

UNIVERSIDAD DE CHILE



35601004514588

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

Estudio de las Trisanilidas y  
Trisciclohexilamidas del Acido  
Fosforico y Tiofosforico en Diferentes  
Solventes

JOSEFINA PEÑA ALVAREZ

1977

Tesis para optar al  
grado de Licenciado en  
Ciencias con Mención en  
Química

UCH-FC  
LIC-Q  
P419e

Profesor Guia  
Dr. FERNANDO IBAÑEZ W.

Agradezco a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo

A mi profesor guía Dr. Fernando Ibáñez y al Dr. Guillermo Gonzalez, quienes me acogieron en su laboratorio desde los primeros años de mi carrera

A mis profesores y amigos de la Facultad de Ciencias

A Ernesto Clavijo, Gabriela Arcaya y Sergio Alegría por su ayuda en la parte de espectroscopia.

A mi comunidad cristiana y a mi familia.



## INDICE

	Pág.
I    Introducción.....	1
II   Parte experimental.....	7
1 Purificación de reactivos y solventes.....	7
2 Síntesis de las amidas fosforadas.....	10
3 Síntesis del aducto de la TCAT con yodo....	12
4 Mediciones espectroscópicas.....	13
III  Resultados.....	14
1 Resultados obtenidos por espectroscopía IR.	14
2 Resultados obtenidos por espectroscopía RMN	17
3 Cálculo de la constante de equilibrio del aducto TCAT I <sub>2</sub> .....	20
IV   Discusión.....	25
1 Espectro de las amidas en estado sólido....	25
2 Comportamiento de las amidas en solución...	27
3 Las constantes de equilibrio del aducto TCAT I <sub>2</sub> en diferentes solventes.....	44
V    Conclusiones.....	45
VI   Apéndice.....	47
1 Efecto del solvente sobre la frecuencia vi- bracional de estiramiento en moléculas simples	47
2 Método para calcular la constante de equili- brio del aducto TCAT I <sub>2</sub> .....	51
VII  Bibliografía.....	56

## RESUMEN

Se estudió por IR la frecuencia de vibración NH ( $\nu$ ) y por RMN el desplazamiento químico del proton NH ( $\delta$ ) de las trisciclohexilamidas y trisanilidas del ácido fosfórico y tiofosfórico en diferentes solventes.

Se encontró una correlación lineal entre  $\Delta\nu$  y  $\Delta\delta_H$  y una función de la donicidad y aceptividad del solvente de la forma:

$$\Delta\nu(\delta\delta_H) = a DN + b AN$$

donde : a y b son constantes, DN es la donicidad y AN la aceptividad.

Se midió la constante de equilibrio del aducto formado entre trisciclohexilamida del ácido tiofosfórico con yodo por el método de ROSE y DRAGO en dioxano y dicloroetano y se estimó para otros solventes. Se encontró que la constante de equilibrio es más pequeña en solventes de alta donicidad.

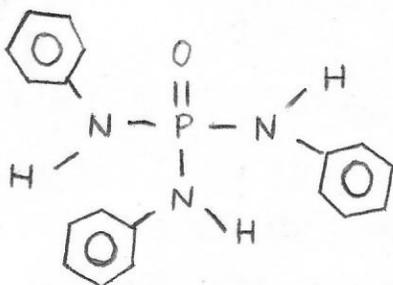
## I INTRODUCCION

Desde un punto de vista termodinámico, en la síntesis de productos químicos interesa lograr, mediante la elección adecuada del solvente, la máxima estabilización de los productos de reacción con respecto a los reactantes. En el aspecto cinético, es necesario minimizar las energías libres de activación y alcanzar así mayores velocidades en la formación de los compuestos deseados. La estabilización de los posibles complejos activados es indispensable para lograr lo anterior y ello se realiza también, en gran medida, eligiendo un solvente apropiado.

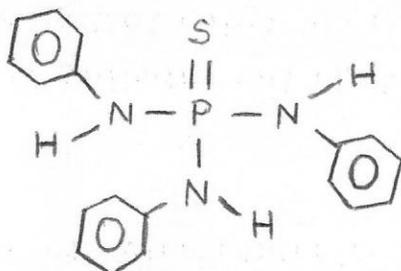
Por lo tanto, si la síntesis se realiza en solución, el solvente juega un papel preponderante en el transcurso de la reacción. Para la elección acertada de aquel, sin recurrir al método de probar cada solvente, es necesario conocer sus interacciones con los reactantes, productos y posibles intermediarios.

La elección adecuada de solvente es posible si se conocen propiedades moleculares, que nos permitan evaluar, al menos de una manera fenomenológica, el tipo y la magnitud relativa de las interacciones soluto solvente para las especies involucradas.

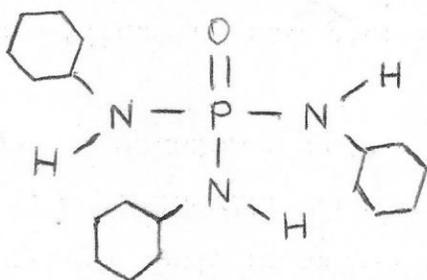
El objetivo de este trabajo fue estudiar las interacciones de las siguientes amidas del ácido fosfórico y tiofosfórico con una serie de solventes próticos y apróticos.



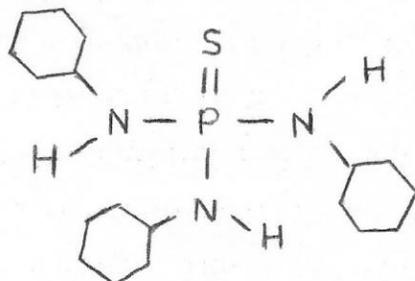
(I) trisanilida de ácido fosfórico (TAAF)



(II) trisanilida del ácido tiofosfórico (TAAT)

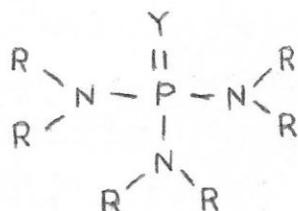


(III) trisciclohexilamida del ácido fosfórico (TCAF)

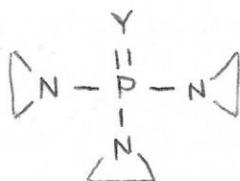


(IV) trisciclohexilamida del ácido tiofosfórico (TCAT)

Es importante señalar que algunas amidas del ácido fosfórico y tiofosfórico, por ejemplo la hexametilfosforamida(V) y la hexametiltiofosforamida (VI) son usadas en la extracción de sales metálicas debido a su fuerte poder solvante frente a cationes (1,2). En este último tiempo se han iniciado estudios sobre la actividad biológica de las amidas fosforadas, en especial de (VII),(VIII), (IX) y (X), las cuales han sido empleadas en la quimioterapia del cancer (3,4,5). Sin embargo (V) es capaz de producir esta enfermedad en ratas expuestas a sus vapores, pero la actividad cancerígena de esta sustancia en el hombre no está comprobada(6).



V	R = CH <sub>3</sub>	Y = O
VI	R = CH <sub>3</sub>	Y = S
VII	R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Y = O
VIII	R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Y = S



IX	Y = O
X	Y = S

Tanto de las fosforamidas (1) como de las tiofosforamidas (8) son conocidos numerosos complejos metálicos; así por ejemplo la hexametiltiofosforamida forma complejos con sales de Co(II), Hg(II), Ag(I), Pd(II) y Cu(I) (9). También se conocen aductos de (V) y (VI) con yodo (10, 11).

En contraste con lo anterior, es muy poco lo que se sabe sobre las propiedades coordinantes de las amidas fosforadas que contienen un grupo amida primario NHR, en general frente a ácidos de LEWIS y en particular, en sus interacciones con solventes no acuosos.

Las amidas TAAF, TAAT, TCAF y TCAT, son en principio, capaces de actuar como donores y aceptores, ya que se puede distinguir un centro electrofílico en el átomo de fósforo y uno nucleofílico en el oxígeno o azufre, además de un centro donador en el nitrógeno y uno aceptor en el átomo de hidrógeno del grupo NH, a través del cual estas moléculas pueden interactuar por puente de hidrógeno, ya sea con el solvente o con otras moléculas de amida. A su vez, los centros donores pueden inducir la formación de puente de hidrógeno con solventes próticos.

Este grupo de amidas resulta interesante desde el punto de vista estructural pues permite estudiar diferencias debido a la presencia del anillo aromático y de oxígeno o azufre.

Con respecto a sus propiedades físicas, son sólidos a temperatura ambiente y su baja tensión de vapor e insolubilidad en agua reduce los riesgos en su manejo debido a su probable toxicidad, la cual ha sido comprobada en numerosos compuestos de fósforo pentavalente, en especial en ésteres y amidas (12).

Las interacciones soluto-solvente se estudiaron midiendo la frecuencia vibracional de estiramiento del enlace N-H por espectroscopía infrarroja en las cuatro amidas y por RMN el desplazamiento químico del protón unido al N en las trisanilidas. En las trisciclohexilamidas solo se usó IR ya que la señal RMN del protón NH aparece cubierta por la señal que presentan la mayoría de los solventes disponibles.

Se estudiaron también las propiedades donoras de la trisciclohexilamida del ácido tiofosfórico (TCAT) intentándose la preparación de complejos y aductos. Se sintetizó el aducto TCAT  $I_2$  en diferentes solventes, determinándose la constante de equilibrio por el método de ROSE y DRAGO (13). El yodo es un ácido de LEWIS ideal para tales mediciones, debido a su buena solubilidad en la mayoría de los solventes de interés y a su aptitud para formar complejos de transferencia de carga, lo que permite el uso de técnicas espectrofotométricas relativamente simples y precisas.

Para la síntesis del aducto se eligió la TCAT pues ofrecía ventajas sobre las restantes. Así el yodo es, según PEARSON un ácido "blando" (14) mientras que el azufre del grupo fosforilo,  $P = S$ , se comporta como una base "blanda" (15). Según el principio de ácidos y bases duros y blandos, la formación de un aducto del tipo "blando-blando" o "duro-duro" será más favorable que la de uno del tipo "blando-duro", como sería el caso de un compuesto de adición del  $I_2$  con una amida que contenga el grupo fosforilo  $P = O$ , el cual es considerado

como "duro" (15). Además la TCAT carece de anillo aromático, eliminándose así la interacción de este con el yodo, lo que podría ser importante en el caso de las trisanikidas; de este modo, el azufre del grupo tiofosforilo actúa como un donador bastante específico frente al yodo.

## II PARTE EXPERIMENTAL

### II 1 Purificación de reactivos y solventes

En la síntesis de las fosforamidas, tiofosforamidas, del aducto TCAT  $I_2$  y de los productos de partida se usaron los siguientes reactivos:

ciclohexilamina MERCK para síntesis

anilina MERCK para síntesis

dimetilamina MERCK para síntesis

piridina MERCK para síntesis

tricloruro de fósforo MERCK para síntesis

oxicloruro de fósforo MERCK para síntesis

azufre MERCK para síntesis

cloroformo MERCK para síntesis

pentóxido de fósforo MERCK para síntesis

yodo MERCK Para Analisis

Cloruro de Calcio (nacional) para síntesis

ácido sulfúrico (nacional) para análisis

ácido clorhídrico (nacional) para análisis

hidróxido de sodio MERCK para análisis

hidróxido de potasio MERCK para análisis

deca sulfuro de tetrafósforo MERCK para síntesis

Las aminas ser reflujaaron sobre KOH y luego fueron destiladas en columna de fraccionamiento con anillos Rasching. El cloroformo se trató una vez con  $H_2SO_4$  concentrado para eliminar el fosgeno, luego se lavó tres veces con agua y una vez con solución de NaOH al 20%. Finalmente fue agitado

varias veces con agua hasta conseguir neutralidad. El  $\text{CHCl}_3$  así purificado se dejó reposar sobre  $\text{CaCl}_2$  y se destiló antes de usar.

El oxiclóruo y el tricloruro de fósforo fueron purificados por destilación.

El yodo fue sublimado dos veces, con adición de una pequeña cantidad de yoduro de potasio.

Los solventes usados fueron los siguientes:

<u>Solvente</u>	<u>Abreviatura</u>	<u>Procedencia</u>
1,2 dicloroetano	DCE	MERCK Uvasol
benceno	B	MERCK "
nitrometano	NM	MATHESON p. espectr.
nitrobenceno	NB	MERCK p. síntesis
oxiclóruo de fósforo	OP	MERCK "
benzonitrilo	BN	MERCK p. a.
acetonitrilo	AN	MERCK "
dioxano	DIOX	MERCK Uvasol
acetato de metilo	AM	MERCK p. síntesis
acetona	AC	MERCK Uvasol
acetato de etilo	AE	MERCK p. a.
tetrahidrofurano	THF	MERCK "
tributilfosfato	TBP	MERCK "
trimetilfosfato	TMP	MERCK "
NN dimetilformamida	DMF	MERCK Uvasol
dimetilsulfóxido	DMSO	MERCK p.a.
hexametilfosforamida	HMPA	sintetizado
N-metilpirrolidona	NMP	LGHT Y Co. p.a.

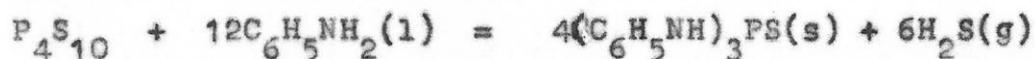
sulfuro de carbono	SC	MERCK	p. a.
tetracloruro de carbono	TC	MERCK	"
cloroformo	CF	MERCK	"
éter dietílico	EE	MERCK	Uvasol
etilensulfito	ES	MERCK	Pp. a.
dimetilacetamida	DMA	MERCK	"
cloruro de acetilo	CA	MERCK	"
etanol	ETOH	MERCK	"
tetrametilsilano	TMS	MATHESON COLEMAN & BELL	

Para secar los solventes antes mencionados se utilizaron tamices moleculares MERCK de 3 y 4 A°, los que previamente fueron sometidos al siguiente tratamiento: Se lavaron repetidas veces con etanol hasta que este parece libre de polvo, luego se secaron en una estufa a aproximadamente 150° C durante cuatro horas, dejándose enfriar a continuación en un desecador con pentóxido de fósforo. Finalmente, se secaron a vacío calentando gradualmente hasta 200°C, temperatura que se mantuvo tanto tiempo como fue necesario para obtener en el sistema constancia de presión (aprox.  $10^{-1}$  Torr). Los solventes se mantuvieron aproximadamente una semana sobre tamices moleculares de 4 A° excepto la acetona y el acetonitrilo, solventes para los cuales se usó tamices de 3 A°. En el secado de acetonitrilo se utilizó el método de secado dinámico, es decir se hizo pasar el solvente a través de una columna con tamices. La acetona fue secada con pentóxido de fósforo y luego destilada.

## II 2 Síntesis de las amidas fosforadas.

Las amidas TCAT, TCAF, TAAF y HMPA se prepararon a partir de  $XPCl_3$  ( $X=O,S$ ) y la amina correspondiente; el cloruro de hidrógeno desprendido en la reacción es neutralizado por la misma amina o por otra base (piridina, NaOH) formando el clorhidrato o NaCl que es separado fácilmente del producto principal de la reacción aprovechando las diferencias de solubilidad en los solventes utilizados.

La TAAT se sintetizó a partir de anilina y  $P_4S_{10}$  según la siguiente reacción:



A continuación se detallará el procedimiento de obtención de cada una de las amidas.

