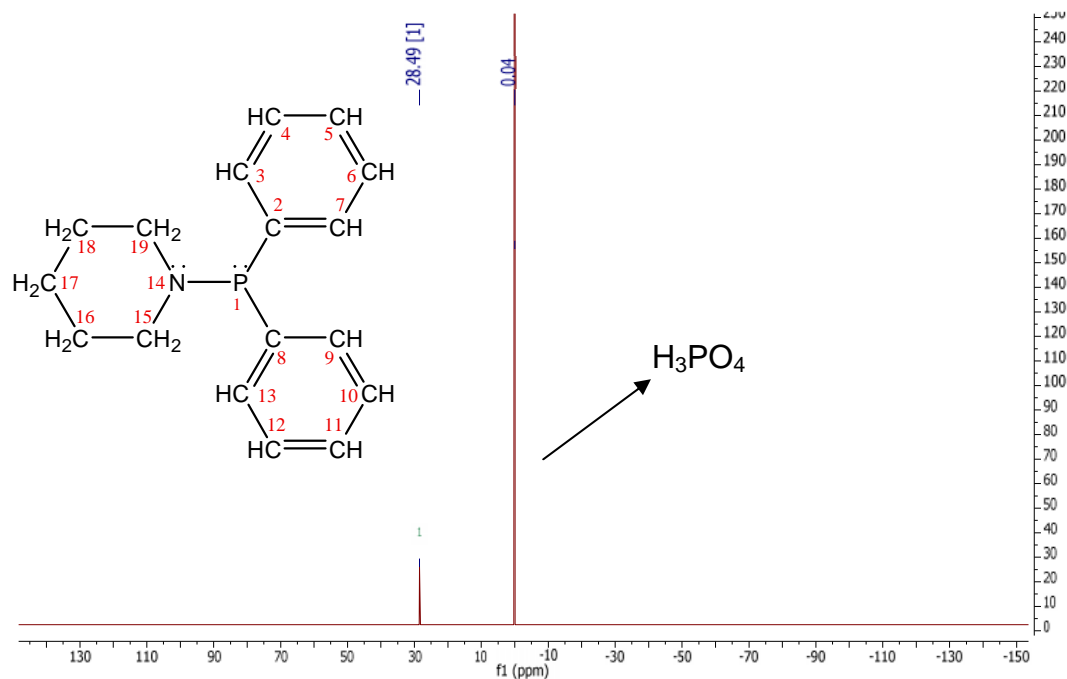
Anexo A. Espectros analizados de ^{31}P -RMN

Anexo A. 1 Espectro de ^{31}P -RMN de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)



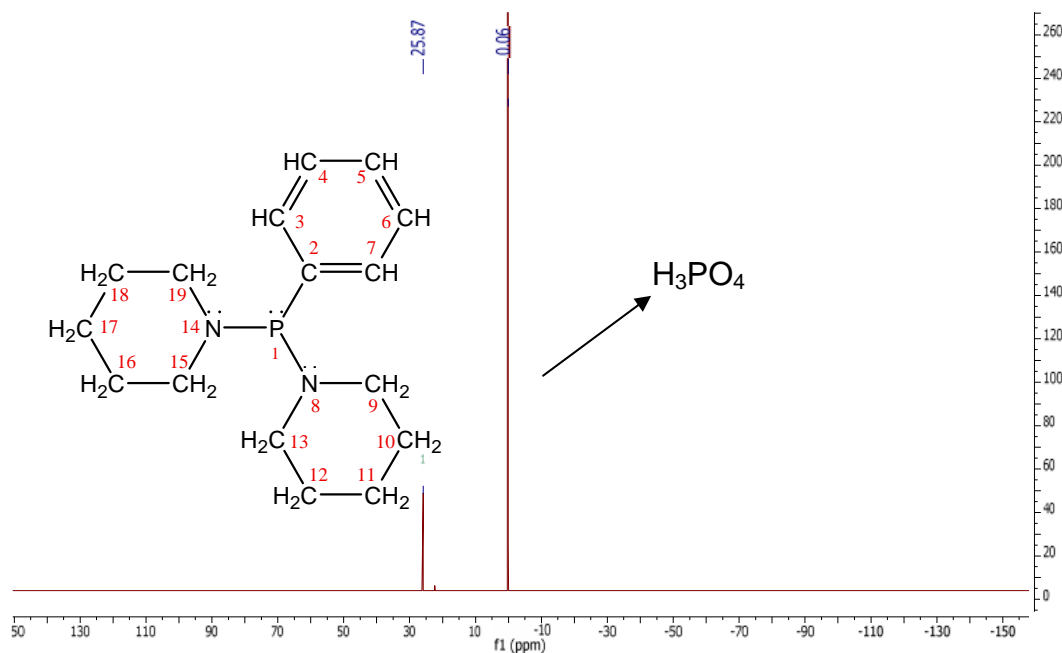
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) 0.00, 29.23.

Anexo A. 2 Espectro de ^{31}P -RMN de Piperidino-difenilfosfina (5)

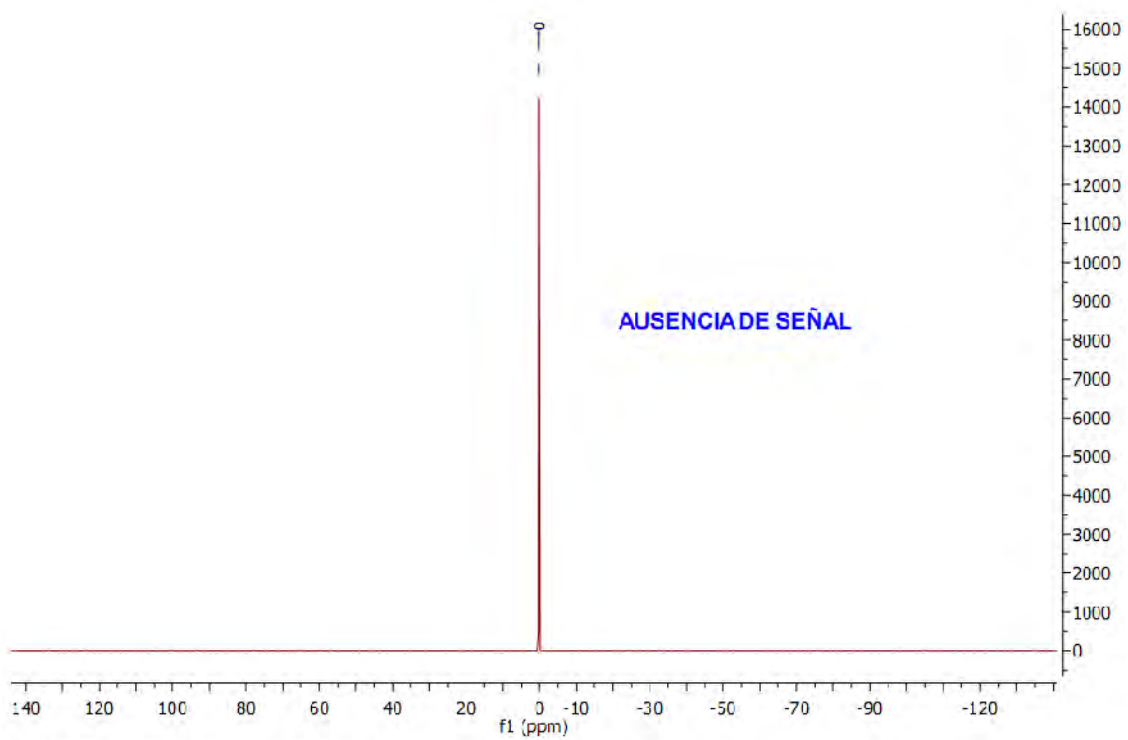


^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) 0.00, 28.49.

Anexo A. 3 Espectro de ^{31}P -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)



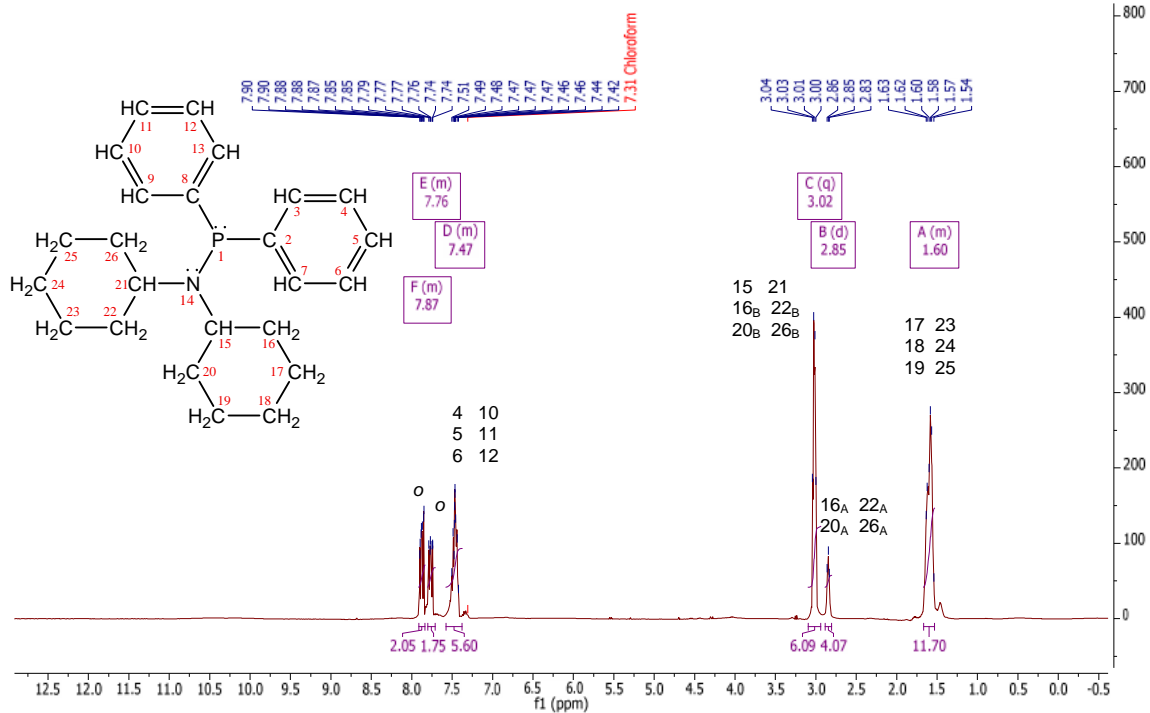
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) 0.00, 25.87.



