

ISOMERIZAÇÃO DE TRIMETILFOSFITO EM PRESENÇA DE IONS LANTANÍDIOS

Marisa A. Zacharias e Ana Maria G. Massabni
 Instituto de Química de Araraquara - UNESP
 Caixa Postal 174 - CEP 14.800 - Araraquara, SP.

Resumo - A interação entre trimetilfosfito e íons lan-tanídios leva à formação de complexos sólidos numa re-lação 6:1 onde o ligante é o fosfonato resultante da isomerização do trimetilfosfito. Os produtos foram ca-racterizados por RMN-¹H e espectros I.V.

Existem muitas evidências de que o equilíbrio ceto-enólico ocorre em diésteres do ácido fosforoso relacionando as duas formas tautômeras^{1,2} fosfonato (RO)₂P(O)H e fosfito (RO)₂POH. Entretanto a isomeriza-ção dos triésteres ocorre em reações catalizadas por haleto, e outros compostos orgânicos que contêm gru-pos como fosforila ou carbonila. A formação de dime-tilmetilfosfonato também é conhecida a partir da rea-ção do trimetilfosfito com metanol³.

Neste trabalho observamos que a presença do íon Ln³⁺ favorece a isomerização do trimetilfosfito a dimetilmetilfosfonato mas este não é o único produ-to formado, pois um produto de hidrólise também foi observado principalmente na reação envolvendo o íon Lu³⁺ de caráter menos básico.

As reações foram realizadas em atmosfera de N₂, partindo-se do perclorato do lantanídeo cristali-zado de soluções acetônicas anidras e adicionando-se excesso de fosfito sobre o sal sem uso de solventes, à temperatura ambiente. Nestas condições observa-se uma dissolução lenta do sal e por fim um aquecimento espontâneo da solução com a precipitação imediata de um sólido. Este sólido foi separado da solução por de-cantação, ainda em atmosfera de N₂ e seco em desseca-dor a vácuo com CaCl₂. Quando o Ln³⁺ era igual a La³⁺ ou Lu³⁺ somente um óleo foi obtido nas sínteses. As análises (Ln³⁺ por titulação com EDTA, C e H por mi-croanálise) são compatíveis com a fórmula Ln(ClO₄)₃.6L.

Os espectros I.V. das amostras sólidas foram obtidos com o material sólido, finamente dividido, depositado sobre a janela de KBr pela evaporação rápi-da do solvente (diclorometano). Os espectros RMN-¹H dos complexos foram obtidos em solução de CCl₄.

As principais alterações comparando-se os es-pectros I.V. dos complexos com o do (CH₃O)₃P foram: o aparecimento de bandas características de deforma-ção do grupo metila ligado diretamente ao fósforo, especialmente a banda aguda e de intensidade média

em 1315 cm⁻¹; o aparecimento da banda forte caracte-rística do estiramento da ligação P=O em 1200 cm⁻¹, além de bandas características do grupo ClO₄. Em algumas sínteses, entretanto, os espectros dos complexos apre-sentaram algumas bandas que não correspondiam ao fos-fonato, especialmente uma banda em 2425 cm⁻¹ (estira-mento P-H), e que foram atribuídas a um produto de hi-drólise do trimetilfosfito. Quando os complexos foram dissolvidos em acetona esse produto de hidrólise foi separado como um resíduo. O espectro do complexo (sus-pensão em nujol) reprecipitado de acetona é então per-feitamente compatível com a presença de fosfonato (Fi-gura 1). A isomerização do fosfito foi confirmada substituindo-se L por trifetilfosfinóxido ou trimetilfosfinóxido, precipitando-se estes novos complexos das soluções em CCl₄ por adição de éter etílico ou CCl₄. Na solução resultante constatou-se a presença do dime-tilmetilfosfonato através dos espectros I.V.⁴ e de RMN-¹H.