### TCAT (16)

A 59,4 gr. (0,6 moles) de ciclohexilamina se agrega, gota a gota, manteniendo la temperatura entre 0 y 10°C, 16,9 gr. (0,1 mol) de  $SPCl_3$  sintetizado a partir de  $PCl_3$  y azufre (7). Se calienta 12 horas en baño de agua hirviendo y una vez frío se elimina el clorhidrato disolviéndolo con agua y el sólido se recristaliza 5 veces en etanol, obteniéndose la TCAT en forma de un polvo blanco cristalino que funde a 142-144 °C. Se mantuvo en desecador con  $P_2O_5$ . Su infrarrojo revela que está puro y seco.

TCAF y TAAF (16)

A 15,4 gr. (0,1 mol) de oxiclورو de fósforo disueltos en 200 ml de cloroformo se agrega lentamente y con agitación 23,7 gr. (0,3 moles) de piridina, manteniendo la temperatura entre  $-1$  y  $1^{\circ}\text{C}$  por medio de un baño de hielo-sal. Debido a que la reacción es muy exotérmica la adición de piridina debe ser lenta al comienzo. Después de esta reacción inicial, el resto de la piridina puede agregarse con mayor rapidez. La solución se transfiere a un embudo de goteo y se agrega lentamente (30-40 minutos) a 0,6 moles de amina disueltos en 200 ml de cloroformo, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción entre  $-2$  y  $2^{\circ}\text{C}$ . El producto resultante se calienta en un baño de agua y se refluja por 2 hrs. para completar la reacción.

Luego se recristaliza, la TCAF tres veces en n-hexano y la TAAF en etanol. Punto de fusión:  $243-245^{\circ}\text{C}$  y  $216-217^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Las amidas se guardaron en desecador con  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Su espectro infrarrojo revela que están puras y secas.

HMPA (17)

A una solución de 41,5 ml. (0,45 mol) de  $\text{OPCl}_3$  en 200 ml de cloroformo se agregaron 43,6 ml (0,66 moles) de dimetilamina. Se añaden 53,2 ml de NaOH al 50% manteniendo la temperatura entre  $13$  y  $16^{\circ}\text{C}$  y se deja reposar la mezcla durante aproximadamente una hora a temperatura ambiente,; se filtra y se lava con cloroformo. el producto destila a  $95^{\circ}\text{C}$  (25 torr). La amida se identificó por RMN e IR.

TAAT (18)

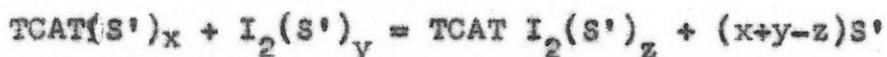
En un balón de dos cuellos , al cual se le ha adaptado un agitador mecánico, se colocan 75gr. (0,81 mol) de anilina. Se agregan lentamente 35,6 gr. (0,08 mol de  $P_4S_{10}$ , formándose un sólido blanco en reacción muy exotérmica, lo que obliga a agregar 45 ml más de anilina para permitir una buena agitación a 180°C durante dos horas. Luego se calentó la mezcla a 70°C hasta que cesa el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno.

Por arrastre de vapor destiló un líquido viscoso y cuando aún no había dejado de pasar completamente este último, se dejó enfriar y se vació el líquido sobrenadante en el balón con el producto de reacción, sobre el destilado, teniendo lugar la separación de abundante sólido blanco que precipita al mezclar ambas soluciones. El precipitado se filtró y se lavó con agua y etanol, dejándose suspendido en este solvente. A continuación el sólido se pulverizó, tratándolo después con ácido clorhídrico diluido y lavando finalmente con agua hasta eliminar el ácido. Se cristalizó tres veces en etanol. Punto de fusión 151-153°C. El compuesto se mantuvo en desecador con  $P_2O_5$  y se identificó por IR y RMN.

II 3 Síntesis del aducto de la TCAT con yodo.

A temperatura ambiente se mezclan soluciones de yodo a concentraciones del orden de  $10^{-4}$  M en un determinado solvente con soluciones de TCAT en el mismo solvente y concentraciones de  $10^{-4}$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La formación del aducto se constata por la aparición de una nueva banda de absorción en la región UV-visible, o por la desaparición de la banda de absorción característica del yodo en el solvente a medida que se usan solu-

ciones relativamente más concentradas en TCAC , por desplazamiento del equilibrio en favor de la formación del aducto según la ecuación:



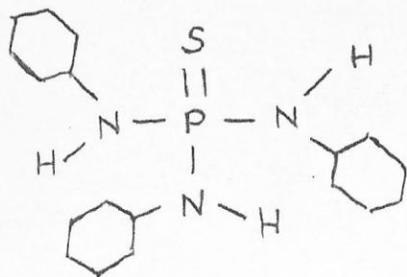
donde S' es el solvente considerando solo la capa primaria de solvatación de las especies presentes y suponiendo que no hay formación de las especies  $\text{TCAT}^+\text{I}^-$  o  $\text{TCAT}^+\text{I}_3^-$  debido a la naturaleza principalmente covalente de compuestos de este tipo en los solventes aquí estudiados.

#### II 4 Mediciones espectroscópicas.

Las medidas en infrarrojo se realizaron en espectrógrafos PERKIN ELMER 700 y 621, usándose celdas de 0,5 mm y en algunos casos de 3 mm de espesor, mientras que las concentraciones fueron de 0.05 en fracción molar de soluto o menores. Los espectros en sólido se registraron entre ventanas de bromuro de potasio, usando como agente dispersante Nujol.

Las medidas RMN se realizaron en un aparato VARIAN T60, a 20°C usando tms como referencia interna, en concentraciones de soluto 0,2 M o menores.

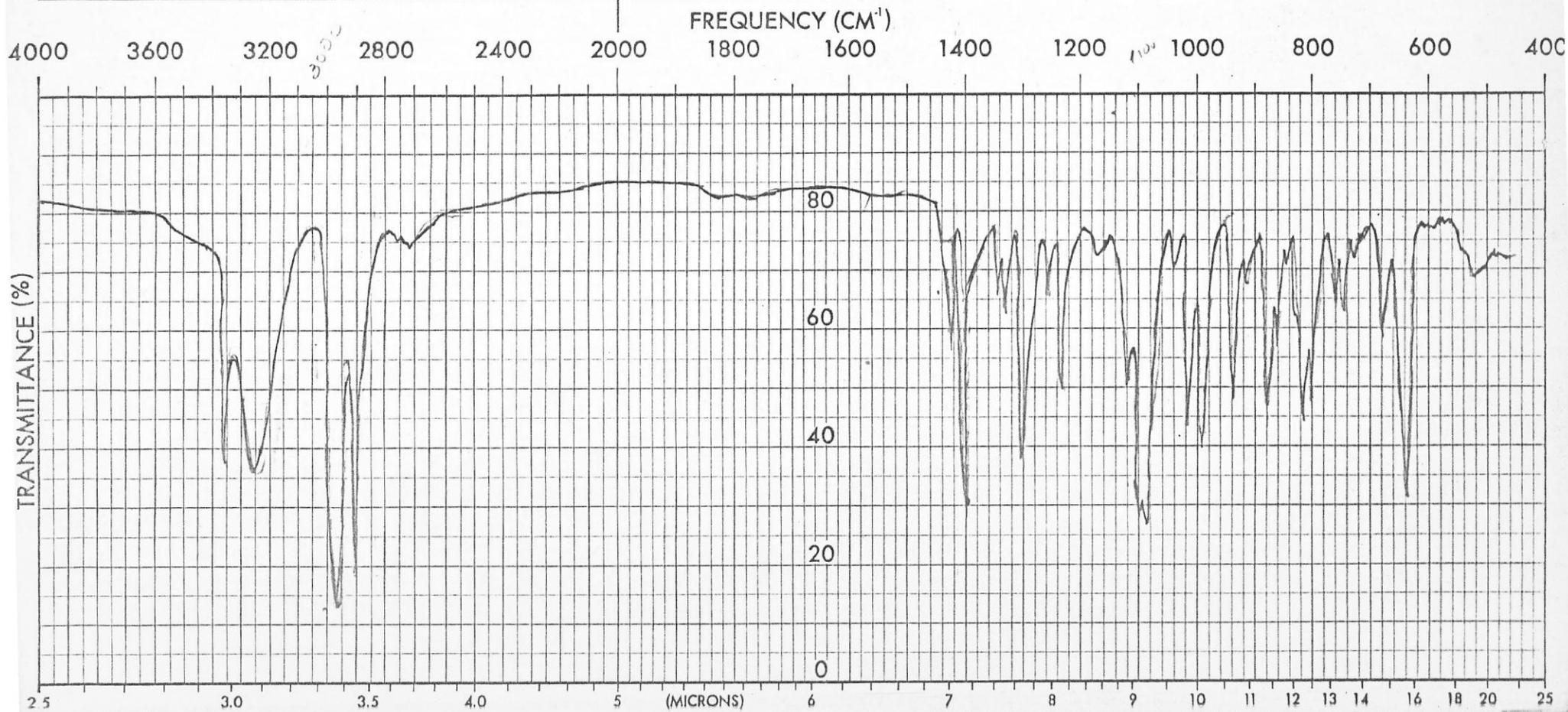
Las medidas UV- visible fueron efectuadas en un SPECTRONIC 20 y en un CARY 17 usando celda de 1 cm.

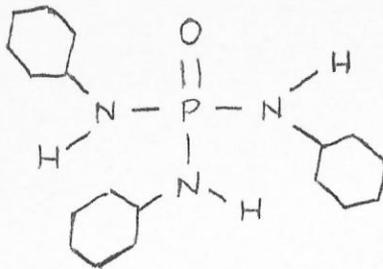


ORIGIN \_\_\_\_\_  
 PURITY \_\_\_\_\_  
 SPEED \_\_\_\_\_ NORMAL  FAST \_\_\_\_\_  
 SLITS \_\_\_\_\_ NORMAL  WIDE \_\_\_\_\_  
 PHASE KBr / Nujol  
 CONCENTRATION \_\_\_\_\_  
 THICKNESS \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_

PERKINELMER

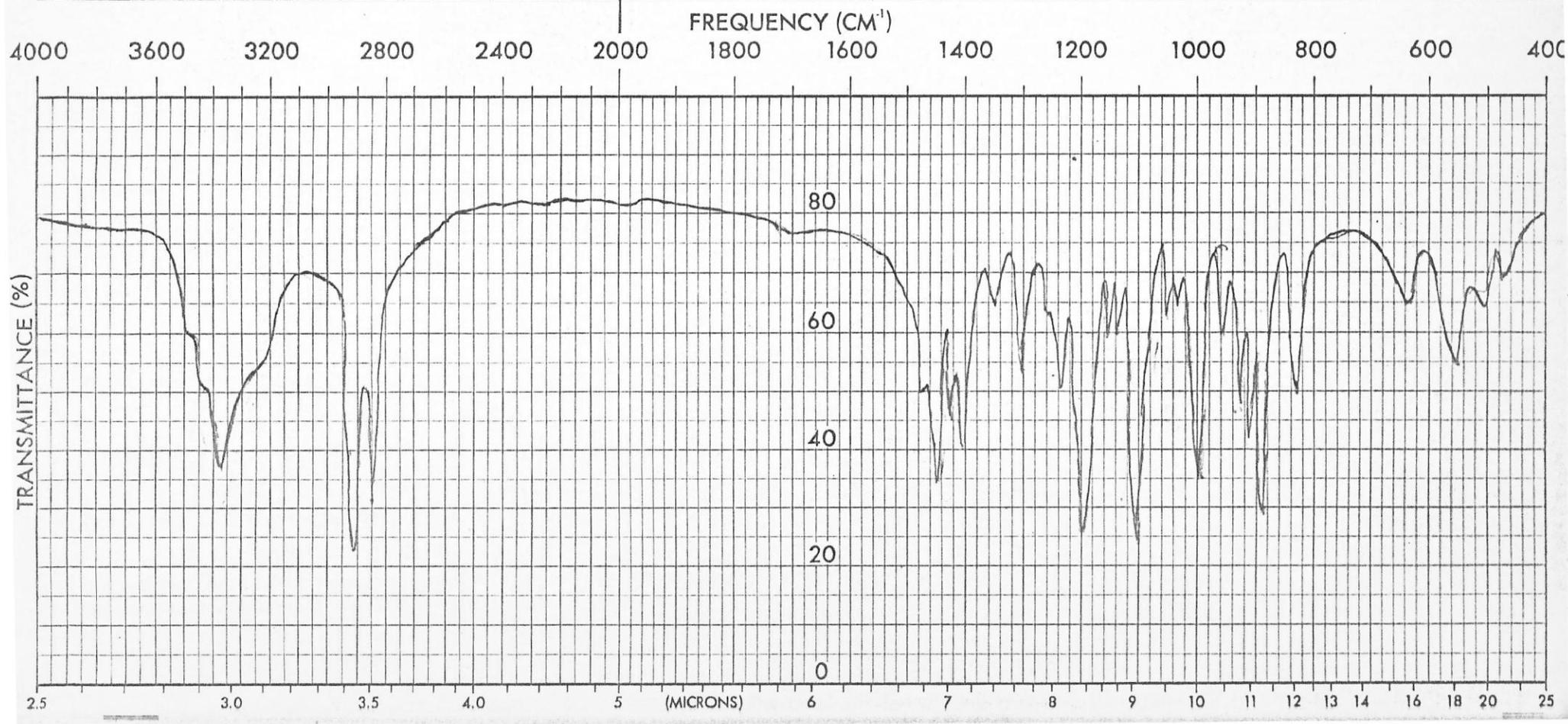
SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 1 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 2 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

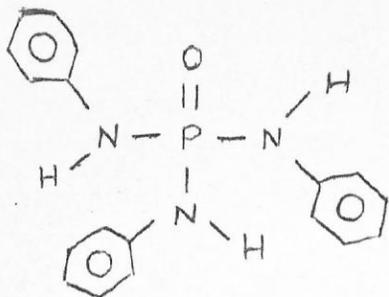




PURITY \_\_\_\_\_  
 SPEED \_\_\_\_\_ NORMAL  FAST \_\_\_\_\_  
 SLITS \_\_\_\_\_ NORMAL  WIDE \_\_\_\_\_  
 PHASE KBr / Nujol  
 CONCENTRATION \_\_\_\_\_  
 THICKNESS \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_

PERKIN ELMER  
 SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 1 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 2 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_





PURITY \_\_\_\_\_

SPEED \_\_\_\_\_ NORMAL  \_\_\_\_\_ FAST \_\_\_\_\_

SLITS \_\_\_\_\_ NORMAL  \_\_\_\_\_ WIDE \_\_\_\_\_

PHASE KBr / Nujol.