^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 0.00.

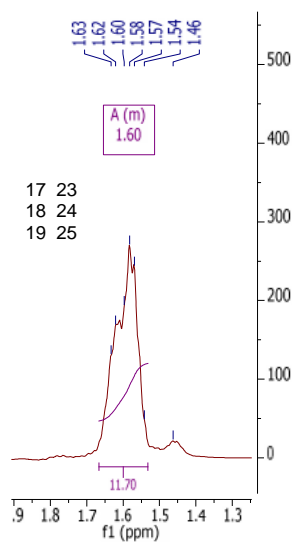
Anexo B. Espectros analizados de ^1H -RMN

Anexo B. 1 Espectro de ^1H -RMN de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)

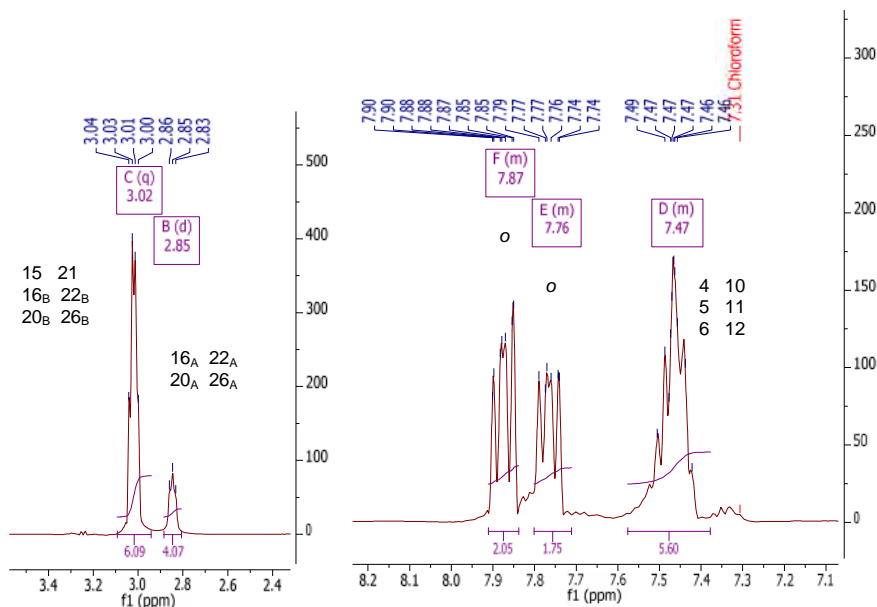


^1H NMR (400 MHz, Chloroform-d) 1.53 – 1.67 (m, 12H), 2.81 – 2.88 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 2.94 – 3.09 (q, $J = 5.8$ Hz, 6H), 7.38 – 7.58 (m, 6H), 7.71 – 7.80 (m, 2H), 7.84 – 7.91 (m, 2H).

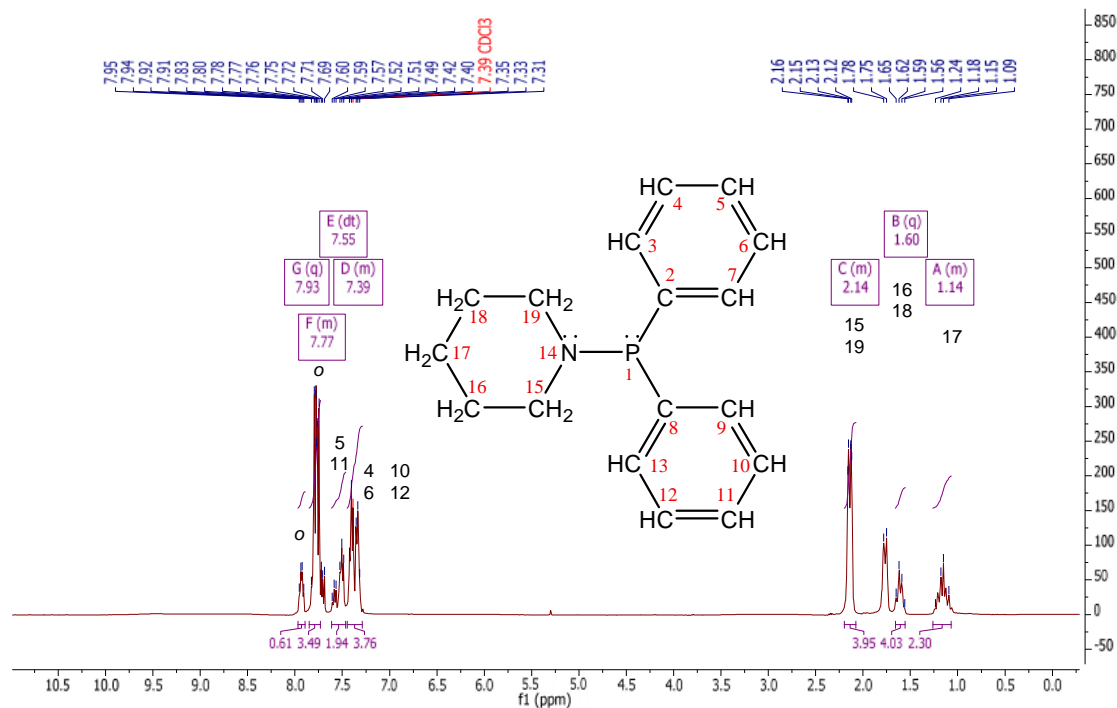
Anexo B. 1. 1 Expansión de la región 1,3– 1,9 ppm del compuesto 4



Anexo B.1. 2 Expansión de la región 2,4 – 3,4 ppm y 7,1 – 8,2 ppm compuestos 4

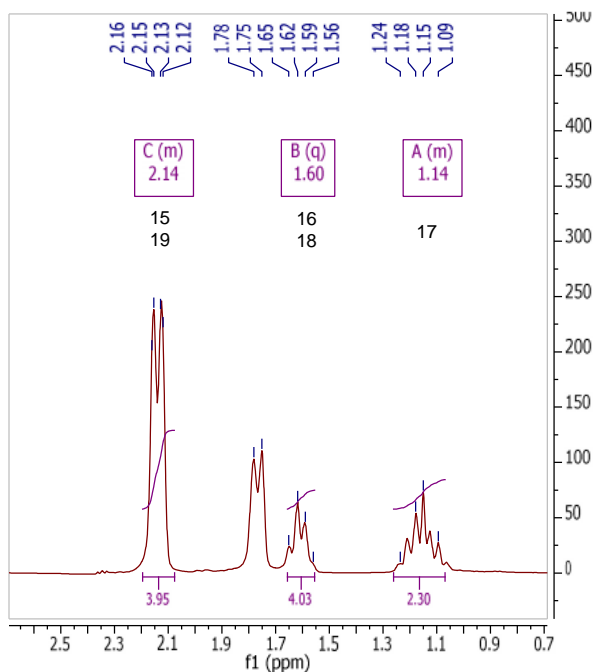


Anexo B. 2 Espectro de ^1H -RMN de Piperidino-difenilfosfina (5)

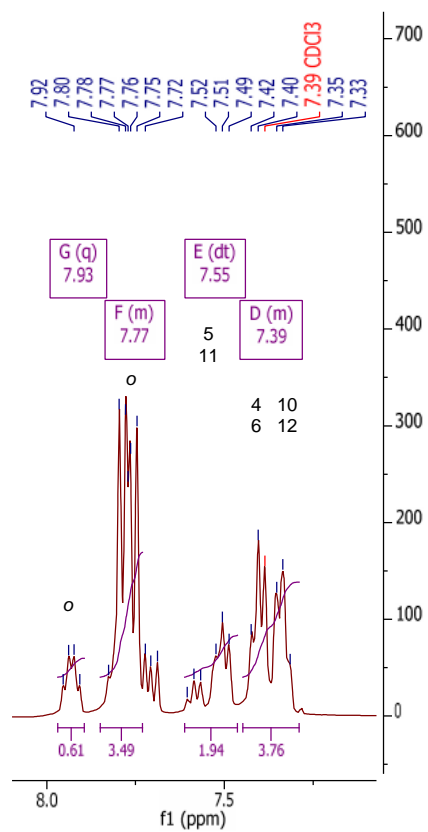


^1H NMR (400 MHz, Chloroform-d) 1.07 – 1.26 (m, 2H), 1.55 – 1.66 (q, $J = 12.6, 12.0$ Hz, 4H), 2.08 – 2.20 (m, 4H), 7.29 – 7.45 (m, 4H), 7.46 – 7.61 (dt, $J = 32.3, 7.7$ Hz, 2H), 7.73 – 7.85 (m, 3H), 7.89 – 7.97 (q, $J = 6.4$ Hz, 1H).