Os espectros RMN-¹H dos complexos de Nd³⁺, Pr³⁺ e Eu³⁺ contêm dois "doublets" com intensidades relativas de 2:1 e apresentam constantes de acopla-mento J_{P-H} iguais a 11 e 8 Hz, respectivamente e fo-ram atribuídos a estrutura do (CH₃O)₂P(O)CH₃. A posi-ção desses "doublets" (δ ppm relativo ao TMS) varia em função do Ln³⁺ presente. Além desses doublets apar-

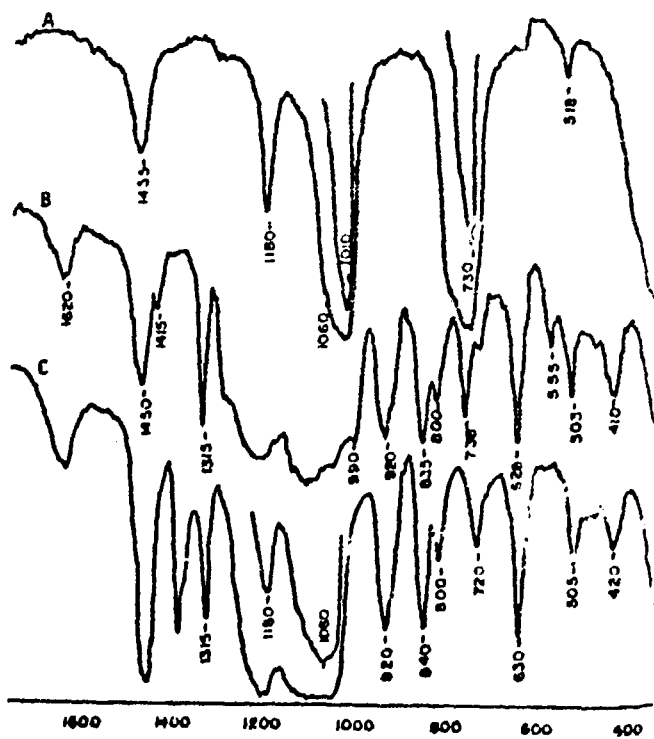


Figura 1 - Espectros I.V.

A = (CH₃O)₃P, filme líquido

B = Pr(ClO₄)₃.6L, película sólida

C = Eu(ClO₄)₃.6L, reprecipitado em acetona, suspen-são em nujol

Tabela I - Resultados de RMN - ¹H

	δ (ppm)			P-H
	fosfonato P-O-CH ₃	P-CH ₃	fosfito P-O-CH ₃	
Nd(ClO ₄) ₃ .6L	4,4	2,5	3,9	1,7 - 13,6
Eu(ClO ₄) ₃ .6L	2,8	0,43	3,7	
Er(ClO ₄) ₃ .6L	1,8	0,1	3,3	
Pr(ClO ₄) ₃ .6L ^(a)	3,6	1,9	2,4	
Pr(ClO ₄) ₃ .6L	4,4	2,5	2,8	
Lu(ClO ₄) ₃ .6L		1,7	3,9	1,0 - 12,7
(CH ₃ O) ₂ P(O)CH ₃	3,6	1,3		
(CH ₃ O) ₃ P			3,5 ^(b)	
J _{P-H}	11	18	12	-700

(a) em acetona - d₆, (b) J_{P-H} = 11 Hz

rece ainda um terceiro cuja constante J_{P-H} é de aproximadamente 12Hz. A posição desse "doublet" varia pouco em função do íon metálico e a relação de intensidades com os demais picos não é constante. Além disso, ele pode ser eliminado se a solução preparada em CCl₃ for filtrada. Esse "doublet" foi então atribuído ao fosfito em excesso e a uma pequena contribuição do produto de hidrólise. No espectro do complexo de Er³⁺ há um grande alargamento dos sinais de ressonância e é impossível fazer qualquer análise. No caso de Lu³⁺ verificou-se que os picos referentes ao dimetilfosfonato são muito menos intensos que o "doublet" do próprio fosfito e também dos produtos de hidrólise. A hidrólise do trimetilfosfito produz primordialmente CH₃OH e (CH₃O)₂POH. Este último é essencialmente um fosfonato e contém uma ligação P-H, de modo que um doublet com J_{P-H} de cerca de 700 Hz é observado. Estes dados constam da Tabela I.

Referências Bibliográficas

- 1 J.P. Guthrie, Can. J. Chem., **57**, 236(1979).
- 2 G.M. Kosolapoff e L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Interscience, New York, (1973), vol.5, p.21-119.

³ J.Cason e N.B. Warren, J. Org. Chem., **23**, 1302(1958).

⁴ B.J. Van Der Veken e M.A. Herman, Phosphorus and Sulfur, **10**, 357(1981).