CONCENTRATION \_\_\_\_\_

THICKNESS \_\_\_\_\_

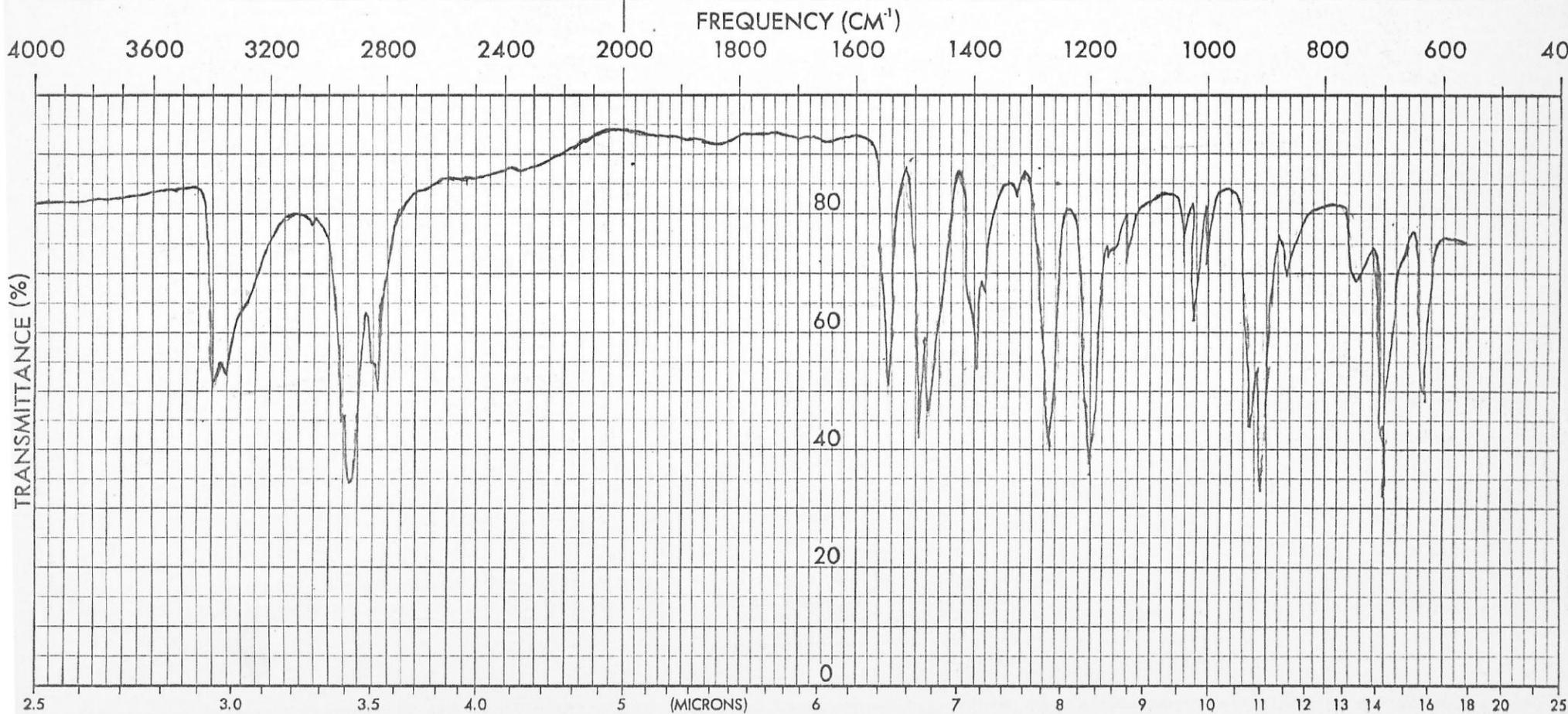
DATE \_\_\_\_\_

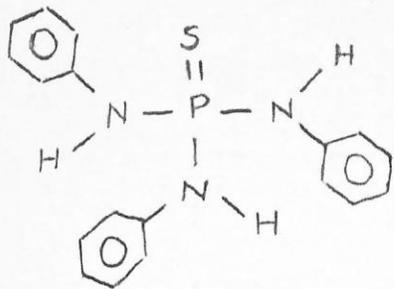
OPERATOR \_\_\_\_\_

SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_

SAMPLE 1 \_\_\_\_\_

SAMPLE 2 \_\_\_\_\_





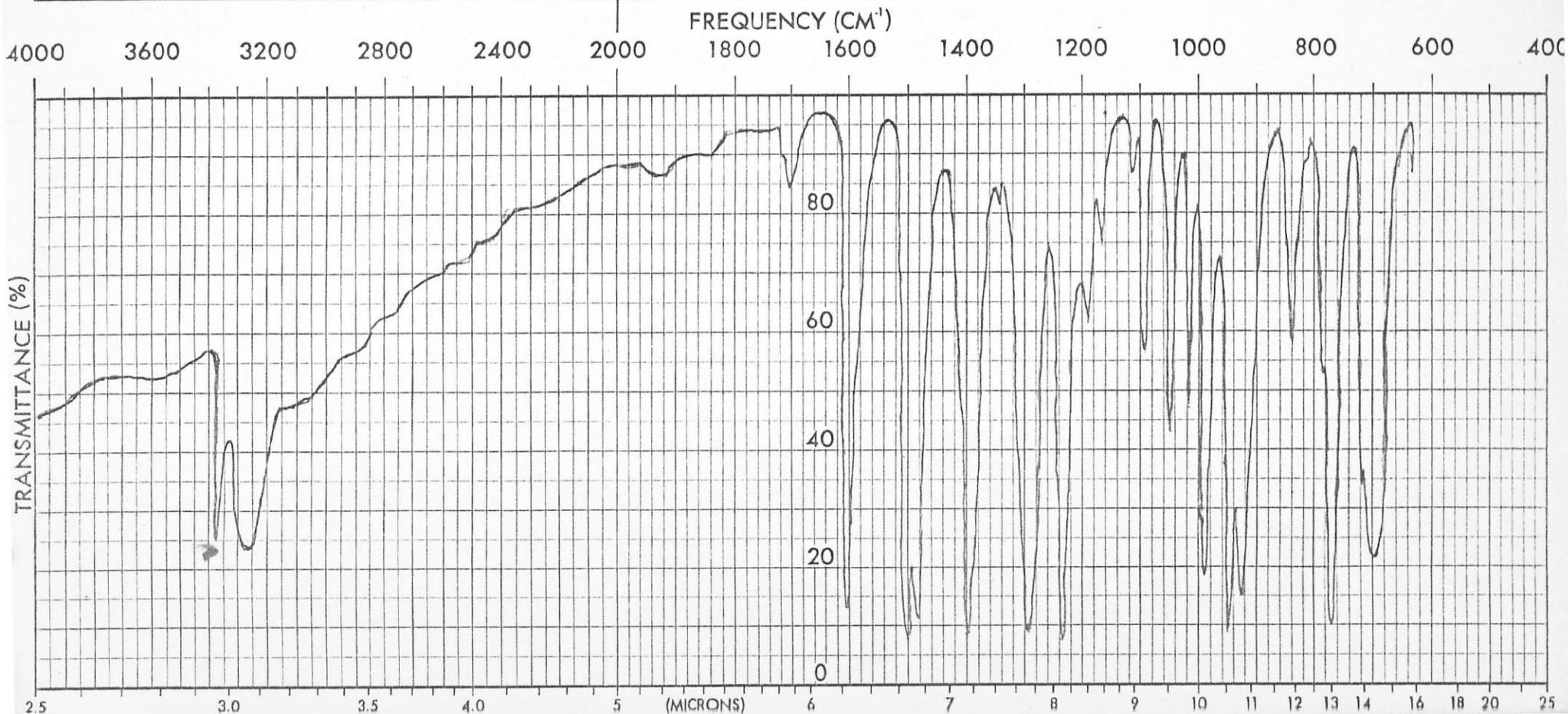
ORIGIN \_\_\_\_\_  
 PURITY \_\_\_\_\_  
 SPEED \_\_\_\_\_ NORMAL  \_\_\_\_\_ FAST \_\_\_\_\_  
 SLITS \_\_\_\_\_ NORMAL  \_\_\_\_\_ WIDE \_\_\_\_\_  
 PHASE KBr  
 CONCENTRATION \_\_\_\_\_  
 THICKNESS \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_

PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_

SAMPLE 1 \_\_\_\_\_

SAMPLE 2 \_\_\_\_\_



### III Resultados.

#### III 1 Resultados obtenidos por espectroscopia IR.

Las medidas se realizaron en una celda de 0,5 mm. a fracciones molares de soluto iguales a 0,005 y en los casos marcados con \* en una celda de 3 mm a fracciones molares de 0,0005.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla I

Tabla I

Frecuencia de estiramiento NH en distintos solventes.  
(en  $\text{cm}^{-1}$ ) .

<u>Solvente</u>	<u>TCAT</u>	<u>TAAF</u>	<u>TCAT</u>	<u>TCAF</u>
DCE (dicloroetano)	3379	3384	3392	3415
B (benceno)	3378	3396	3400	3410
NM (nitrometano)	3368	3373	ins.	ins.
NB (nitrobenceno)	3362	3370	3382	3382
AM (acetato de metilo)	3319	3328	3350	3342*
AE (acetato de etilo)	3317	3327	3360	ins.
AN (acetonitrilo)	3311	3324	3370*	ins.
DIOX (dioxano)	3258	3272	3320	3340
THF(tetrahidrofurano)	3236	3250	3306	3294
CF (cloroformo)	3398	3410	3415	3415
EE (eter etílico)	3225	3208	3212*	ins.
CA (cloruro de acetilo)	3378	reac.	3380	3385
CS(sulfuro de carbono)	3398	3212	3270	3313
TBP(tributilfosfato)	3200	3212	3270	3313

En la figura 1 se muestra el espectro de la TAAT en DCE entre 3100 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

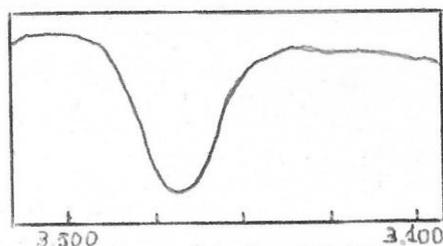


Fig 1: espectro de la TAAT en DCE

Las frecuencias de estiramiento NH de las amidas en KBr se presentan en la tabla II y los espectros correspondientes en la figura 2. La ausencia de agua se comprueba porque en ninguno de los espectros aparece la banda correspondiente al bending del agua entre 1580 y 1640,  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla II

Frecuencia de estiramiento NH de las amidas en KBr

<u>amida</u>	<u>frecuencia</u> ( $\text{cm}^{-1}$ )
TAAT	3358
	3250
TCAT	3360
	3250
TAAF	3300
	3350
	3380
TCAF	3250
	3370
	3430
	3480

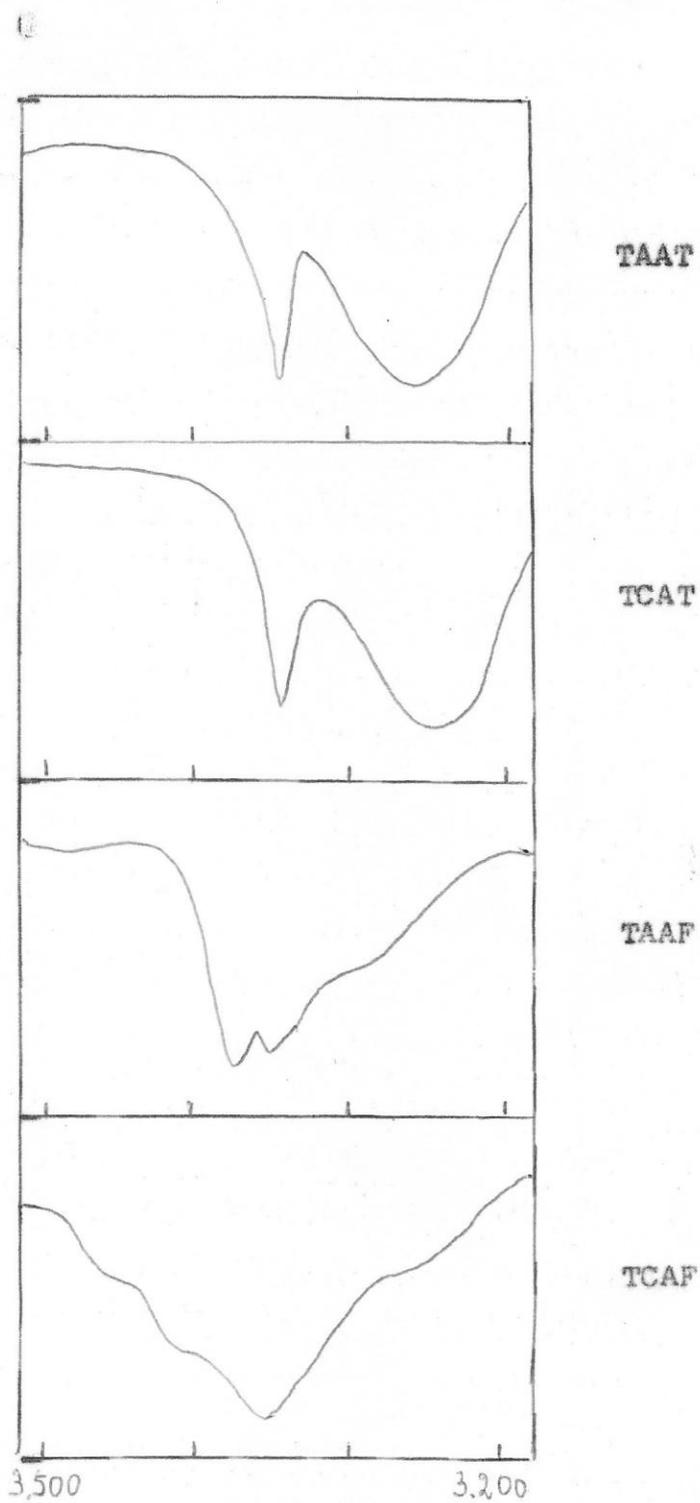


Fig. 2 : Espectro de las amidas en KBr en la zona entre 3200 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 2 Resultados obtenidos por espectroscopía RMN.

Se midió el desplazamiento químico, con respecto al TMS, del protón unido al nitrógeno en la TAAT y TAAF. La señal aparece entre 350 y 500 cps.

Los espectros RMN de soluciones de los compuestos TCAT y TCAF dieron resultados poco satisfactorios porque la zona en que aparece la señal del protón NH coincide con la de absorción de la mayoría de los solventes, razón por la cual se omitirá su presentación.

Se usaron soluciones de aproximadamente 0,2 M (30 mg de soluto y 0,4 ml de solvente), 0,13, 0,10, 0,08 y 0,06 M. A mayores diluciones la señal no se detecta. No se encontró dependencia del desplazamiento químico con la concentración. La señal del protón NH aparece desdoblada, con una constante de acoplamiento H-P de 10 cps, que es del mismo orden que la observada en compuestos similares en  $^{31}\text{P}$  RMN (34).

Además de esta señal, se observa la de los protones del anillo aromático, que es un multiplete que tiene distinta forma en cada solvente. La señal del H del NH aparece a la izquierda, a la derecha o no aparece, tapada por este multiplete, dependiendo ello del solvente usado.

En la figura 3 se puede observar la forma y posición de la señal en tres solventes diferentes.