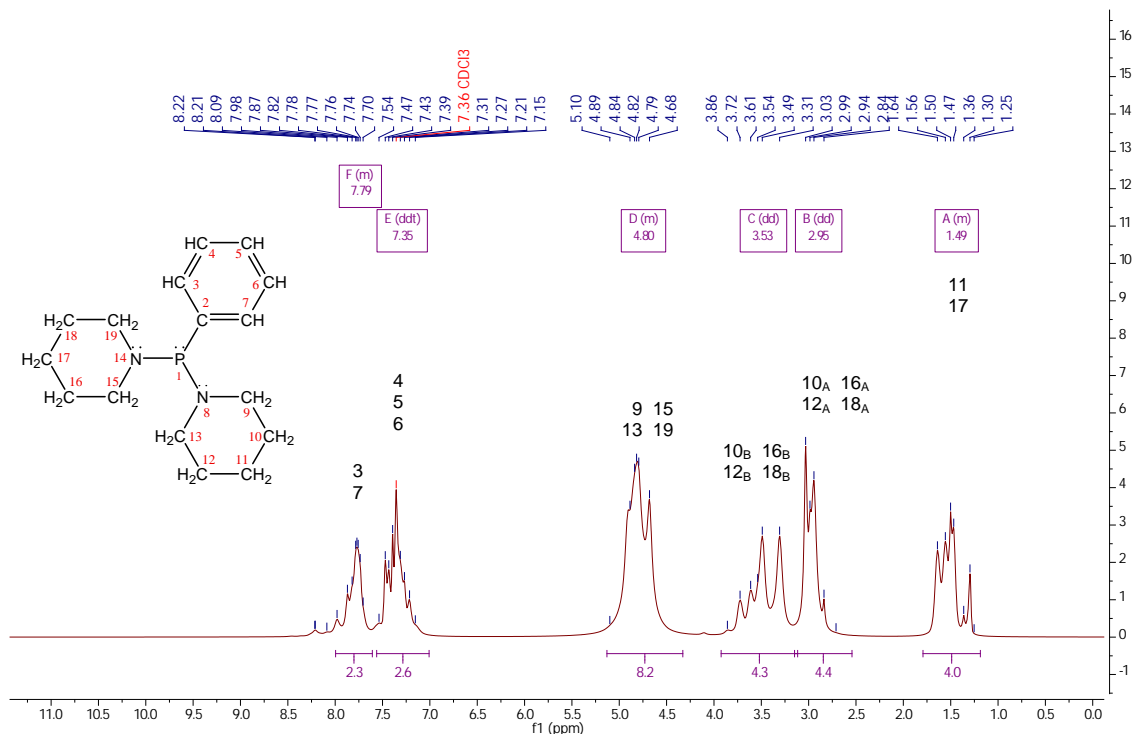
Anexo B. 2.1 Expansión de la región 0,7 – 2,5 ppm del compuesto 5



Anexo B. 2.2 Expansión de la región 7,0 – 8,0 ppm del compuesto 5

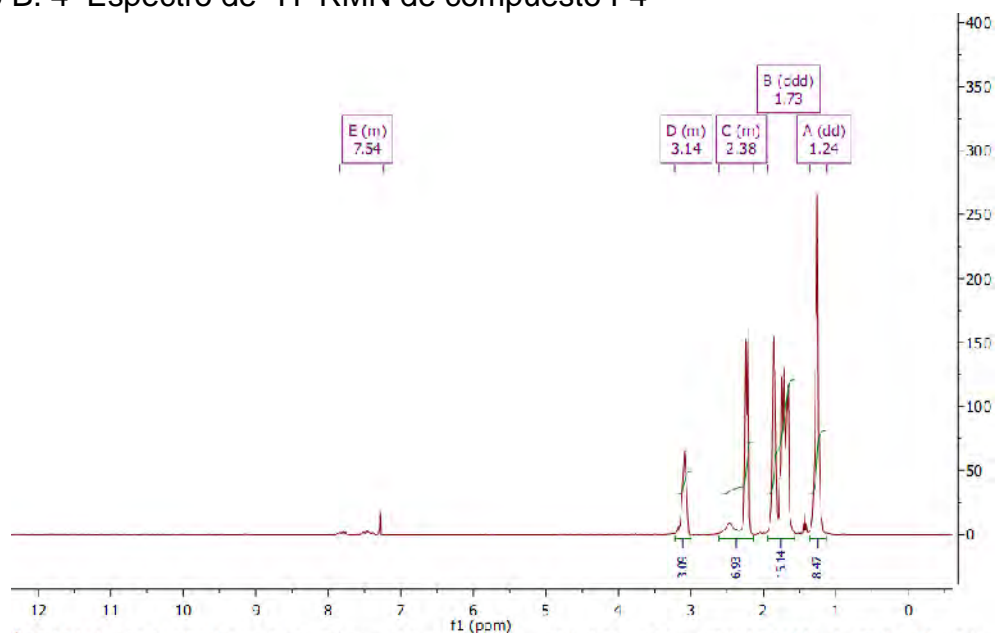


Anexo B. 3 Espectro de ^1H -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)



^1H NMR (400 MHz, Chloroform-d) 1.19 – 1.79 (m, 4H), 2.54 – 3.15 (dd, $J = 47.2, 30.3$ Hz, 4H), 3.12 – 3.92 (dd, $J = 108.4, 59.1$ Hz, 4H), 4.33 – 5.13 (m, 8H), 7.01 – 7.56 (ddt, $J = 63.5, 46.0, 25.4$ Hz, 3H), 7.61 – 8.33 (m, 2H).

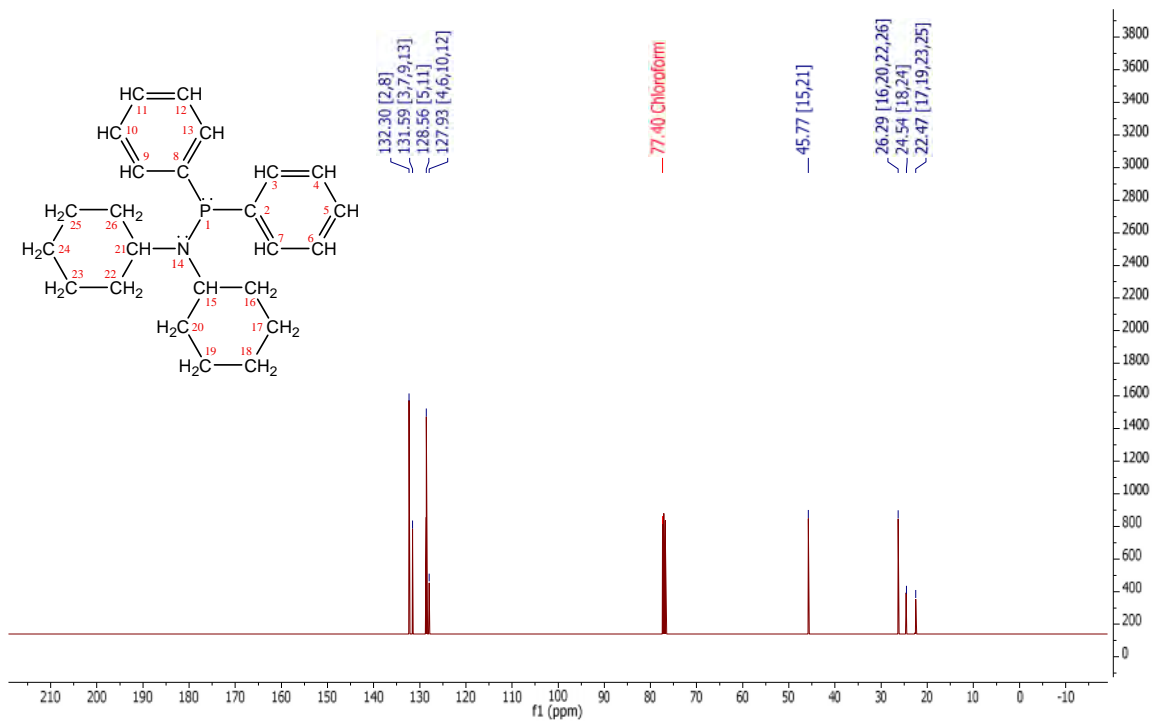
Anexo B. 4 Espectro de ^1H -RMN de compuesto F4



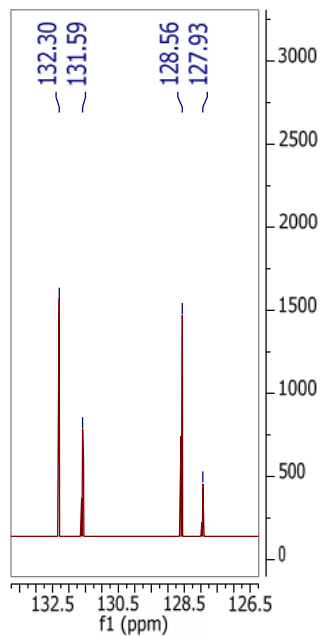
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.85 – 7.23 (m, 1H), 3.22 – 2.99 (m, 3H), 2.61 – 2.13 (m, 7H), 1.73 (ddd, $J = 50.9, 34.3, 17.6$ Hz, 15H), 1.24 (dd, $J = 19.5, 9.7$ Hz, 9H).

Anexo C. Espectros analizados de ^{13}C -RMN

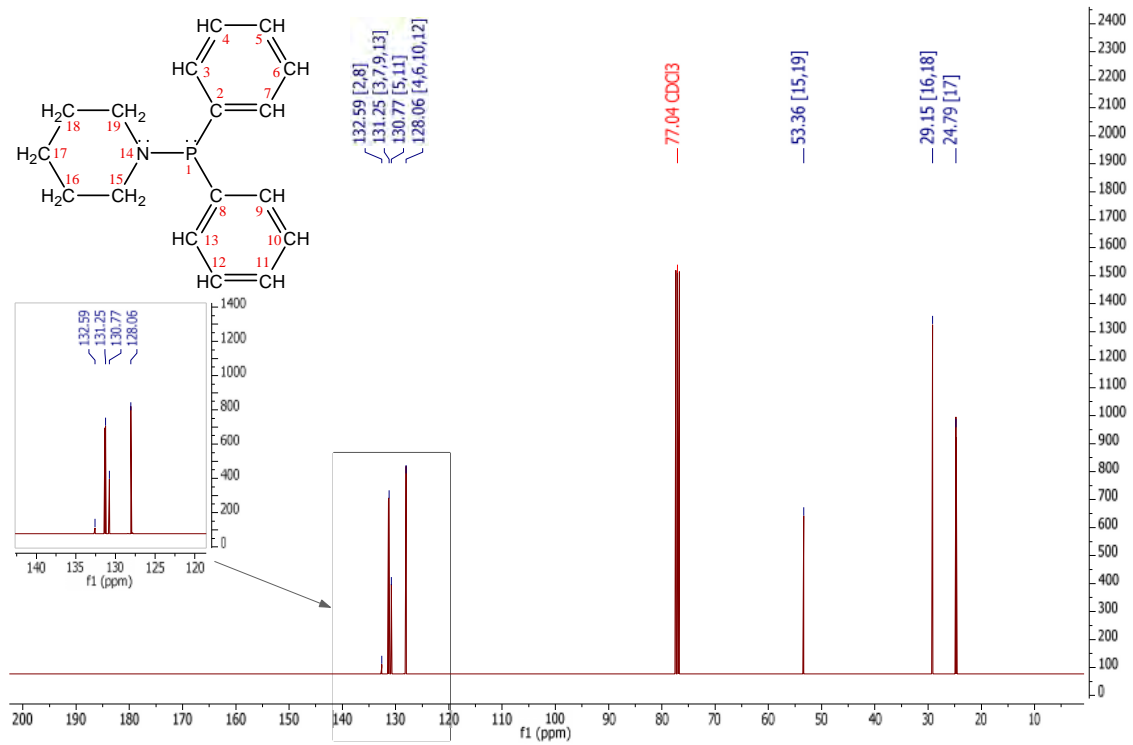
Anexo C. 1 Espectro de ^{13}C -RMN de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)



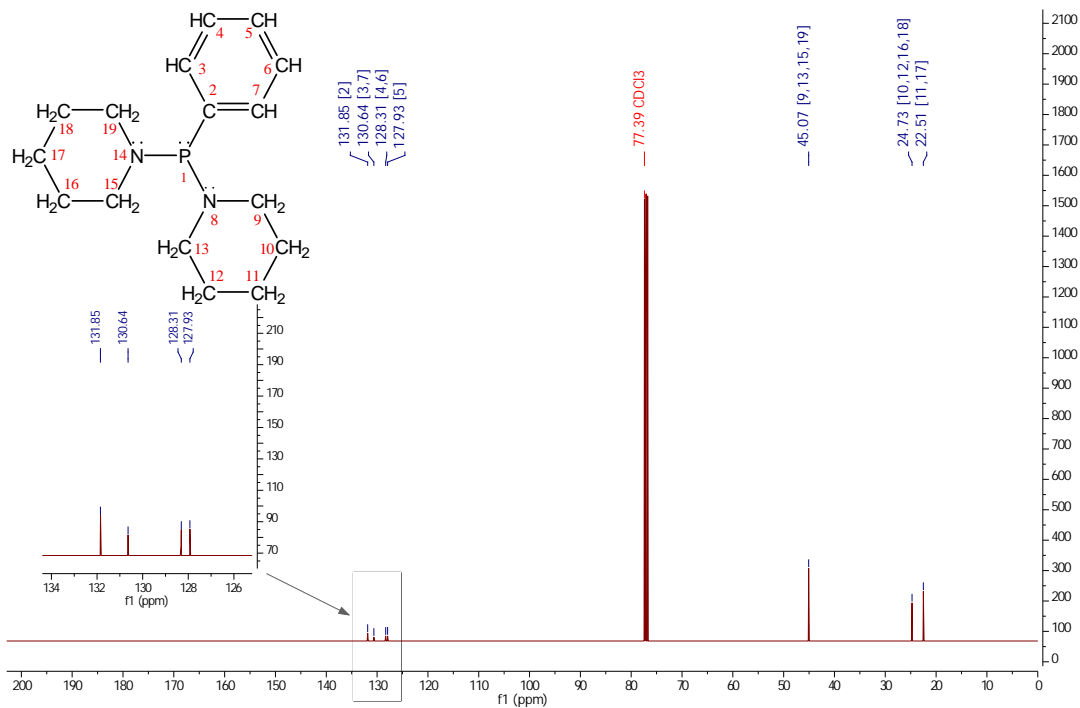
Anexo C. 1.1 Expansión de la región 126 – 132 ppm en ^{13}C -RMN para 4



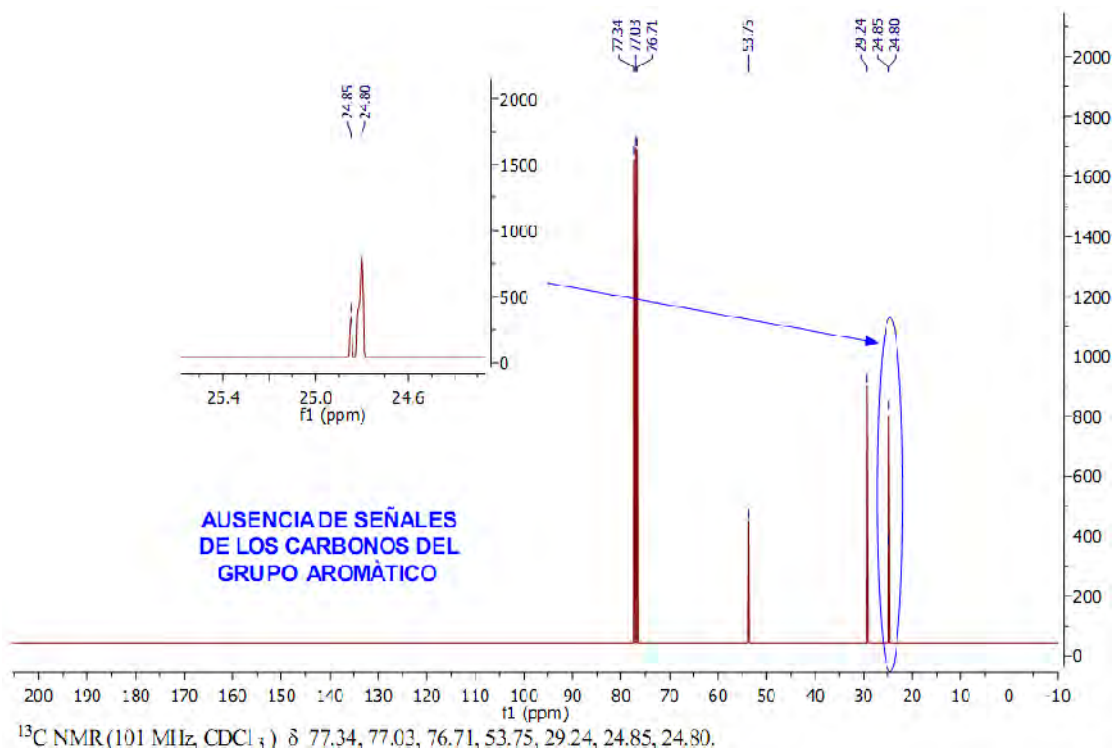
Anexo C. 2 Espectro de ^{13}C -RMN de Piperidino-difenilfosfina (5)



Anexo C. 3 Espectro de ^{13}C -RMN de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)



Anexo C. 4 Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de compuesto F4



Anexo D. Espectrometría de masas

Anexo D. 1 Espectro de masas de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)

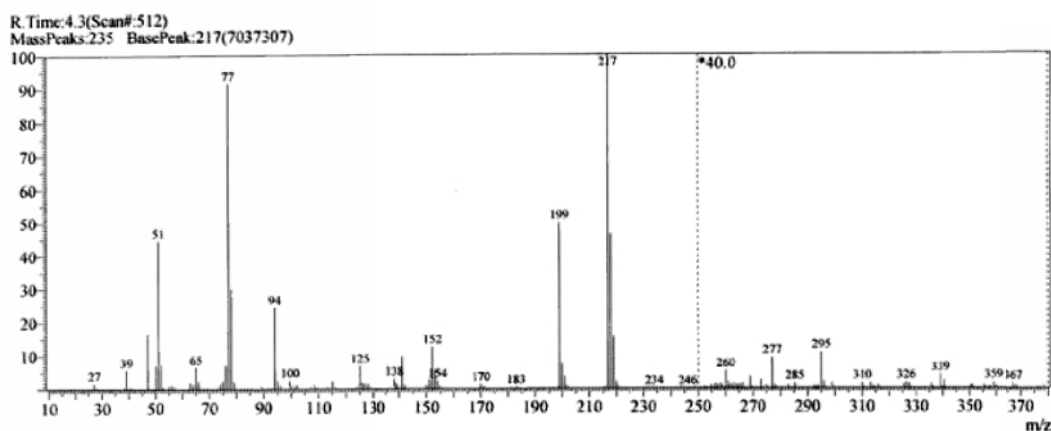


TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

R. Time: 4.3(Scan#: 512)

MassPeaks: 235 BasePeak: 217(7037307)

m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
15.85	0.04	57.10	0.57	91.05	0.36	122.15	0.02	155.90	0.10	201.00	3.49
17.15	0.06	58.10	0.07	92.10	0.53	123.10	0.20	156.95	0.11	201.95	0.78
18.20	0.32	59.15	0.03	93.15	0.42	124.10	0.50	158.00	0.07	203.00	0.07
19.20	0.53	60.10	0.03	94.05	24.44	125.10	6.80	159.00	0.07	204.25	0.04
26.15	0.15	61.05	0.06	95.10	2.45	126.10	1.77	165.10	0.04	205.15	0.03
27.15	1.87	62.05	0.40	96.10	0.76	127.10	1.45	166.15	0.04	207.95	0.02
28.15	0.62	63.05	2.02	97.15	0.28	128.10	1.48	168.05	0.15	208.90	0.03
29.15	0.25	64.05	1.23	98.05	0.33	129.10	0.28	169.05	0.23	210.90	0.02
30.15	0.17	65.10	6.50	98.65	0.11	130.05	0.03	170.00	1.29	215.00	0.27
32.00	0.09	66.05	2.30	99.60	2.61	131.10	0.05	171.10	0.68	216.05	0.33
35.05	0.04	67.00	0.35	100.55	0.40	131.90	0.04	172.10	0.09	217.00	100.00
36.15	0.10	68.05	0.34	101.10	0.51	133.00	0.13	173.10	0.22	218.00	46.18
37.10	0.07	69.10	0.63	102.10	1.19	134.10	0.05	175.15	0.02	219.05	15.37
38.15	0.49	70.10	0.24	103.10	0.23	135.15	0.06	175.75	0.02	220.05	1.90
39.10	5.75	71.15	0.25	104.05	0.08	136.20	0.06	178.15	0.04	221.05	0.21
40.20	0.70	72.05	0.07	105.00	0.10	137.15	0.05	179.15	0.05	222.15	0.05
41.15	0.65	73.00	0.24	106.05	0.04	138.20	2.92	180.00	0.04	223.10	0.02
42.10	0.11	74.05	1.42	107.00	0.59	139.10	1.48	181.20	0.41	228.10	0.04
43.15	0.45	75.05	2.38	108.40	1.14	140.05	0.57	182.05	0.16	229.30	0.09
44.10	0.38	76.10	7.14	109.35	0.39	141.05	9.75	183.00	0.45	230.25	0.03
45.10	0.16	77.10	91.61	110.10	0.17	142.00	0.97	184.20	0.07	232.95	0.03
46.05	0.04	78.10	29.87	111.15	0.22	143.00	0.07	185.25	0.03	233.90	0.16
47.05	16.62	79.10	1.94	112.05	0.18	144.00	0.13	186.00	0.02	234.80	0.05
48.00	0.34	80.05	0.22	113.10	0.56	145.00	0.09	187.00	0.03	236.20	0.03
49.15	0.37	81.15	0.39	114.05	0.18	146.25	0.02	188.95	0.08	238.05	0.03
50.10	6.97	82.05	0.43	115.10	2.24	149.00	0.09	192.00	0.02	239.05	0.03
51.10	44.54	83.00	0.41	116.00	0.32	150.05	1.00	193.65	0.02	240.85	0.02
52.10	7.28	84.05	0.46	117.30	0.05	151.10	2.70	196.10	0.02	243.25	0.04
53.10	0.51	85.50	0.42	118.05	0.08	152.10	12.56	197.10	0.13	245.05	0.02
54.05	0.11	87.10	0.29	119.10	0.04	153.10	5.54	198.05	0.20	246.10	0.06
55.10	0.98	88.10	0.19	120.10	0.05	154.10	2.37	199.00	49.86	252.30	0.02
56.10	1.31	89.15	0.73	121.10	0.08	155.05	0.62	200.00	7.36	254.75	0.03
256.25	0.03	264.05	0.03	283.05	0.02	310.05	0.04	339.05	0.10	367.10	0.04
257.10	0.03	265.05	0.03	285.35	0.04	313.15	0.04	340.50	0.05	368.30	0.02
258.10	0.04	266.20	0.04	292.40	0.02	314.40	0.02	350.50	0.01	378.30	0.01
258.80	0.03	269.05	0.09	293.35	0.02	315.85	0.03	350.95	0.03		
260.05	0.13	273.00	0.06	294.05	0.02	325.50	0.03	355.35	0.02		
261.20	0.04	274.95	0.02	295.10	0.27	326.30	0.04	357.30	0.01		
262.30	0.02	277.05	0.23	296.05	0.05	327.30	0.04	358.95	0.04		
263.10	0.04	278.10	0.02	299.90	0.04	335.80	0.03	360.05	0.01		