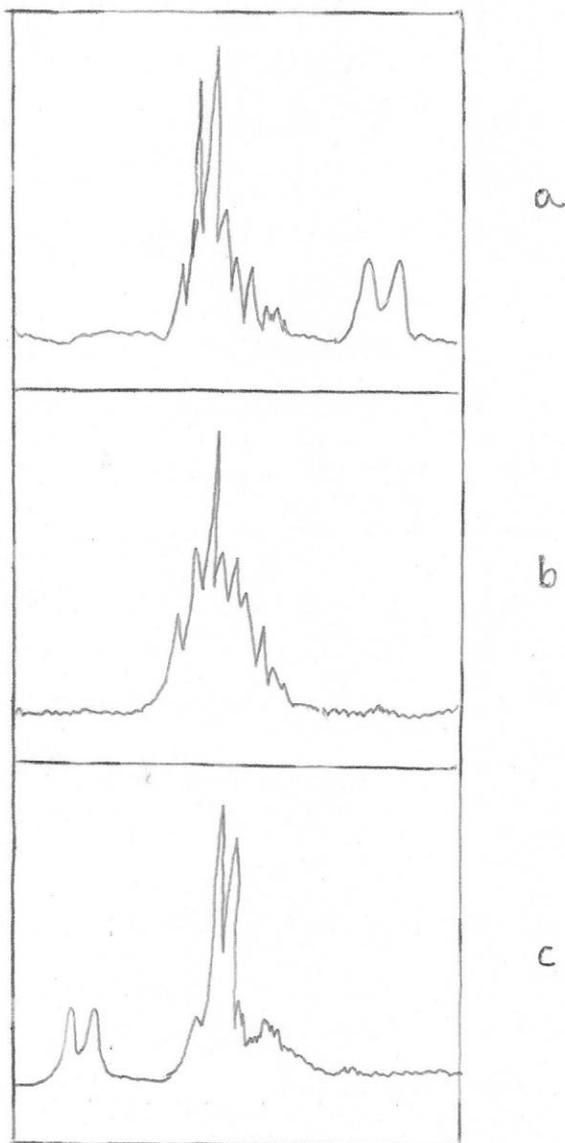


Fig. 3 : espectro RMN de la TAAT en diferentes solventes

- a) NM
- b) TBP
- c) DMSO

En la tabla III se observan los valores del desplazamiento químico con respecto a TMS de la TAAC y TAAF en varios solventes.

Tabla III

<u>solvente</u>	<u><math>\delta_K</math> TAAT (cps)</u>	<u><math>\delta_H</math> TAAF (cps)</u>
ES (etilensulfito)	376 y 386	insoluble
TMP (trimetilfosfato)	445 y 455	442 y 452
DMA (dimetilacetamida)	468 y 478	467 y 477
THF (tetrahidrofurano)	*	441 y 451
HMPA (hexametilfosforamida)	reacciona	486 y 496
DMSO (dimetilsulfóxido)	470 y 480	467 y 477
DIOX (dioxano)	395 y 405	*
OP (oxicloruro de fósforo)	370	reacciona
NMP (N metilpirrolidona)	468 y 478	467 y 477
NM (nitrometano)	300,5 y 370,5	insoluble
TBP (tributilfosfato)	*	456 y 466

\* la señal está superpuesta con la de los protones del anillo aromático.

III 3 Calculo de la constante de equilibrio del aducto TCAT I<sub>2</sub>

El espectro UV-visible en la zona entre 300 y 600 nm del sistema TCAT I<sub>2</sub> en dioxano se muestra en la figura 4. A 410 nm se encuentra la banda de absorción del aducto que se usó para calcular la constante de equilibrio por el método de ROSE y DRAGO (13), desarrollado en el apéndice 2. Los cálculos se muestran en la tabla IV

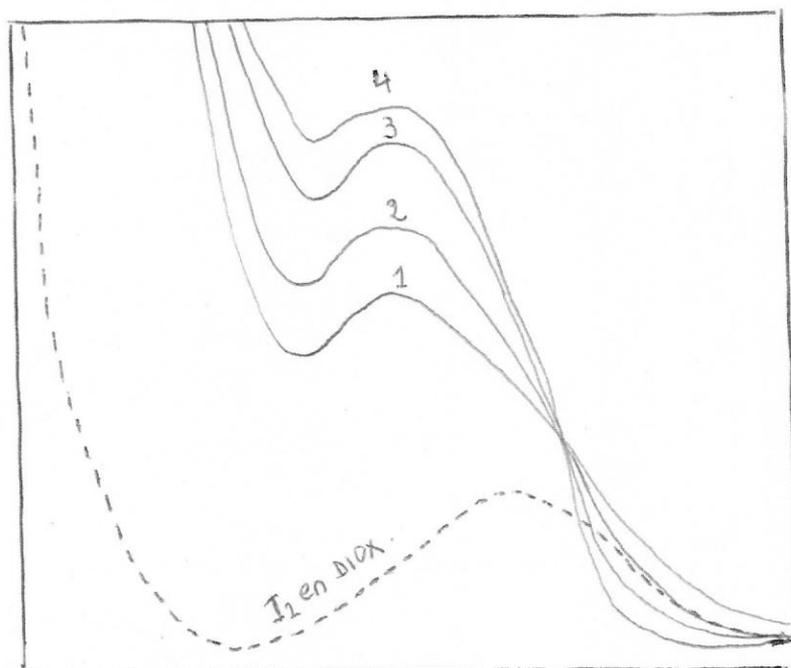


Fig. 4 : espectro del compuesto TCAT I<sub>2</sub> en dioxano en la zona entre 300 y 600 nm. ( La TCAT no absorbe en esta zona)

..... I<sub>2</sub> 4,5 · 10<sup>-4</sup> M en dioxano  
——— I<sub>2</sub> 4,5 · 10<sup>-4</sup> M en dioxano, TCAT: 1) 1,00 · 10<sup>-3</sup> M  
2) 1,33 · 10<sup>-3</sup> M  
3) 2,33 · 10<sup>-3</sup> M  
4) 3,00 · 10<sup>-3</sup> M

EN la fig. 5 se observa que las curvas correspondientes al gráfico  $K^{-1}$  vs.  $\epsilon'$  se cortan en un punto , lo que nos permite obtener una constante de 1190 para la formación de TCAT I<sub>2</sub> en dioxano.

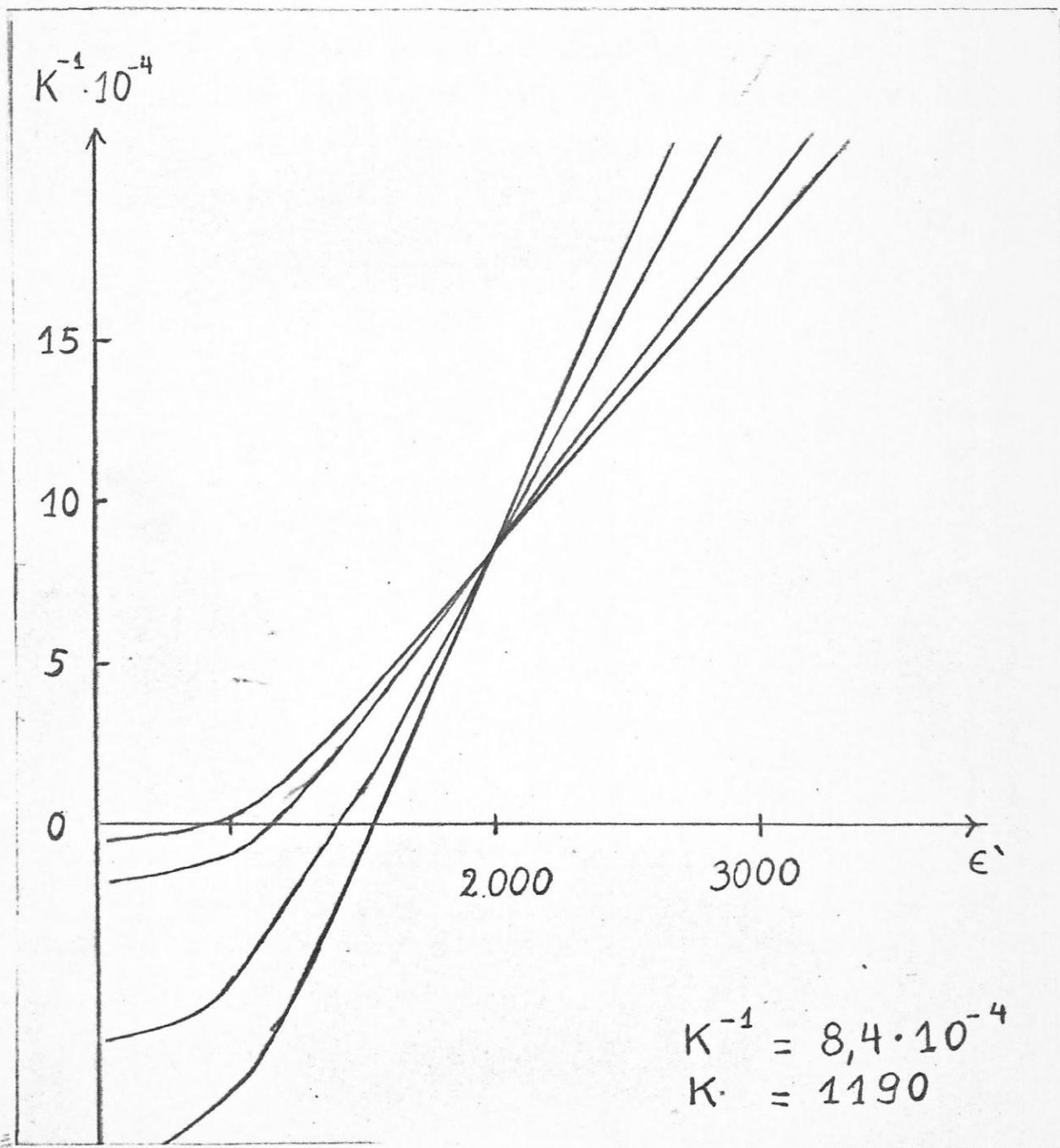


Fig. 5 : gráfico de  $K^{-1}$  vs.  $\epsilon'$  para el aducto TCAT en Dioxano.

Repitiendo el tratamiento anterior para el aducto en DCE se obtiene un gráfico de la misma forma que el anterior (ver figura 5' )

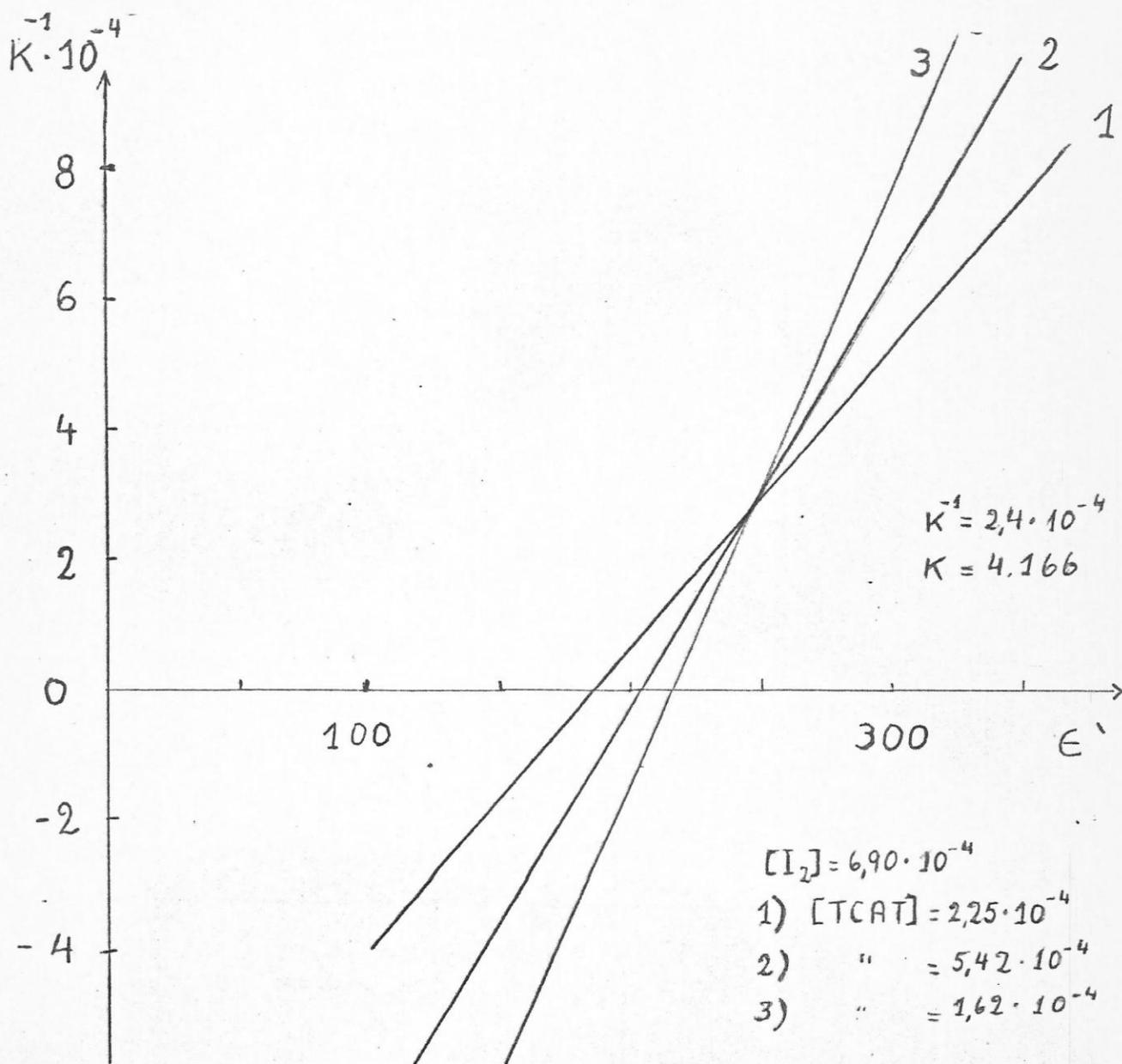


Fig. 5' : gráfico  $K^{-1}$  vs.  $e'$  para el aducto TCAT  $I_2$  en DCE

Tabla IV

$d-d_0$	$\frac{c_d}{c_i}$	$e'$	$\frac{c_d c_i}{d-d_0}$	$e'(\times 10^3)$	$K^{-1}(\times 10^{-5})$
0,44	2,2	1500	1,55		39,8
		2000	2,06		83,0
		2500	2,58		131
0,51	2,9	1500	1,77		33,0
		2000	2,36		83,0
		2500	2,95		137
0,64	5,1	1500	2,47		11,7
		2000	3,28		82,0
		2500	4,13		160
0,68	6,6	1500	3,00		-2,7
		2000	4,00		86,0
		2500	5,00		179

$d$  = absorvancia total

$d_0$  = absorvancia de la solución de yodo

$c_d$  = concentración inicial de TCAT

$c_i$  = concentración inicial de yodo

$e_i$  = coeficiente de absorvancia molar de yodo

$e_c$  = coeficiente de absorvancia molar de complejo

$e' = e_c - e_i$

Las constantes de formación del aducto TCAT I<sub>2</sub> en distintos solventes se calcularon usando la ecuación:

$$K_c = \frac{K_1}{1 + K_2 [S]} \quad (15)$$

que se obtuvo según se muestra en el apéndice 2.

Aquí K<sub>c</sub> es la constante de equilibrio de formación del aducto TCAT I<sub>2</sub> en un solvente,

K<sub>1</sub> es la constante de equilibrio de formación del aducto en presencia de solvente inerte,

K<sub>2</sub> es la constante de equilibrio de formación de la especie yodo-solvente, y

S es la concentración de solvente.

los resultados obtenidos se observan en la tabla V

Tabla V

<u>Solvente</u>	K <sub>c</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
DIOX	1190 (método grafico)	1,14(13)	17062 (ec.15)
HMPA	10,55 ( ecuación 15)	284 (10)	
B	2810 ( ecuación 15)	0,45 (32)	
NB	9911 ( ecuación 15)	0,074 (32)	
DCE	5149 ( ecuación 15)	0,229 (32)	
	4166 (método gráfico)		
DMA	226 (ecuación 15)	6,9 (33)	
BN	2233 (ecuación 15)	0,68 (32)	

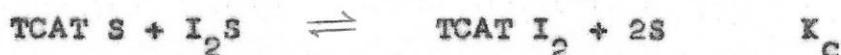
A partir de los datos de la Tabla V, se puede calcular la constante  $K_3$  que corresponde al siguiente equilibrio:



Se tienen los siguientes equilibrios:



Si a la ecuación 1 se le resta la 2 y la 3 se obtiene:



por lo tanto 
$$K_c = \frac{K_1}{K_2 K_3}$$

de donde:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2 K_c}$$

los valores obtenidos para  $K_3$  se muestran en la tabla VI

Tabla VI

solvente	$K_3$	solvente	$K_3$
EIOX	12,58	DCE	14,47
HMPA	5,69	DMA	17,88 *
B	13,40	BN	10,94
NB	13,49		13,26

\* Se utilizó  $K_c$  obtenido por el método gráfico.

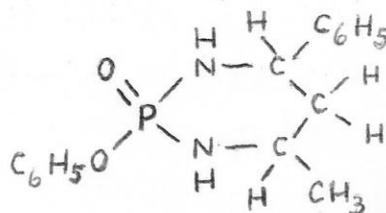
#### IV DISCUSION

##### IV 1 Espectro de las amidas en estado sólido.

Como se muestra en la figura 2, en todos los espectros se observan al menos dos bandas entre  $3200$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de estiramiento del enlace N-H. Esto indica que en el estado sólido hay diferentes tipos de interacción a través del hidrógeno del grupo NH, las que pueden ser intra o intermoleculares del tipo N-H - - -O-P,

N-H - - -S-P, N-H - - -N o N-H - - -anillo aromático.

Se ha encontrado en algunos compuestos más de dos bandas asignables a un mismo grupo NH, así por ejemplo en



aparecen tres bandas, una de ellas a frecuencia elevada se atribuye a asociaciones del tipo N-H - - -anillo aromático(19) Sin embargo en el caso de la TCAT la banda a mayor frecuencia no puede ser atribuida a este tipo de interacción, ya que esta banda también aparece en el análogo TCAT que carece de anillo aromático.

Como las bandas a  $3360$  y  $3250$  coinciden en forma y frecuencia en las TCAT y TAAT, es posible que en estado sólido existan interacciones del mismo tipo en ambas amidas, por ejemplo N-H - - -S-P o N-H - - -N intra o intermolecular y la interacción N-H - - - anillo aromático sea débil como para modificar la frecuencia de estiramiento N-H.

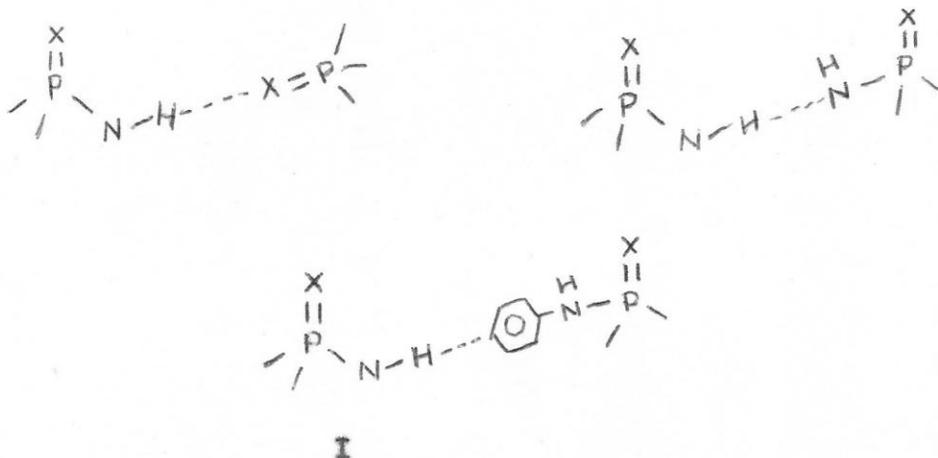
La banda a mayor frecuencia de las tioamidas TCAT y TAAT puede ser asignada al N-H libre, ya que coincide aproximadamente con la banda N-H que presentan las soluciones de estas amidas en los solventes de menor poder como donores, como  $CS_2$  y  $CHCl_3$ .

En cambio los espectros de las amidas que contienen oxígeno, TAAF y TCAF, presentan más estructura y no se puede diferenciar entre N-H libre y asociada.

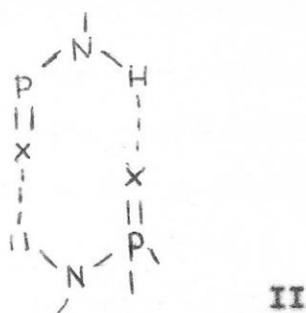
Aparte de lo anterior, en el estado sólido los tres grupos N-H de la molécula pueden no ser equivalentes espectroscópicamente, lo que sucede por ejemplo si hay una distorsión de la simetría molecular provocada por fuerzas en el cristal o los N-H están afectados de manera distinta por las moléculas vecinas. De ahí una de las dificultades para asignar bandas en el IR en sustancias en el estado sólido y hacer extensivos los resultados al estado líquido donde la situación es muy distinta.

IV 2 Comportamiento de las amidas en solución.

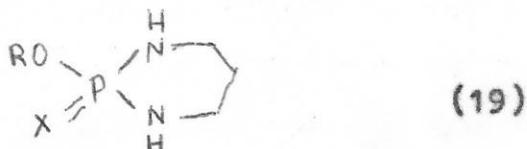
Las interacciones moleculares que se pueden presentar en las amidas en solución son de diferentes tipos, por ejemplo amida-amida:



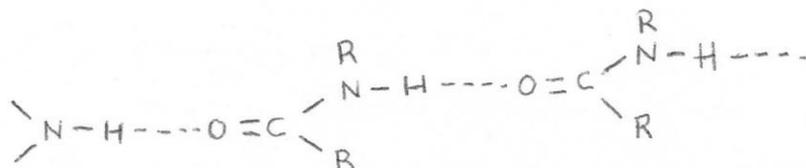
También existe la posibilidad de asociaciones tipo dímero:



Como la observada por MATHIS quien propone este tipo de asociación a través de determinaciones de peso molecular para compuestos del tipo

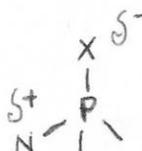


o también asociaciones poliméricas como las observadas por HUISGEN (20) en el caso de las carboxamidas cíclicas trans:



III

Otro tipo de interacciones posibles son aquellas en que participan estructuras como



IV

En las moléculas aquí estudiadas interacciones de tipo IV se verían favorecidas en solventes de alta constante dieléctrica ( $\epsilon$ ). Sin embargo, las frecuencias de estiramiento N-H son muy similares en solventes como acetato de metilo ( $\epsilon = 6,7$ ) y acetonitrilo ( $\epsilon = 38$ ). Esto indica que las interacciones de las moléculas aquí estudiadas no serían preferentemente de origen electrostático

En este trabajo las medidas fueron realizadas en soluciones diluidas ( $10^{-2}$  o menos) con el objeto de evitar asociaciones de las moléculas entre sí tipos I, II y III, efecto que ha sido observado en O- alquil O-arilfosforamidatos (21)

MATHIS y colaboradores (19) observaron en soluciones concen-

tradas de dichas amidas en  $\text{CCl}_4$  y otros solventes, dos bandas N-H en los espectros IR, una entre  $3400$  y  $3440 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo N-H libre, en el supuesto de que la interacción con el solvente es despreciable y otra más ancha a aproximadamente  $3200$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  que disminuye en intensidad sin cambiar de frecuencia al diluir y que se asigna a la asociación N-H- -O ó N-H- -S. Cuando el solvente es buen aceptor de protones, predomina la asociación soluto-solvente y esta banda tiende a desaparecer, mientras que la correspondiente al N-H libre se desplaza hacia frecuencias menores a causa de la interacción soluto-solvente.

En las soluciones de TAAF, TAAT, TCAF y TCAT, a diferencia del los sólidos, aparece sólo una banda que corresponde al grupo NH interactuando con el solvente.

En general, los organofosforados tetracoordinados del tipo  $\text{PX}_4$  tienen simetría tetraédrica si los grupos unidos al fósforo son idénticos, mientras que en el caso de los compuestos  $\text{R}_3\text{PX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) la simetría es normalmente  $\text{C}_{3v}$ . En la literatura no hay descritos estudios estructurales detallados de las amidas TAAF, TAAT, TCAF y TCAT, pero suponemos que su simetría debe ser  $\text{C}_{3v}$  distorsionada por la rigidez causada por los grupos fenil o ciclohexil, lo que se puede inferir de la observación de los modelos moleculares (ver figura 6).

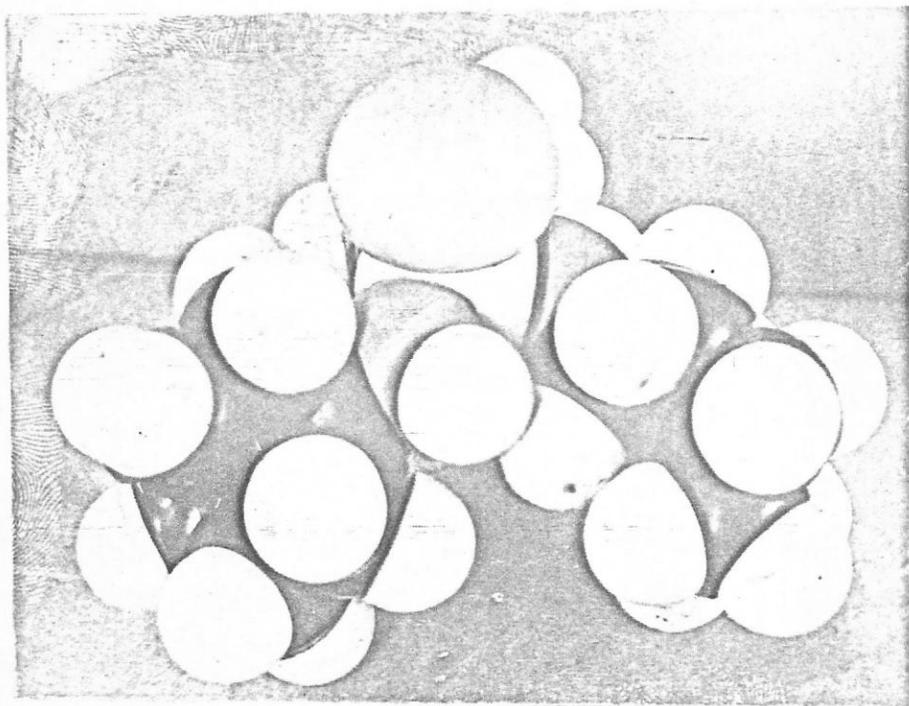
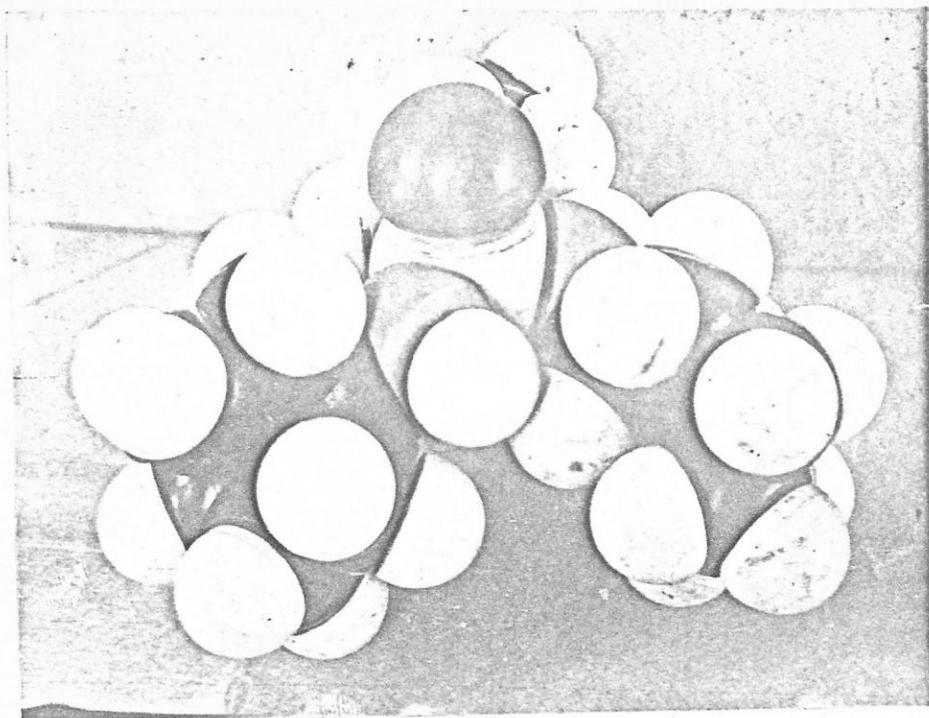


Fig. 6-a) Modelos moleculares de las amidas ICAF y  
TGAT

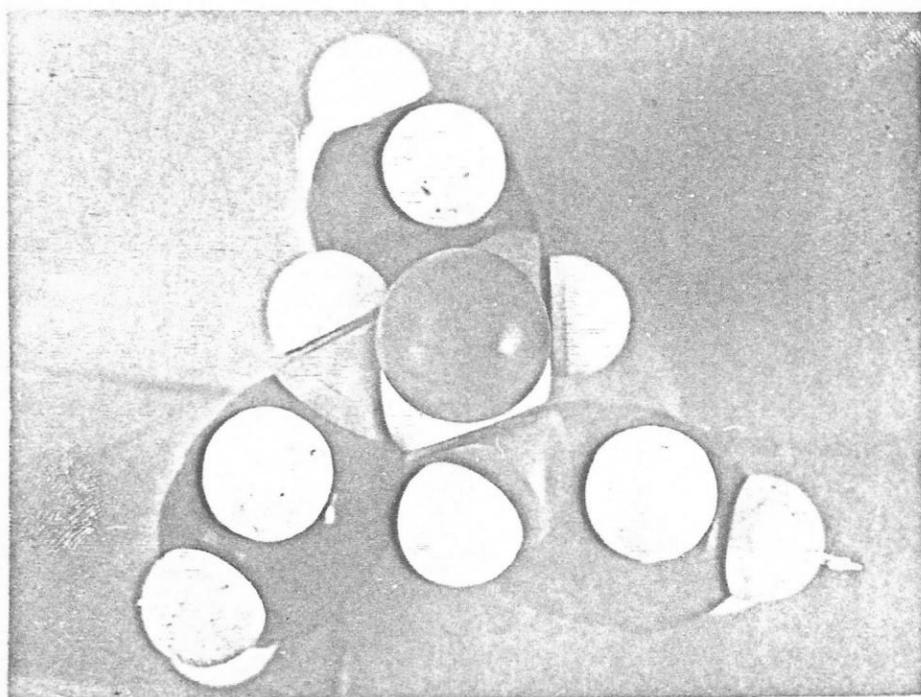
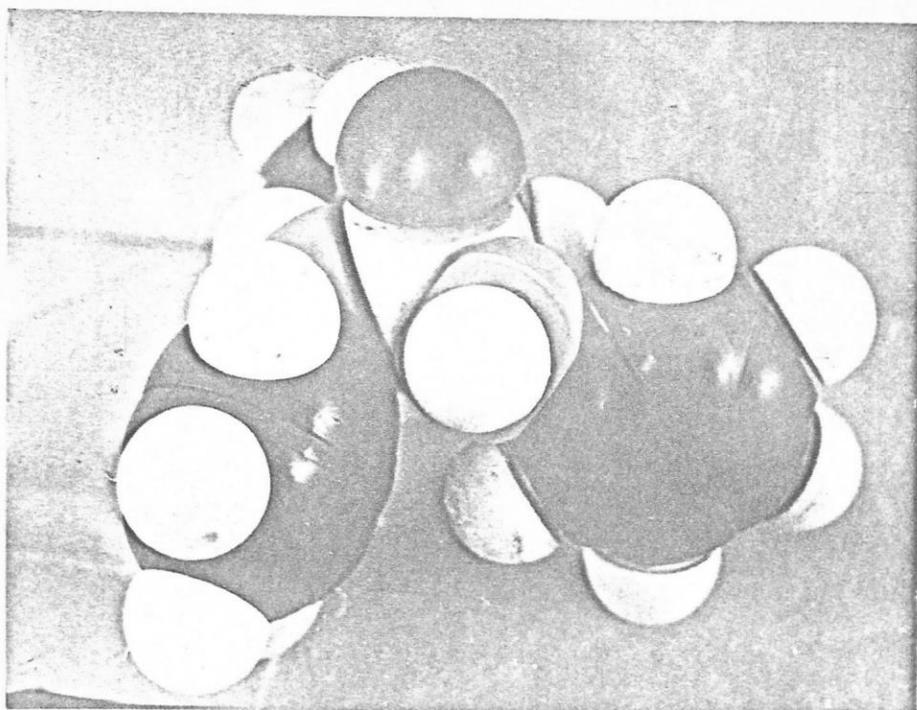


Fig. 6-b) Modelos moleculares de la TAAF.