Anexo D. 2 Espectro de masas de Piperidino-difenilfosfina (5)



R. Time: 3.0(Scan#: 362)
 MassPeaks: 233 BasePeak: 286(5466810)

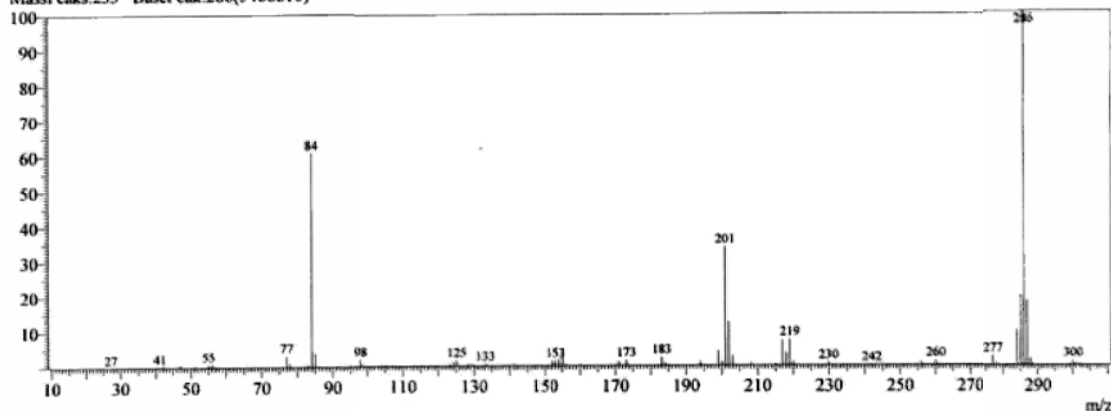


TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

R. Time: 3.0(Scan#: 362)

MassPeaks: 233 BasePeak: 286(5466810)

m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
18.00	0.03	77.05	3.25	111.95	0.07	148.05	0.04	187.00	0.02	231.05	0.24
27.10	0.06	78.00	0.88	112.90	0.07	149.00	0.05	188.10	0.08	231.65	0.05
28.10	0.19	79.15	0.10	114.15	0.04	150.10	0.06	192.05	0.15	233.15	0.07
29.05	0.15	81.05	0.07	115.10	0.23	151.10	0.25	193.05	0.03	234.50	0.07
30.10	0.17	82.15	0.35	115.95	0.05	152.10	1.48	194.00	1.29	235.95	0.04
39.15	0.13	83.05	0.65	116.80	0.05	153.05	1.49	194.90	0.19	239.10	0.06
40.15	0.02	84.10	60.83	118.20	0.13	154.10	1.71	195.90	0.08	239.80	0.05
41.10	0.30	85.10	3.87	120.05	0.02	155.10	3.63	198.05	0.04	241.00	0.06
42.10	0.73	86.05	0.31	120.95	0.07	156.05	0.56	199.00	4.32	241.95	0.26
43.05	0.13	87.00	0.05	122.10	0.05	157.00	0.20	200.05	0.96	243.20	0.22
44.25	0.11	88.90	0.10	123.05	0.45	158.00	0.05	201.00	33.81	244.25	0.25
46.00	0.02	90.15	0.02	124.20	1.16	159.15	0.08	202.00	12.43	244.95	0.05
47.00	0.80	91.10	0.19	125.05	1.65	160.10	0.43	203.05	2.70	245.90	0.11
50.00	0.11	92.15	0.03	125.95	0.19	161.10	0.17	204.00	0.22	246.90	0.04
51.10	0.52	93.25	0.02	127.10	0.12	165.00	0.10	205.95	0.06	248.90	0.02
52.05	0.08	94.05	0.15	128.10	0.65	166.05	0.06	207.05	0.11	250.15	0.04
53.15	0.04	94.95	0.67	129.10	0.66	167.10	0.03	208.05	0.73	251.15	0.03
54.05	0.07	96.10	0.27	130.05	0.33	170.05	0.35	209.10	0.17	254.10	0.08
55.10	0.86	97.05	0.07	131.00	0.06	171.05	1.31	213.15	0.13	255.05	0.11
56.10	1.05	98.10	1.96	132.15	0.10	172.10	0.22	213.85	0.03	256.05	0.95
57.05	0.38	99.20	0.17	133.10	0.67	173.05	1.62	214.95	0.52	257.10	0.18
65.05	0.08	100.25	0.11	134.10	0.03	174.05	0.20	216.05	0.17	257.90	0.08
66.05	0.03	101.85	0.04	134.95	0.08	177.10	0.03	217.00	7.10	259.15	0.28
67.10	0.09	103.10	0.10	136.85	0.02	178.05	0.02	218.00	3.58	260.10	1.41
67.95	0.13	104.10	0.23	138.15	0.24	179.00	0.05	219.00	7.42	261.10	0.46
69.05	0.12	105.05	0.38	139.10	0.12	180.25	0.06	220.05	1.08	262.05	0.06
70.15	0.25	106.10	0.14	140.00	0.08	181.60	0.04	221.10	0.18	263.10	0.18
71.05	0.04	107.05	0.19	141.00	0.66	182.05	0.07	224.00	0.03	264.05	0.06
71.95	0.05	108.05	0.09	142.00	0.12	183.05	2.40	227.10	0.13	265.00	0.19
73.95	0.05	109.00	0.16	142.95	0.02	184.00	0.86	228.00	0.11	266.15	0.04
75.00	0.06	110.00	0.02	145.10	0.10	185.10	0.31	228.90	0.12	267.25	0.08
76.15	0.18	111.00	0.03	146.90	0.25	186.10	0.09	229.90	0.84	268.20	0.12
269.20	0.13	276.15	0.06	283.10	0.21	290.10	0.03	297.15	0.02	304.15	0.05
270.05	0.11	277.05	2.70	284.10	10.02	291.05	0.10	298.10	0.18	305.05	0.03
271.05	0.15	278.10	0.83	285.15	19.75	292.00	0.05	299.10	0.37	306.00	0.05
272.00	0.03	279.10	0.17	286.15	100.00	293.15	0.16	300.10	1.33	306.40	0.04
273.00	0.25	280.40	0.07	287.10	18.24	294.00	0.18	301.20	0.46	309.00	0.07
274.10	0.06	281.15	0.05	288.10	1.89	294.95	0.08	302.10	0.41	310.00	0.04
275.10	0.10	282.10	0.13	289.05	0.12	296.10	0.07	303.15	0.25		

Anexo D. 3 Espectro de masas de compuesto F4

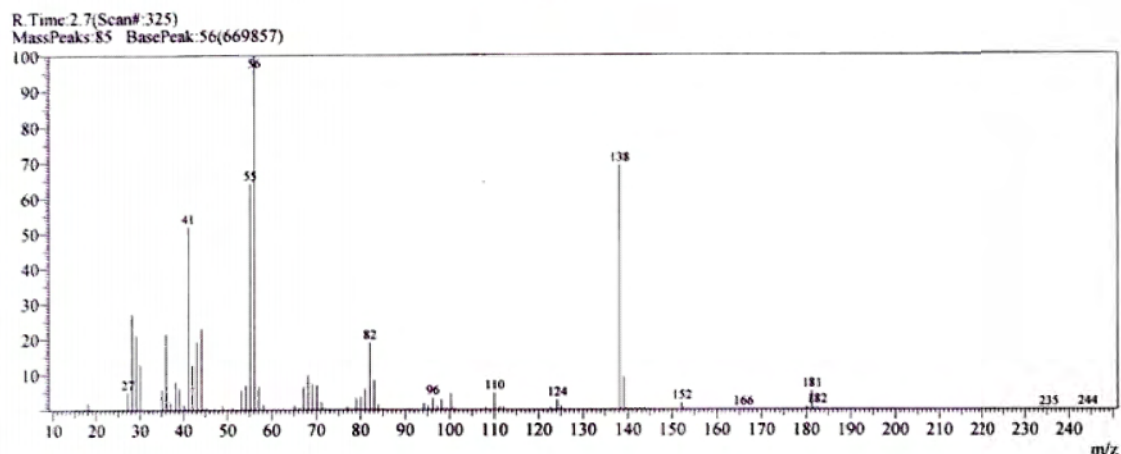
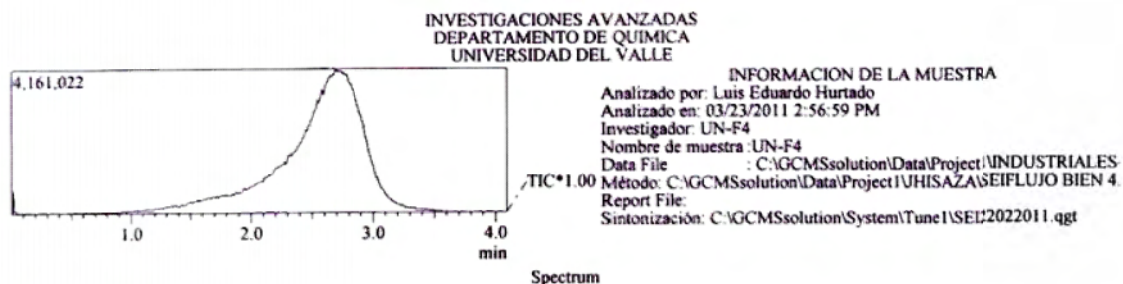


TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

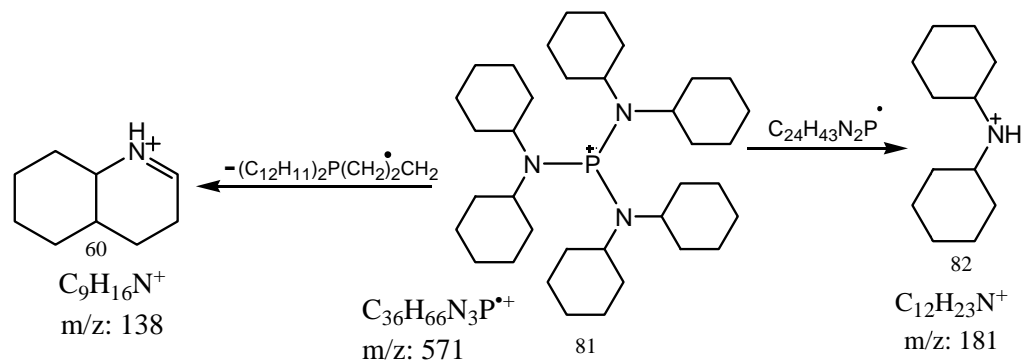
R Time: 2.7(Scan#:325)

MassPeaks: 85 BasePeak: 56(669857)

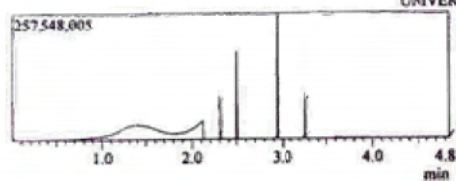
m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
15.30	0.41	40.15	1.42	57.10	6.66	79.05	3.44	100.25	4.67
17.25	0.27	41.10	52.07	58.10	1.44	80.05	3.77	101.05	0.51
18.15	2.16	42.10	12.83	59.15	0.25	81.05	6.16	107.00	0.32
26.15	0.44	43.15	19.34	59.90	0.23	82.10	19.06	108.05	0.64
27.15	5.01	44.15	23.08	65.15	1.28	83.10	8.58	109.15	0.17
28.15	27.33	45.15	0.85	66.15	0.55	84.00	1.49	110.05	4.81
29.15	21.14	47.00	0.54	67.15	6.66	85.05	0.42	111.20	0.94
30.10	12.96	48.95	1.32	68.15	9.82	85.90	0.30	112.10	1.00
31.10	0.24	50.20	0.28	69.10	7.30	90.95	0.35	122.70	0.59
32.25	0.16	51.10	0.63	70.15	7.02	94.20	1.98	124.15	2.91
35.10	5.92	52.05	0.26	71.20	2.16	95.15	1.29	125.10	1.06
36.05	21.60	53.10	5.70	72.10	0.36	96.20	3.38	127.15	0.33
37.00	2.27	54.15	7.05	73.00	0.35	97.15	1.13	136.10	0.27
38.10	8.19	55.15	64.25	77.00	0.96	98.10	3.01	137.25	0.20
39.10	6.24	56.10	100.00	78.00	0.31	99.30	0.63	138.15	69.28

Anexo D. 4 Espectro de masas de compuesto F5 (posiblemente tris-N,N-diciclohexilaminofosfina)

En el espectro no se observa el pico de ión molecular, sin embargo se puede observar el pico base de relación m/z 138, común con el espectro de 1, el cual se puede atribuir a la formación del catión 60 por la pérdida del radical $C_{27}H_{50}N_2P$. El pico m/z 181 puede producirse por la fragmentación directa del pico molecular. El pico m/z 36 pudo ser producto de la formación de la especie PH_5^+ , por la fragmentación directa del pico de ión molecular.



INVESTIGACIONES AVANZADAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
UNIVERSIDAD DEL VALLE



INFORMACION DE LA MUESTRA

Analizado por: Luis Eduardo Hurtado
 Analizado en: 03/23/2011 2:18:50 PM
 Investigador: UN-F5
 Nombre de muestra: UN-F5
 Data File: C:\GCMsSolution\Data\Project\INDUSTRIALES
 Método: C:\GCMsSolution\Data\Project\I1118A2\ASEFLUJO BIEN 4
 Report File:
 Sintonización: C:\GCMsSolution\System\Tune\I\SEI22022011.ggt

Spectrum

R.Time: 2.1 (Scan#: 254)

MassPeak: 165 BasePeak: 138(7073532)

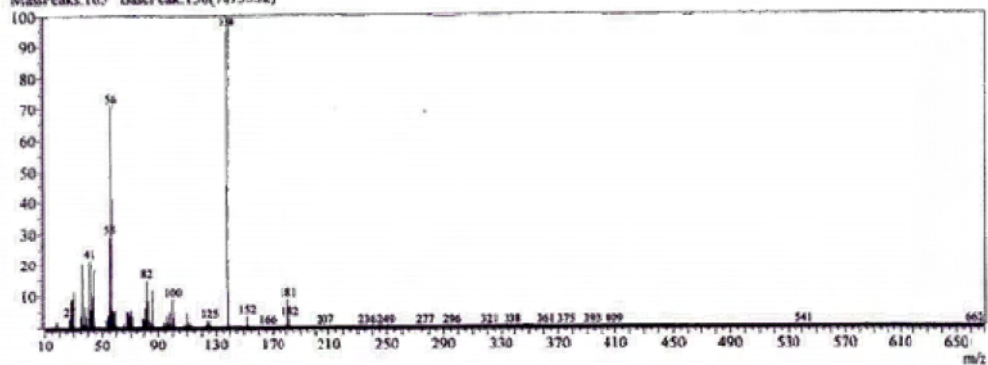


TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

R.Time: 2.1 (Scan#: 254)

MassPeak: 165 BasePeak: 138(7073532)

m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
15.25	0.57	51.05	0.24	80.10	2.65	110.10	4.48	42.25	0.03	193.10	0.02
16.20	0.05	52.15	0.10	81.05	6.10	111.10	0.88	43.25	0.04	196.10	0.03
17.20	0.26	53.10	2.59	82.10	14.80	112.10	1.55	44.25	0.04	207.15	0.04
18.20	2.15	54.10	3.99	83.10	8.45	113.10	0.25	46.10	0.02	212.25	0.03
19.20	0.28	55.10	29.27	84.15	2.21	114.10	0.37	47.05	0.06	214.05	0.03
26.20	0.15	56.10	71.40	85.15	1.05	115.30	0.09	48.40	0.03	222.00	0.02
27.15	2.86	57.10	5.71	86.10	11.81	117.15	0.03	49.20	0.09	224.05	0.02
28.15	8.68	58.10	5.14	87.20	0.75	119.10	0.06	49.95	0.06	225.15	0.02
29.20	9.30	59.10	5.52	88.05	0.03	120.15	0.07	51.15	0.05	235.30	0.03
30.15	11.34	60.10	0.85	89.85	0.03	121.10	0.19	52.20	3.35	236.30	0.06
31.15	0.24	61.10	0.04	91.00	0.18	122.25	0.31	53.20	0.46	249.15	0.02
32.20	0.07	62.15	0.02	92.10	0.07	123.15	0.36	54.15	0.08	255.30	0.02
35.10	3.76	63.10	0.14	93.10	0.52	124.10	2.09	56.05	0.06	277.25	0.02
36.10	20.72	63.95	0.21	94.10	1.75	125.15	2.14	57.00	0.02	282.80	0.02
37.05	1.21	65.00	1.24	95.10	0.82	126.10	0.58	61.15	0.02	293.90	0.02
38.05	6.74	66.10	0.33	96.10	3.69	127.10	0.16	62.95	0.02	295.70	0.03
39.10	3.55	67.10	5.25	97.15	1.36	128.15	0.24	64.50	0.04	321.50	0.02
40.10	0.52	68.10	5.00	98.10	5.08	129.10	0.07	66.25	0.11	338.00	0.04
41.10	21.63	69.10	3.76	99.15	0.88	130.10	0.04	67.25	0.03	339.40	0.03
42.15	5.76	70.10	5.88	100.15	8.81	133.20	0.03	68.20	0.06	361.40	0.03
43.15	10.03	71.10	1.25	101.15	3.00	134.15	0.07	69.95	0.02	375.40	0.03
44.15	18.31	72.05	3.51	102.15	0.49	135.10	0.09	79.15	0.02	393.50	0.02
45.15	0.62	73.10	0.42	104.00	0.05	136.00	0.39	80.20	0.58	409.05	0.03
46.05	0.02	74.00	0.06	104.95	0.06	137.25	0.37	81.15	8.67	541.10	0.02
47.00	0.62	75.05	0.03	106.05	0.08	138.15	100.00	82.20	2.75	662.20	0.02
47.95	0.09	77.05	0.57	107.10	0.20	139.15	10.20	83.15	0.29		
49.00	0.50	78.15	0.05	108.10	0.80	140.20	0.64	84.20	0.04		
50.05	0.03	79.05	3.19	109.10	0.48	141.45	0.05	191.00	0.03		