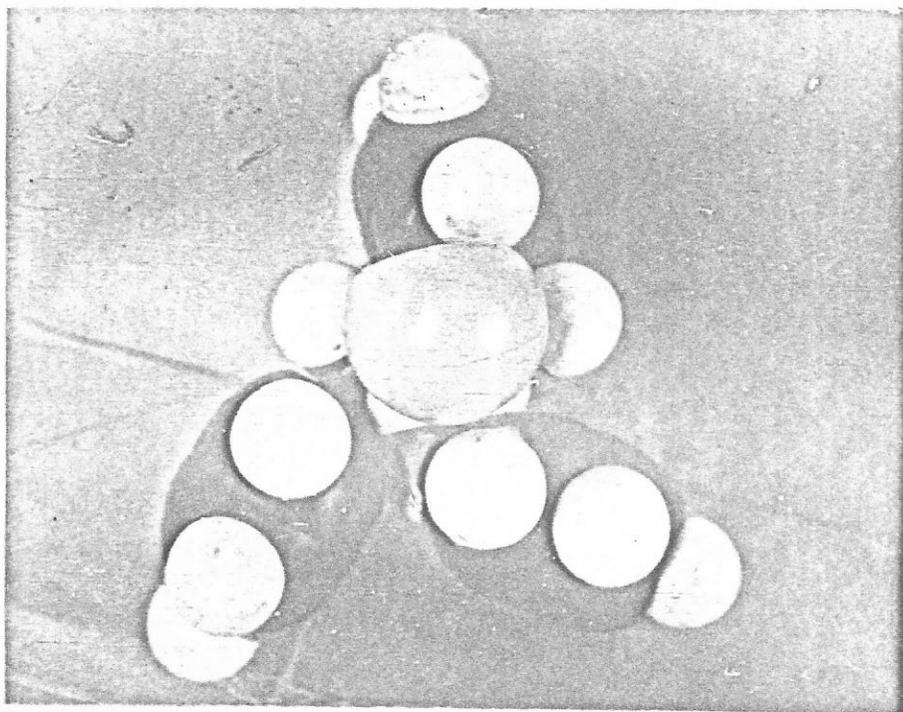
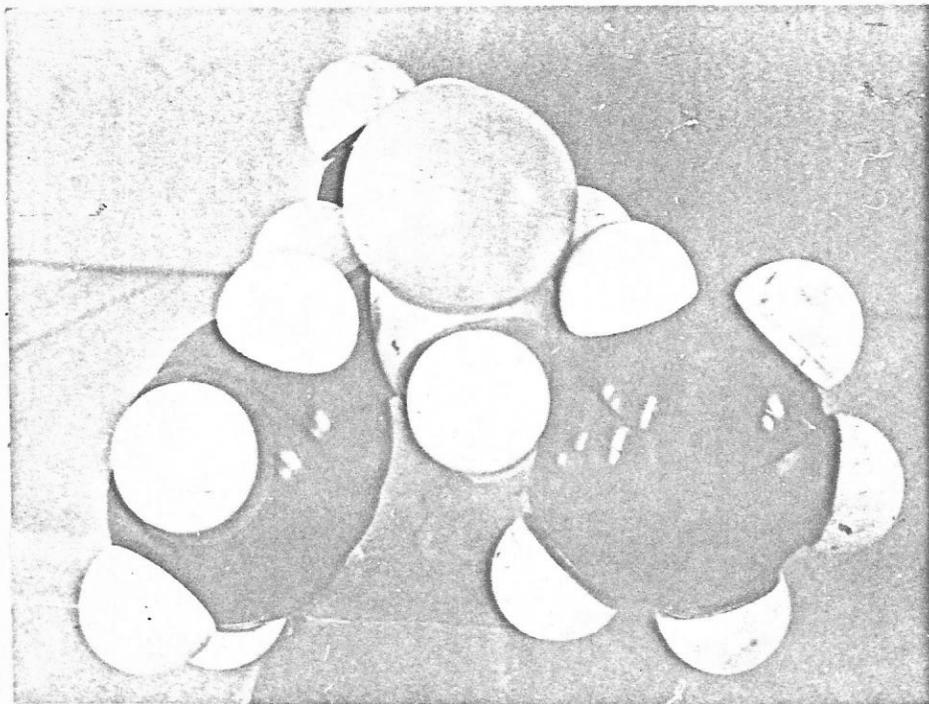
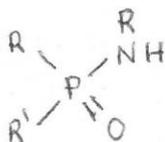
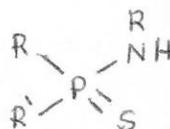


Fig. 6-c) Modelos moleculares de la TAAT.

NIQUIST (21) estudió la frecuencia de estiramiento N-H en  $\text{CCl}_4$  para un conjunto de fosforamidas del siguiente tipo



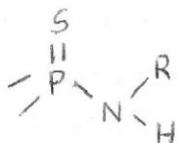
XI



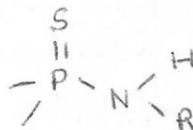
XII

Los compuestos del tipo XII presentan una banda NH doble ( 3430 y 3390 ), mientras que los del tipo XI estan caracterizados por sólo una banda N-H (3428).

Las dos bandas en los compuestos tipo XII se han atribuido a la existencia de isómeros rotacionales cis-trans:



XIII

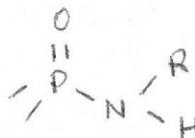


XIV

En el caso de los compuestos tipo XI el oxígeno atrae fuertemente al protón por imteracción electrostática, estabilizandose la estructura



frente a



lo que da origen a una sola banda N-H.

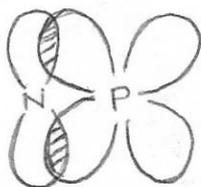
En las amidas aquí estudiadas lo más probable es que en solución exista sólo una conformación (ver figura 6) puesto que en soluciones diluidas en solventes que no forman puente de hidrógeno, por ejemplo  $CS_2$ , aparece sólo una banda. Esto también se ve confirmado por las medidas RMN en que aparece una sola señal NH desdoblada por acoplamiento con el fósforo.

El hecho de que aparezca una sola banda NH también indica que existe un tipo de interacción que predomina sobre las otras. Ya que las medidas se hicieron en soluciones bastante diluidas para evitar interacciones soluto-soluto, se concluye que la banda NH varía de posición debido a la interacción del hidrógeno del grupo NH con el solvente.

Interacciones del par electrónico del nitrógeno con el hidrógeno del grupo NH no deben tener gran importancia porque el sistema electrónico tiene la posibilidad de estar fuertemente deslocalizado, especialmente en las anilidas.

Lo anterior está en concordancia con el hecho de que hay evidencias en compuestos del tipo  $(NR_2)_3PO$  de que el enlace P - N tiene cierto carácter  $\pi$  debido a la disponibilidad de orbitales "d" vacíos del fósforo (22).

Para un efectivo recubrimiento de estos orbitales es necesario que el orbital ocupado por el par libre del nitrógeno tenga un fuerte carácter "p" más que "sp<sub>3</sub>"



o lo que es lo mismo que la hibridación del nitrógeno tenga un fuerte carácter " $sp_2$ ".

La multiplicidad del enlace P-N, tal como la del enlace P-X ( X = O,S) está directamente relacionada a la electronegatividad del átomo de fósforo. Así, se ha encontrado que la presencia de un sustituyente poco electronegativo en el nitrógeno favorece la formación del doble enlace P-N (21).

En los compuestos aquí estudiados podría suceder algo semejante; si se considera una hibridación  $sp^2$  del Nitrógeno significa que el ángulo P-N-anillo es aproximadamente  $120^\circ$  y esta situación es más favorable estéricamente que la hibridación " $sp^3$ ", obteniéndose además una estabilización adicional por formación de enlace  $\pi$  entre P y N.

En sililaminas, por ejemplo  $(SiH_3)_3N$ , el nitrógeno tiene una hibridación " $sp^2$ " y hay enlace  $\pi$  entre N y Si (23).

Como el Si, el P también posee orbitales "d" de baja energía capaces de formar enlace  $\pi$ .

Si se grafica la frecuencia de vibración de estiramiento N-H ( $\nu$  NH) de la TCAT vs. la de TCAF se obtiene una recta de pendiente 0,99 y un índice de correlación r de 0,94 calculado por el método de los cuadrados mínimos. Para  $\nu$  NH de la TAAF vs.  $\nu$  NH de la TAAT la pendiente es 0,99 y r es 0,98 (ver figura 7).

Lo anterior indica que la diferencia de interacción que puede existir entre S- - -solvente y O- - -solvente no afecta a la magnitud de la frecuencia de vibración NH. En cambio si graficamos  $\nu$  NH de la TAAF vs.  $\nu$  NH de la TCAF obtenemos un r de 0,94 y una pendiente de 1,46. Esto significa que la vibración NH de la TAAF y TCAF son afectadas de distinta manera con los cambios de solvente. En solventes de bajo poder como donores, las frecuencias NH en estos compuestos son muy semejantes, pero al aumentar la capacidad donora del solvente las frecuencias NH de la TAAF son menores comparadas con las de TCAF. Esto significa que la interacción NH- - -solvente es más fuerte en el caso de la TAAF, lo cual no es sorprendente si se piensa en las diferencias estéricas y electrónicas debido a la presencia del anillo aromático entre estas moléculas. Si se observan los modelos es fácil ver que los grupos ciclohexilo, más voluminosos que los fenilo, hacen más difícil en el primer caso el acercamiento de una molécula de solvente al hidrógeno del grupo NH.

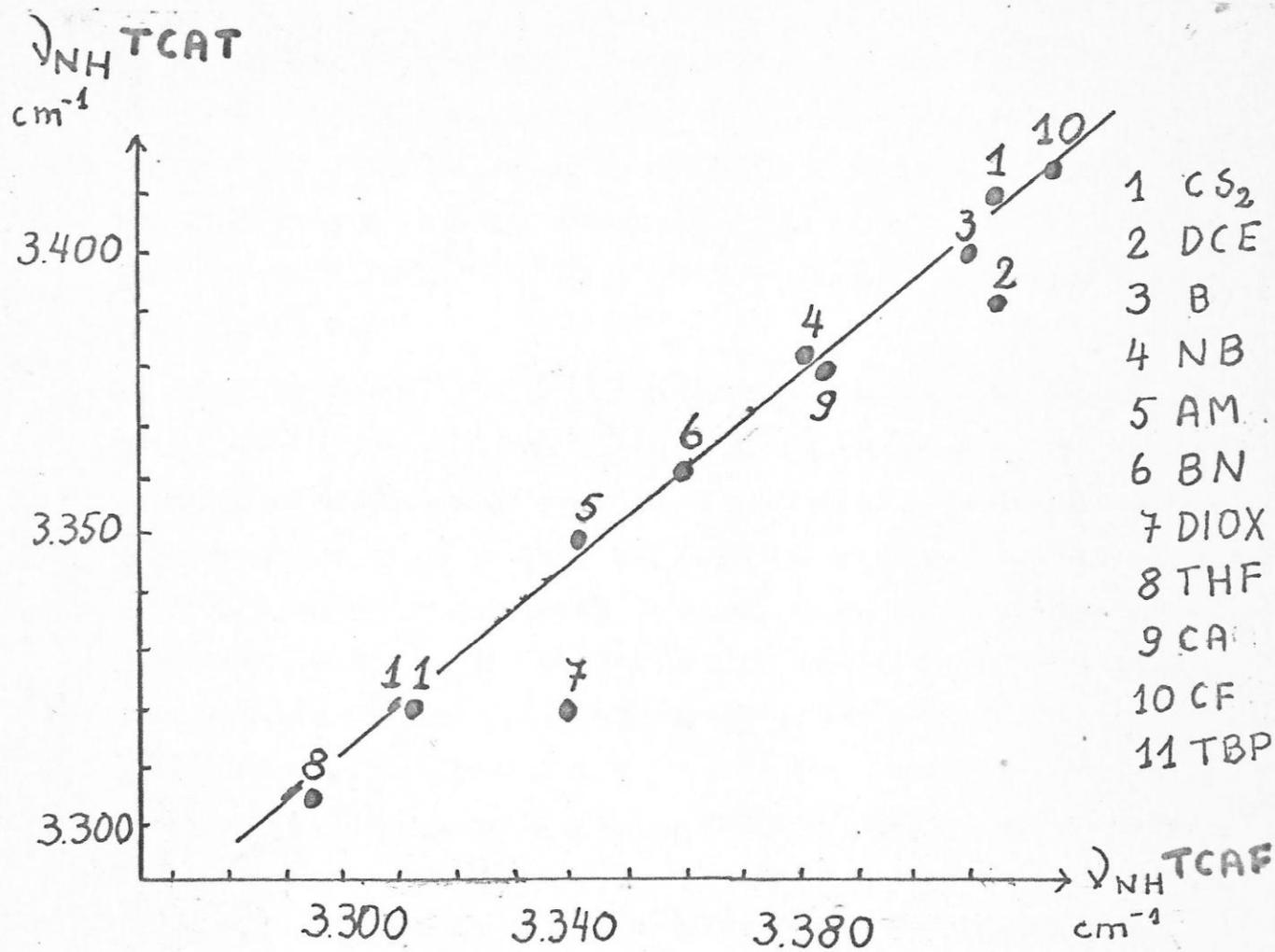
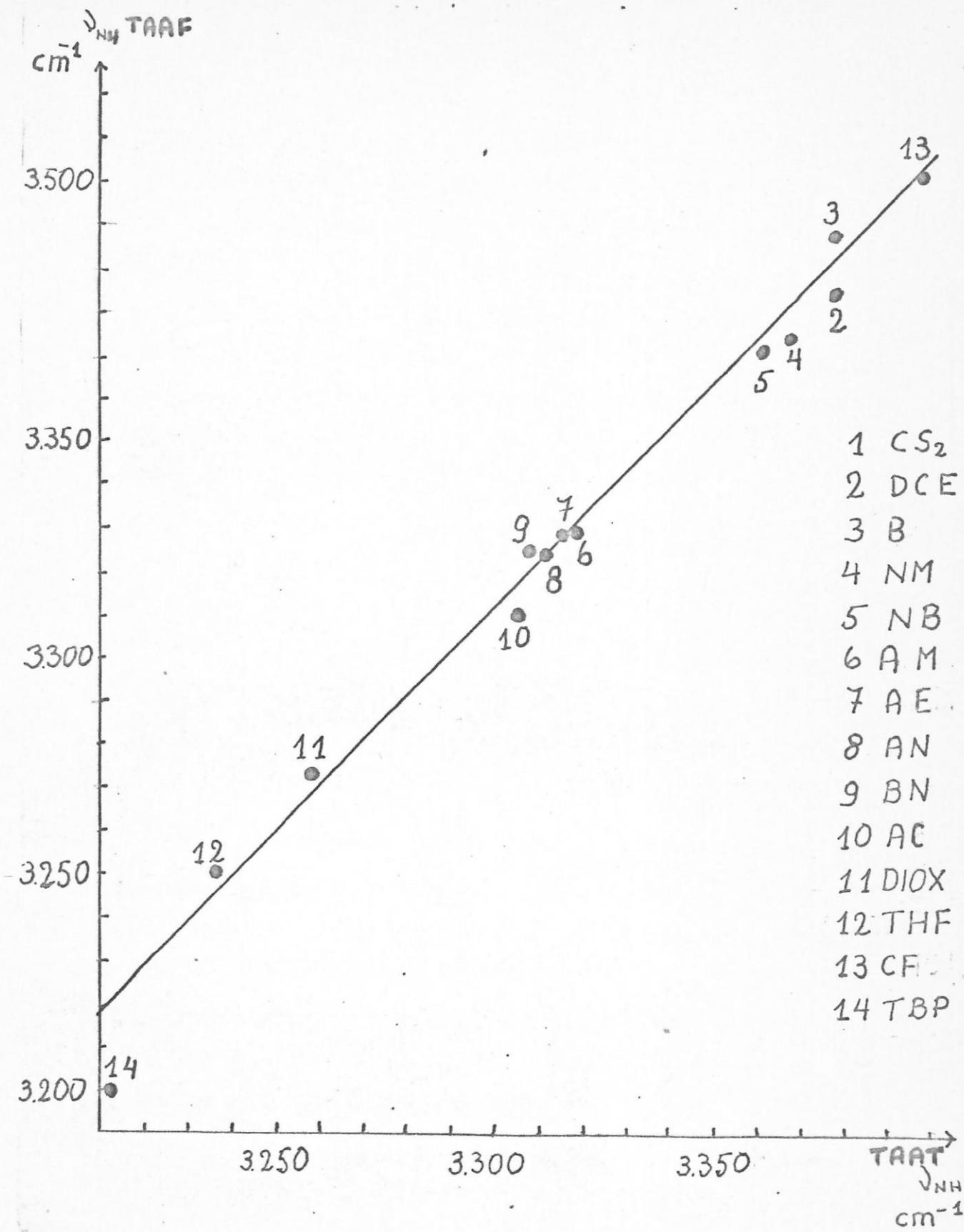


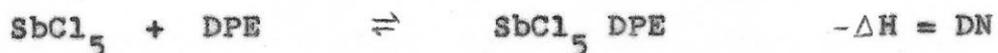
Fig. 7 a) ν NH de la TCAT vs. ν NH de la TCAF  
r = 0,94



F  
FIG. 7 b )  $\nu_{NH}$  de TAAF vs.  $\nu_{NH}$  de TAAF.  $r = 0,98$

Por otra parte, la presencia de anillo aromático permite una mayor deslocalización del par electrónico del nitrógeno y por lo tanto una mayor "acidez" del nitrógeno en la TCAAT.

Las relaciones entre  $\Delta\nu$  y propiedades del solvente tales como constante dieléctrica e índice de refracción desarrolladas en la literatura a partir de modelos físicos simples, no son aplicables a la interpretación de los corrimientos provocados por el solvente en la vibración NH de las amidas y tioamidas estudiadas aquí (ver apéndice 1). Por eso se buscó relacionar  $\Delta\nu$  con algún parámetro del solvente en el que estuvieran incluidos simultáneamente varios tipos de interacciones. Así, se encontró que hay correlación entre  $\Delta\nu$  con la donicidad del solvente definida por Gutmann como el valor negativo de la entalpía de formación del aducto 1:1 de  $SbCl_5$  con el solvente en soluciones muy diluidas de 1-2 Dicloroetano(24).



Al graficar  $\nu_{NH}$  vs. DN se obtienen los siguientes coeficientes de correlación por el método de cuadrados mínimos:

$\nu_{NH}$  TCAF vs. DN       $r = 0,95$  (7 puntos)  
 $\nu_{NH}$  TCAT vs. DN       $r = 0,72$  (11 puntos)  
 $r = 0,87$  (sin el punto correspondiente a eter porque no era reproducible)

$\delta$  NH TCAF vs. DN       $r = 0,87$  (12 puntos )

$\delta$  NH TAAT vs. DN       $r = 0,89$  ( 12 puntos )

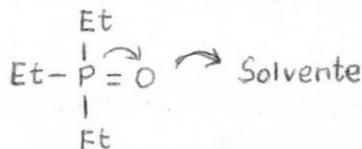
También se ha graficado el desplazamiento Químico con respecto a TMS en H RMN del protón del grupo NH de la anilidas, obteniéndose:

$\delta$  H TAAT vs. DN       $r = 0,963$  (7 puntos)

$\delta$  H TAAF vs. DN       $r = 0,940$  (8 puntos)

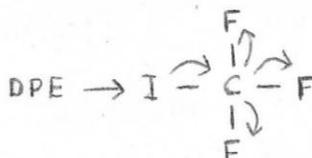
En resonancia magnética nuclear el apantallamiento del nucleo observado está relacionado con la densidad electrónica alrededor de él en el estado fundamental de la molécula. Pero además hay otros efectos que contribuyen a la magnitud del desplazamiento químico, por ejemplo la anisotropía del campo magnético producida por efectos de simetría no esférica, sin embargo estos efectos son generalmente pequeños en RMN de protones (25), por lo tanto aquí consideraremos que el  $\delta$  H es una medida de la densidad electrónica alrededor del protón.

En moléculas que tienen diversos sitios aceptores y donores son importantes las propiedadesceptoras del solvente tanto como las donoras. Gutmann (24) ha derivado un parámetro cuantitativo a partir de los desplazamientos químicos en RMN de fósforo producidos en el óxido de trietilfosfina por la acción de solventes electrofílicos, lo cual disminuye la densidad electrónica en el átomo de fósforo debido a efectos inductivos.



Los valores de  $\delta$  se relacionaron a los del aducto  $(\text{Et}_3\text{PO}\text{SbCl}_5)$  disuelto en 1-2 dicloroetano al cual se le asignó arbitrariamente el valor de 100. Estos valores, denominados número aceptor o aceptividad, expresan propiedades aceptoras de diferentes solventes relativas al  $\text{SbCl}_5$ .

Hay numerosos estudios que demuestran que desplazamientos químicos medidos por RMN son función de las donicidades de los solventes, y por lo tanto de entalpías; por ejemplo en el sistema  $\text{CF}_3\text{I}$  (35) un aumento de la densidad electrónica en los átomos de flúor unidos al carbono produce un desplazamiento de la señal del núcleo de flúor a mayor campo.



Así, la extensión de la polarización inducida en los enlaces en el aceptor, está gobernada por la función donora ejercida por la base de LEWIS.

Es importante hacer notar que la relación  $\delta$  vs. DN no está referida a solventes con el mismo grupo donador, sino que se mantiene para donores con grupos distintos tales como nitró, nitrilo, carbonilo, sulfurilo, fosforilo etc.

Analogamente, si se tiene una interacción de un donador con la parte aceptora del solvente como en el caso de la interacción  $\text{Et}_3\text{PO}$  - -solvente, utilizada para definir número aceptor, aunque no se tenga una medida directa de la entalpía se puede decir que la densidad electrónica en el átomo de fósforo es una medida del poder aceptor del solvente.

Se ha encontrado (31) que al considerar  $\Delta\nu$  o  $\Delta\nu_H$  como una función de la donicidad y la aceptividad del solvente se obtiene una mejor explicación del comportamiento del soluto en diferentes solventes que al considerar solo una función de la donicidad, por ejemplo en sistemas como acetamidas (36), tioacetamida(37), tioureas (38).

En estos casos se supone que el  $\Delta\nu$  ( o  $\Delta\nu_H$ ) observado depende simultáneamente de la donicidad y del número aceptor del solvente usado:

$$\Delta\nu = a \text{ DN} + b \text{ AN}$$

donde  $\Delta\nu = \nu_{\text{solvente}} - \nu_0$

AN = número aceptor

DN = donicidad

$\nu_0$  = frecuencia en fase gas o en un solvente en el que se considere que DN y AN son despreciables.

a y b = constantes que se pueden determinar por cuadrados mínimos.

Dividiendo la expresión anterior por AN se obtiene:

$$\frac{\Delta \nu}{AN} = a \frac{DN}{AN} + b$$

Si se grafica  $\Delta \nu / AN$  vs.  $DN/AN$  se obtiene idealmente una recta de pendiente a.

Se hizo este tratamiento para TAAT, TAAF, TCAT y TCAF. Para calcular  $\Delta \nu$  se necesita un valor de frecuencia en fase gas, o al menos en un solvente de DN y AN muy cerca de 0. Como no se pudo medir  $\nu_0$  en fase gas o en este tipo de solvente, (por ejemplo hexano) por problemas de solubilidad, se estimó a partir del gráfico  $\nu$  NH vs. DN como el valor de frecuencia obtenido por cuadrados mínimos extrapolando para  $DN = 0$  obteniéndose los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \nu_0 \text{ TAAT} &= 3389 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_0 \text{ TAAF} &= 3402 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_0 \text{ TCAT} &= 3416 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_0 \text{ TCAF} &= 3412 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

En la tabla VI se muestran los valores de pendientes, interceptos, coeficientes de correlación, número de puntos y coeficientes de correlación para el gráfico  $\nu$  NH vs. DN calculado con el mismo número de puntos.

Tabla VI

amida	a	b	r	N° ptos.	$r(\sqrt{NH} \text{ vs. DN})$
TAAT	8,53	-1,012	0,990	9	0,920
TAAF	9,97	-2,199	0,988	9	0,910
TCAT	10,44	-4,309	0,964	8	0,735
TCAF	5,74	-2,605	0,990	5	0,976

Se puede apreciar que las correlaciones mejoran bastante sobre todo en la TCAT, por lo tanto podemos concluir que al considerar  $\Delta \sqrt{H}$  como función tanto de la donicidad como de la aceptividad es una aproximación bastante aceptable.

Usando el mismo procedimiento anterior se procesaron los datos de  $\Delta \sqrt{H}$  obtenidos para TAAT y TAAF. Se obtuvieron los siguientes valores de  $(\Delta \sqrt{H})_0$ :

$$(\Delta \sqrt{H})_0 \text{ TAAT} = 329,50$$

$$(\Delta \sqrt{H})_0 \text{ TAAF} = 398,78$$

Se graficó  $\Delta \sqrt{H}/AN$  vs.  $DN/AN$  obteniéndose por cuadrados mínimos las pendientes, interceptos y coeficientes de correlación que se muestran en la tabla VII

Tabla VII

amida	a	b	r	N° ptos.	$r(\Delta \sqrt{H} \text{ vs. DN})$
TAAT	4,643	0,801	0,992	5	0,988
TAAF	2,186	0,680	0,987	5	0,968

En este caso la correlación mejora bastante al introducir la AN, aunque hay que ser cuidadosos al calcular índices de correlación con tan pocos puntos.

IV 3. Las constantes de equilibrio del aducto TCAT I<sub>2</sub> en diferentes solventes.

Los valores obtenidos para la constante de equilibrio K<sub>c</sub> (tabla V) pueden interpretarse en base a la siguiente reacción:



para diferentes solventes.

Los valores de K<sub>3</sub> (constante de formación de TCAT·S) y K<sub>2</sub> (constante de formación de I<sub>2</sub>S) indican que, al cambiar de solvente se produce un mayor efecto sobre la formación de la especie I<sub>2</sub>S que sobre la TCAT S (K<sub>2</sub> varía desde 7,4x10<sup>-2</sup> a 284 encambio K<sub>3</sub> desde 5,68 a 23,26).

Por lo tanto, lo que determina en mayor extensión la relativamente menor estabilidad del aducto TCAT I<sub>2</sub> en solventes de alta donicidad es la mayor estabilidad de la especie I<sub>2</sub>S en estos solventes.

ΔG para la reacción  $I_2 + S \rightleftharpoons I_2 S$  está dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

ya que DN es una medida de la fuerza como donador de un solvente, mientras mayor sea DN menor será ΔH. Se puede considerar que el valor de ΔG varía paralelamente a ΔH si se supone que los cambios de ΔS son aproximadamente los mismos en todos los solventes estudiados.

## V CONCLUSIONES.

En estado sólido, la banda a  $\nu = 3360$  de las trisanilidas TCAT y TAAT es posible asignarla a NH libre. En las amidas TCAF y TAAF no se puede diferenciar entre NH libre y asociado.

En las soluciones de TAAF, TAAT, TCAF y TCAT aparece solo una banda IR asignable a la vibración NH y un doblete en  $^1\text{H}$  RMN asignable al protón unido al nitrógeno acoplado con el fósforo. Esto significa que en solución existe una única conformación, que corresponde a la más favorable estéricamente.

La hibridación del nitrógeno en las amidas tiene cierto carácter " $sp_2$ " y el enlace P-N cierto carácter de doble enlace, aunque éstos no pueden ser cuantificados aquí.

$\nu_{\text{NH}}$  es muy parecido entre las anilidas TAAT y TAAF así como también entre las ciclohexilamidas TCAT y TCAF lo cual indica que la presencia de O o S no afecta a la magnitud de la vibración NH, en cambio la pendiente de 1,46 que se obtiene al graficar  $\nu_{\text{NH}}$  TAAF vs.  $\nu_{\text{NH}}$  TCAF indica que la magnitud de la vibración NH es afectada de distinta manera por los cambios de solvente.

Las relaciones entre  $\Delta\nu$  y propiedades del solvente tales como constantes dieléctricas e índices de refracción desarrolladas en la literatura a partir de modelos físicos simples, no son aplicables a la interpretación de los corrimientos provocados por el solvente en la frecuencia de vibración NH de las TCAF, TAAF, TCAT y TAAT. En cambio se encuentra

una correlación entre  $\Delta V$  o  $\Delta S_{Hy}$  donicidad del solvente. Estas correlaciones mejoran cuando se introduce el número aceptor postulando que:

$$\Delta V = a DN + b AN$$

Las constantes de equilibrio del aducto TCAT I<sub>2</sub> son mayores en solventes de baja donicidad, donde es menor la competencia del solvente por coordinarse al yodo.