Anexo D.5 Espectro de masas de compuesto F6 (posiblemente Tris-piperidinofosfina)

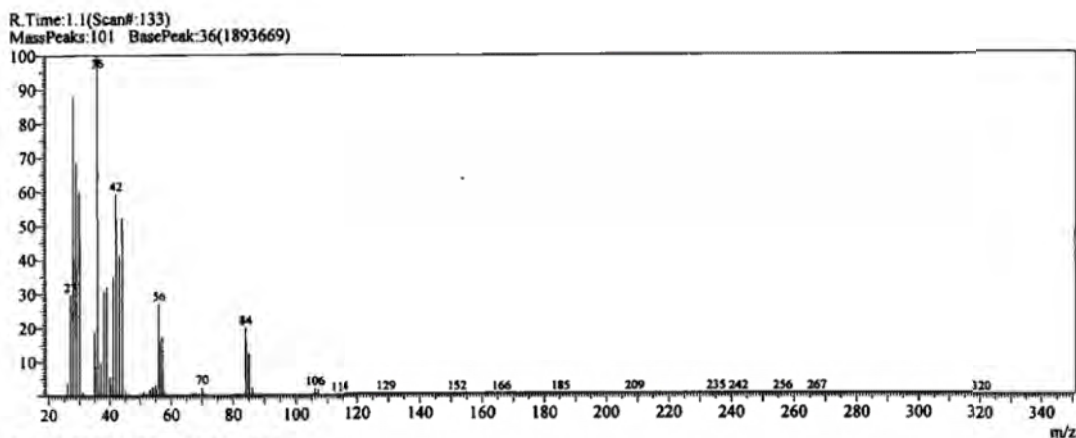
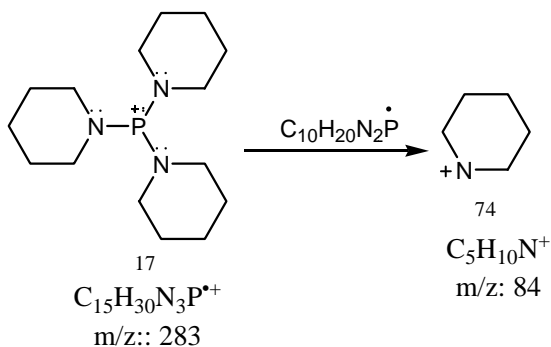


TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

R. Time: 1.1 (Scan#: 133)

MassPeaks: 101 BasePeak: 36(1893669)

m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
20.10	0.44	42.10	59.46	60.25	0.11	88.20	0.07	126.25	0.07
21.20	0.26	43.10	41.35	63.85	0.08	96.30	0.10	127.80	0.08
26.15	3.86	44.10	52.30	64.90	0.17	97.10	0.10	129.15	0.26
27.15	29.81	45.10	1.27	67.05	0.67	98.10	0.14	135.25	0.07
28.15	88.13	46.00	0.47	68.00	0.75	100.00	0.05	136.05	0.11
29.15	68.84	47.05	0.11	69.00	0.46	101.00	0.13	137.00	0.05
30.15	60.12	47.95	0.10	70.05	2.50	105.15	0.11	138.25	0.24
31.10	1.08	50.05	0.48	71.10	0.34	106.05	1.99	140.40	0.06
32.00	0.21	51.10	1.19	78.80	0.07	107.05	1.71	149.00	0.10
34.15	0.26	52.10	0.67	80.10	0.31	108.05	0.15	150.80	0.05
35.05	18.76	53.10	1.68	80.95	0.17	109.10	0.13	151.90	0.11
36.05	100.00	54.10	2.76	82.10	0.12	113.30	0.06	166.10	0.07
37.05	9.53	55.10	3.07	83.10	0.24	114.05	0.21	168.20	0.15
38.05	30.90	56.10	27.12	84.10	20.02	115.10	0.06	170.15	0.07
39.10	32.30	57.10	17.20	85.10	12.35	119.15	0.13	171.25	0.06
40.15	5.64	58.05	1.26	86.15	2.37	120.05	0.07	176.95	0.09
41.10	35.07	59.15	0.15	87.20	0.06	121.35	0.12	181.20	0.12

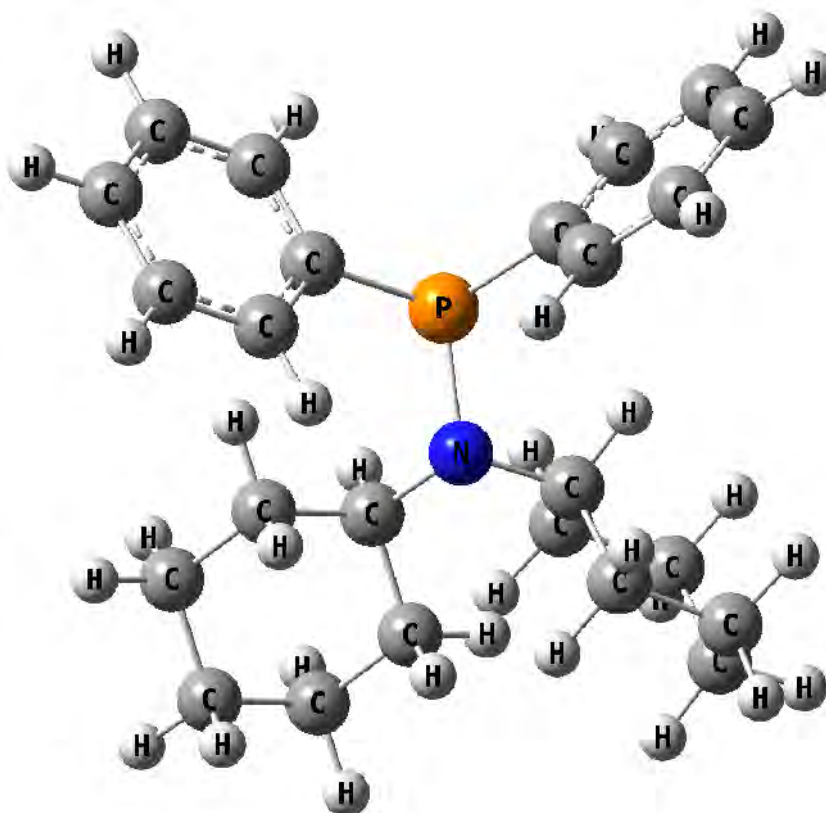


En el espectro de masa no se puede observar el pico de ión molecular, sin embargo se puede encontrar un pico común con 2, el correspondiente a la estructura 78 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{P}$) por la pérdida del radical $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{P}$ como se observa en la figura 38. El pico base correspondiente a m/z 36 pudo ser producto de la formación del la especie PH_5^+ , este pico es común con el de 84, lo que puede ser un indicio que es un pico en donde está presente el

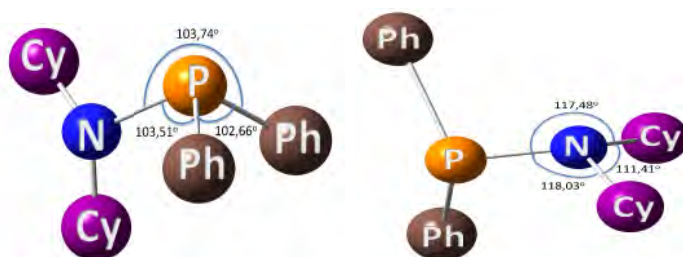
átomo de fósforo.

Anexo E. Estructuras moleculares en PM3 calculadas con Gaussian 5.08

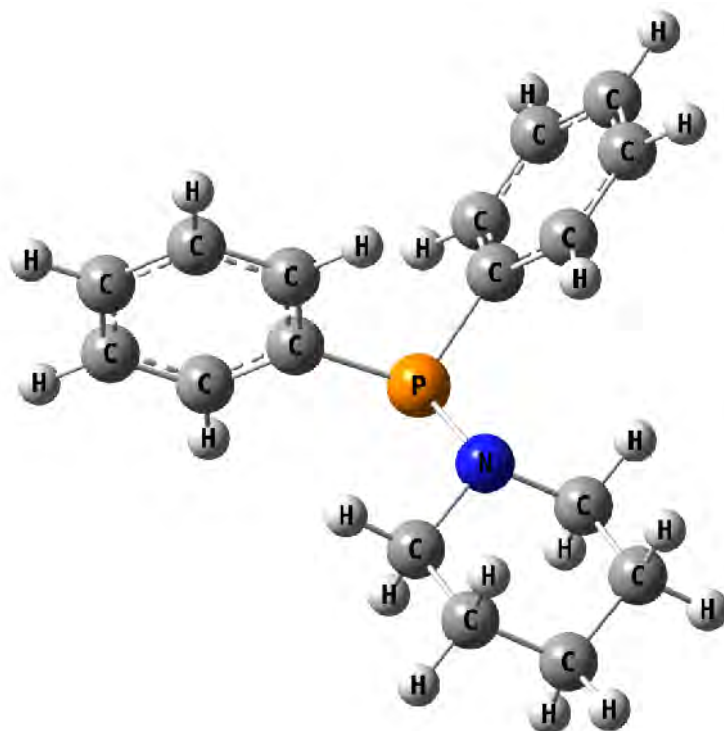
Anexo E. 1 Estructura molecular PM3 de N,N-diciclohexilamino-difenilfosfina (4)



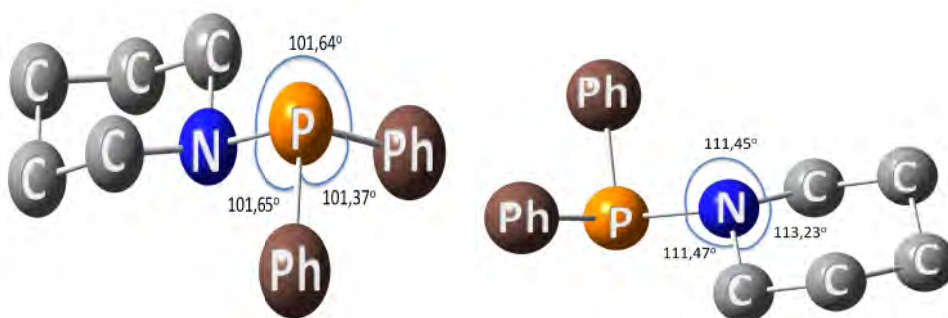
Ángulos de enlace con el centro fosfórico y con centro nitrogenado según la estructura molecular PM3 para 4.