## VI APENDICE.

### VI 1 Efecto del solvente sobre la frecuencia vibracional de estiramiento en moléculas simples.

En lo que se refiere a los efectos del solvente sobre la frecuencia vibracional de estiramiento en moléculas simples, KIRKWOOD, BAUER y MAGAT (26) encontraron una relación lineal entre el corrimiento relativo de las frecuencias en IR y una expresión que contiene la constante dieléctrica del solvente y que es de la forma:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = C \frac{e - 1}{2e + 1}$$

donde C es una constante característica del soluto,

$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_s$  en que  $\nu_0$  es la frecuencia vibracional del enlace considerado, en el estado gaseoso y  $\nu_s$  es la frecuencia en solución en un líquido de constante dieléctrica e.

La expresión de KIRKWOOD, BAUER y MAGAT se basa en el modelo de ONSAGER (27) para un dipolo elemental que vibra en el centro de una cavidad esférica inmerso en un medio continuo de constante dieléctrica e y es aplicable solo al caso de una molécula diatómica pequeña de soluto cuando no hay formación de complejos o asociaciones fuertes. Las desviaciones de dicha expresión se han explicado suponiendo la existencia de interacciones específicas soluto-solvente localizadas además de las propias del efecto dieléctrico del medio sobre la molécula.

BUCKINGHAM (28) desarrolló una expresión que incluye el índice de refracción del solvente y la constante dieléctrica. La polarizabilidad  $\alpha$  está relacionada con el índice de refracción y con el radio  $a$  (suponiendo una molécula esférica)

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3$$

y la fórmula de DEBYE relaciona la constante dieléctrica con la polarizabilidad y el momento dipolar:

$$\frac{e - 1}{e + 2} = \frac{4}{3} \sum N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

donde  $e$  es la constante dieléctrica,  $\alpha$  la polarizabilidad,  $\mu$  el momento dipolar,  $N$  es la concentración,  $kT$  la energía de agitación térmica.

Ninguna de estas expresiones es aplicable a este caso y los  $\Delta \nu$  carecen de correlación con funciones de  $e$  y/o  $n$  lo que se explica porque la molécula no es esférica ni pequeña y la interacción por puente de hidrógeno es altamente específica.

BARRIOL, BONNET y DEVAURE (29) se limitan a considerar el caso de un oscilador anarmónico constituido por dos cargas  $\pm q$  ubicadas a cierta distancia  $r$  cuya función potencial está dada por:

$$V = \frac{1}{2} k \xi^2 - f \xi^3$$

donde  $k$  es la constante de fuerza del oscilador,  $f$  es la constante de anharmonicidad y  $\xi$  es la coordenada generalizada.

Estos autores llegan a una expresión relativamente compleja de la cual resulta una relación aproximadamente lineal al graficar:

$$\frac{n^2}{(n^2 - 1)^2} \Delta \nu \quad \text{vs.} \quad \frac{2(e - 1)n^2}{(n^2 - 1)(2e + 1)}$$

para  $\nu$  SiH de trialquilsilanos.

Se sugiere que las desviaciones de la linealidad se deben a que el campo de reacción  $R$  del modelo de ONSAGER, que proviene del entorno que rodea a la molécula, no es el campo que actúa realmente sobre el enlace SiH. Los átomos que participan en este enlace son en realidad afectados por un campo igual a la suma de los campos debidos a los dipolos inducidos por el solvente sobre los otros enlaces de la molécula.

Las causas por las que este modelo no es aplicable a la vibración NH de las amidas aquí estudiadas pueden ser:

1 Se han despreciado las interacciones específicas soluto-solvente, (es decir, el solvente solo es el medio donde está inmerso el oscilador y sus características están representadas solo por  $e$  y  $n$ ).

2, En la ecuación  $V = \frac{1}{2} k \xi^2 - f \xi^3$  se despreciaron los términos de orden superior en  $\xi$ .

3, El dipolo XH se ha supuesto no polarizable lo cual en el caso del NH de las amidas aquí estudiadas es muy aproximado ya que hay posibilidades de tener un par electrónico sobre el nitrógeno a diferencia de lo que ocurre en los trialkil-silanos.

VI 2 Método para calcular la constante de equilibrio del aducto TCAT I<sub>2</sub>.

Este compuesto se puede estudiar por espectroscopía Uv visible ya que presenta una banda de absorción distinta a las de la TCAT y a la del I<sub>2</sub>, la que correspondería a una banda de transferencia de carga.

La interacción entre un donador D y un aceptor A puede describirse mediante la función de onda:

$$\Psi_N(DA) = a\Psi_0(DA) + b\Psi_1(D^+A^-)$$

donde A y D están en sus estados fundamentales totalmente simétricos.  $\Psi_0$  es generalmente el término que más contribuye a la función de onda del estado fundamental N y corresponde a la función de onda del complejo en la cual el enlace entre los dos componentes se realiza por fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo, ión-dipolo, etc.

$\Psi_1$  es la función de onda del enlace dativo correspondiente a la estructura del complejo en la cual un electrón se ha transferido del donador al aceptor.

La función de onda del estado excitado es  $\Psi_E$

$$\Psi_E(DA) = a^*\Psi_1(D^*A^-) - b^*\Psi_0(DA)$$

Ya que generalmente  $a^2 \gg b$  la transición  $\Psi_E \leftarrow \Psi_N$  puede suponerse debida a una donación de un electrón desde D a A

Como esta transición requiere la participación de las dos especies D y A, es característica solo del complejo.

Para determinar la constante de equilibrio de formación del aducto TCAT I<sub>2</sub> se usó el método de ROSE y DRAGO (13)

Para el equilibrio:



la constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_c = \frac{c_c}{(c_d - c_c)(c_i + c_c)} \quad (1)$$

donde  $c_c$  es la concentración del aducto en el equilibrio,  $c_d$  y  $c_i$  las de donador y yodo iniciales respectivamente.

A cualquier longitud de onda en que absorba el yodo y el aducto es válido que:

$$d = e_c c_c + e_i [I_2] \quad (2)$$

siempre que se cumpla la ley de Lambert-Beer.

Si el aducto obedece a una estequiometría 1:1 se tiene que:

$$c_i = c_c + [I_2] \quad (3)$$

donde  $[I_2]$  es la concentración de yodo en equilibrio.

Despejando  $I_2$  de (3) e introduciendo este valor en (2)

se obtiene:

$$d - e_i c_i = c_c (e_c - e_i)$$

y como  $d_0 = e_i c_i$ , donde  $e_i$  es el coeficiente de absorptividad molar del yodo, se tiene:

$$c_c = \frac{d - d_0}{e_c - e_i} \quad (4)$$

Introduciendo (4) en la expresión para la constante de equilibrio se obtiene la siguiente relación:

$$K^{-1} = \frac{d - d_0}{e_c - e_i} - c_i - c_d + \frac{c_d c_i}{d - d_0} (e_c - e_i) \quad (5)$$

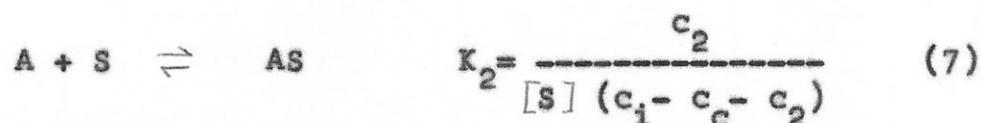
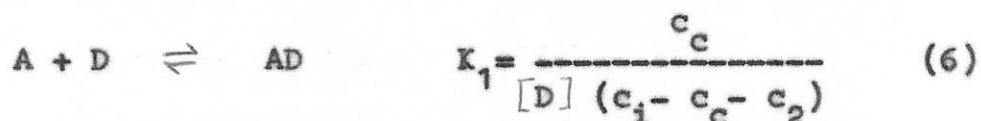
Esta ecuación contiene dos incógnitas  $K^{-1}$  y  $e_c$ . Si se plantean dos ecuaciones para dos conjuntos de datos se puede derivar una solución analítica. Aquí se ha preferido obtener una solución gráfica, vale decir para un conjunto de datos ( $d, c_i, c_d$ ) se calcula  $K^{-1}$  introduciendo valores cualquiera de  $e_c - e_i$  en la ecuación 5. Luego se grafican estos valores colocando en la abscisa  $e_c - e_i$  y en la ordenada  $K^{-1}$ . Se repite el procedimiento para otro conjunto de datos ( $d', c_i', c_d'$ ) y se obtienen curvas de distinta pendiente que se cortan idealmente en un punto. Esto significa que  $K$  y  $e$  son únicas para el sistema estudiado.

Para obtener la ecuación 5 se ha tomado en cuenta solo la formación de un aducto 1:1 entre el donador y el aceptor.

Este es un caso ideal, ya que en nuestro sistema, además del donador y del aceptor tenemos el solvente por lo que las especies A-Solvente y D-Solvente, entre otras, podrían ser importantes.

Como el  $I_2$  es bastante buen aceptor en comparación con el solvente, será considerado como el único aceptor del sistema, mientras que se considerarán dos donores, la TCAT y el solvente.

Las constantes de equilibrio pueden expresarse como:



donde:

$c_2$  es la concentración de  $I_2$ -Solvente en el equilibrio,

$c_c$  es la concentración de TCAT  $I_2$  en el equilibrio

$c_i$  es la concentración inicial de yodo y

$[S]$  y  $[D]$  son las concentraciones de solvente y TCAT respectivamente en el equilibrio.

Eligiendo una longitud de onda a la cual absorva solamente el aducto TCAT  $I_2$  se tiene:

$$d = e_c c_c \quad (8)$$

De las ecuaciones 6 y 7 se obtiene una relación entre  $c_1$  y  $c_2$ :

$$c_c = \frac{[D]K_1 c_2}{[S]K_2} \quad (9)$$

Reemplazando en 9  $c_c$  por  $d/e_c$  se obtiene:

$$c_2 = \frac{d K_2 [S]}{e_c [D] K_1} \quad (10)$$

por otra parte de 6 se obtiene otra expresión para  $c_2$ :

$$c_2 = c_1 - \frac{d}{e_o} - \frac{d}{e_c K_1 [D]} \quad (11)$$

igualando las ecuaciones 10 y 11 se llega a:

$$[D] = \frac{c_1 [D]}{d} e_c - \frac{1}{K_1} (K_2 [S] + 1) \quad (13)$$

Ahora se busca una expresión similar a la ecuación 13 pero sin considerar el equilibrio con el solvente, es decir:

$$A + D \rightleftharpoons AD \quad K_c = \frac{c_c}{[D](c_1 - c_c)} \quad (14)$$

igualando la expresión 13 con la 14 se llega a una ecuación que relaciona las constantes:

$$K_c = \frac{K_1}{K_2 [S] + 1} \quad (15)$$

Esta ecuación fue usada por B.B.BOWMIC(30) para determinar  $K_1$  y  $K_2$  en aducyos con yodo.

## VII Bibliografía.

- (1) R.P. SHOLER y A.E. MERBACH, Inorg. Chim. Acta 15,15(1975)
- (2) J. DIGGLE y D. BOGSANYI, J. Phys. Chem., 78,1018(1974)
- (3) G. SOSNOVSKY y G. KARAS, Phosphorus 6,123(1976)
- (4) G. SOSNOVSKY, Y. YEH y G. KARAS, Z. Naturforsch 28c, 781(1973) y referencias.
- (5) G. SOSNOVSKY y M. KONIECZNY, Z. Naturforsch 32b,87(1977)
- (6) H. NCHTAD, Angew. Chem. 87,434(1975)
- (7) G. BRAUER "Química Inorgánica preparativa, Reverté, 1958  
pág. 330.
- (8) A. M. BRODIE, S. H. HUNTER, G. A. RODLEY y C. J. WILKINS,  
J. Chem. Soc. A, 2039(1968)
- (9) W. E. SLINKARD y D. W. MEEK, Inorg. Chem. 9,1811(1969)
- (10) P. BRUNO, M. CASELLY y M. DELLA MONICA, Inorg. Chim. Acta  
10,121(1974)
- (11) P. BRUNO, M. CASELLY y C. FRAGALE, Inorg. Chim. Acta  
17,87(1976)
- (12) R. L. METCALF, "Organic Insecticides, Interscience  
Publishes Inc. (1955)
- (13) N. J. ROSE y R.S.DRAGO, J. AM. Chem. Soc. 81,614(1959)
- (14) R. G. Pearson, J. Chem. Soc. 45,643(1968) y referencias
- (15) H. TEICHMAN y G. HILGETAG, Angew. Chem. Int. Ed.  
6,1013(1967)
- (16) I. F. AUDREY y A. D. F. TOY, J. Am. Chem. Soc. &),  
70,744(1948)
- (17) HOUBEN WEYL "Methoden der organischen Chemie" Teil 2  
pág. 467
- (18) A. C. BUCK, J. Am. Chem. Soc. 70,744(1948)

- (19) R. MATHIS, M. BARTHELAT, R. KRAMER, J. NAVECH y F. MATHIS  
Spectr. Acta 29A, 63(1973)
- (20) R. HUISGEN, H. BRADE, H. WALZ y I. GLOGGER, Chem. Ber.  
90,1437(1957)
- (21) R. A. NIQUIST, Spectr. Acta 19,713(1963)
- (22) M.C. LABARRE e Y. COUSTURES, J. Chemie Physique 534(1973)
- (23) R. S. DRAGO, "Acidos y bases" , Reverté 1972 pág.51
- (24) W. GUTMANN, Coord. Chem. Rev. 18,225(1976)
- (25) R. S. DRAGO, "Physical Methods in Inorganic Chemistry",  
Van Nostrand Reinhold Company 1965 pág. 255
- (26) J. G. KIRKWOOD, E. BAUER y M. MAGAT, J. Phys. Radium  
9,319(1939)
- (27) L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58,1486(1936)
- (28) A. D. BUCKINGHAM, Proc. Royal Soc. (London)  
248A,169(1958)
- (29) J. BARRIOL, P. BONNET y J. DEVAURE, J. Chemie Physique  
71,107(1974)
- (30) B. B. BHOWMIK, Spectr. Acta 27A, 321(1971)
- (31) G. GONZALEZ, VII Jornadas de la Soc. chilena de Química,  
Sección III N° 12.
- (32) P. D. CLARK y K. E. KOLB, J. Org. Chem. 42,359(1977)
- (33) R. S. DRAGO, R. L. CARLSON, N. J. ROSE y D. A. WENZ  
J. Amer. Chem. Soc. 83,3572(1961)
- (34) V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD y J. R. van  
WASER "Topics in Phosphorus Chemistry" Volumen V pág.357
- (35) P. M. SPAZIANTE y V. GUTMANN, Inorg. Chim. Acta  
5,273(1971)

- (36) I. CHAVEZ, J. MANZUR y G. GONZALEZ, IX Jornadas chilenas de Química, A, QI-1 , 1977
- (37) G. GONZALEZ y J. GRANIFO IX Jornadas chilenas de química, A, QI-3, 1977
- Ø38) J. MANZUR y G. GONZALEZ, IX Jornadas chilenas de Química, A, QI-16, 1977