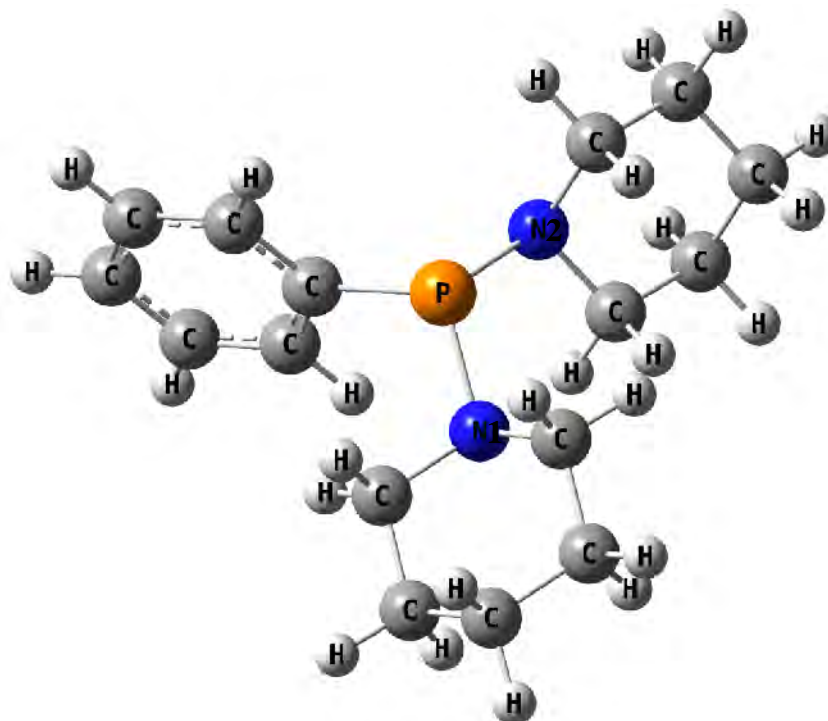
Anexo E. 2 Estructura molecular PM3 de Piperidino-difenilfosfina (5)



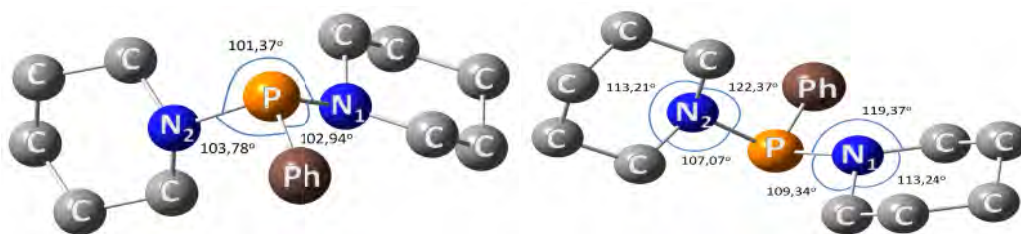
Ángulos de enlace con el centro fosfórico y con centro nitrogenado según la estructura molecular PM3 para 5.



Anexo E. 3 Estructura molecular PM3 de Bis-piperidino-fenilfosfina (7)



Ángulos de enlace con el centro fosfórico y con centro nitrogenado según la estructura molecular PM3 para 3.



Anexo F. Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PhPCl_2 , Ph_2PCI , PPh_3 y DCA

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PhPCl_2 , Ph_2PCI y PPh_3 presentados en esta sección se encuentra en la base de datos de "Spectral Database for Organic Compounds, SDBS".

Anexo F. 1 Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de PhPCl_2

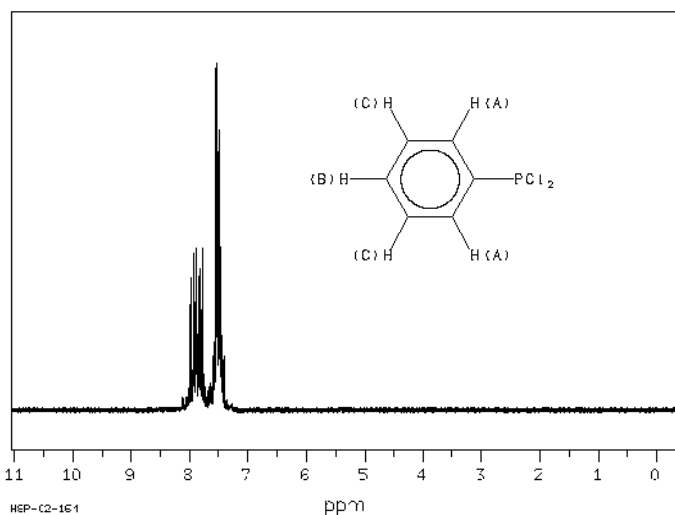
Espectro ^{13}C -NMR para PhPCl_2

Frecuencia: 89.56 MHz

Disolución de la muestra: 0,05 mL : 0,5 mL CDCl_3

SDBS No. 4238HSP-02-164

Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P}$



Assignación	Shift (ppm)
A	7.88
B	7.53
C	7.50

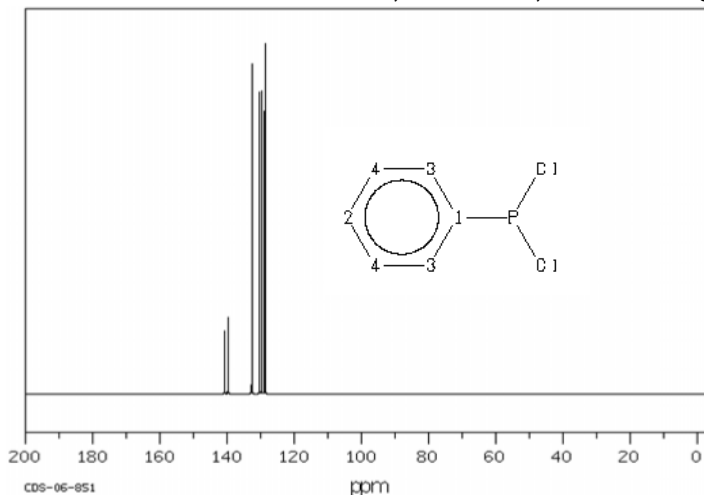
Espectro ^{13}C -NMR para PhPCl_2

Frecuencia: 50.18 MHz

Disolución de la muestra: 0,05 mL : 0,5 mL CDCl_3

SDBS No. 4238CDS-06-851

Formula molecular: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P}$



ppm	Int.	Assign.
140.82	180	P 1
139.77	219	P 1
132.62	943	2
130.31	863	P 3
129.70	867	P 3
128.90	804	P 4
128.75	1000	P 4

Anexo F. 2 Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de Ph_2PCI

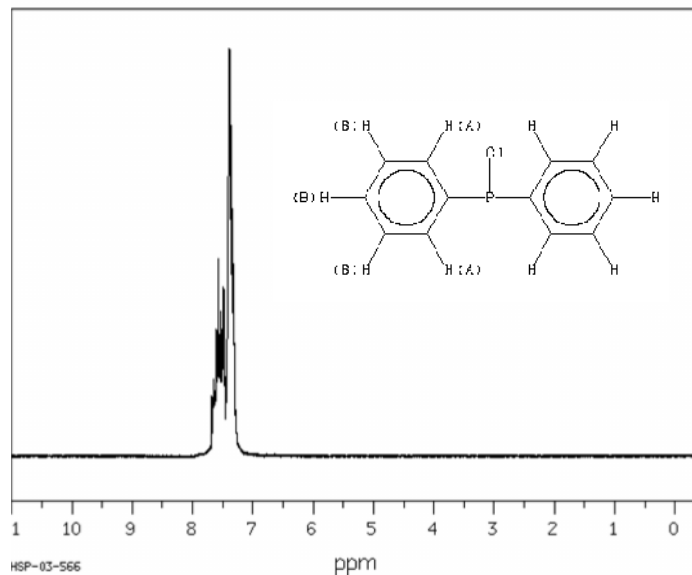
Espectro ^1H -NMR para Ph_2PCI

Frecuencia: 89.56 MHz

Disolución de la muestra: 0.04 mL : 0.5 mL CDCl_3

SDBS No. 10853HSP-03-566

Formula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClP}$



Assign.	Shift (ppm)
A	7.57
B	7.47 a 7.25

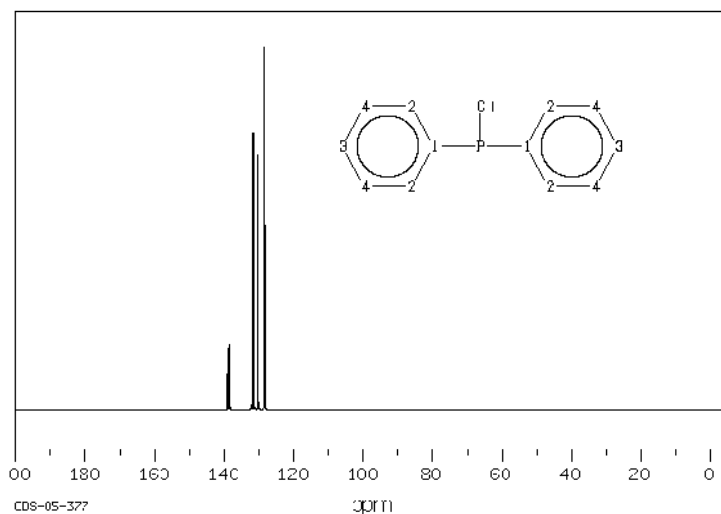
Espectro ^{13}C -NMR para Ph_2PCI

Frecuencia: 50.18 MHz

Disolución de la muestra: 0.03 mL : 0.5 mL CDCl_3

SDBS No. 10853CDS-05-377

Formula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClP}$



ppm	Int.	Assign.
139.11	168	P 1
138.46	181	P 1
131.87	767	P 2
131.38	763	P 2
130.24	706	3
128.58	1000	P 4
128.43	888	P 4

