

## Reacciones de los Ciclofosfazenos

### Problema

¿El hexaclorociclotrifosfazeno puede reaccionar de manera semejante que los anillos aromáticos orgánicos? ¿Qué tipo de reacción se llevó a cabo?

### Material

Matraz de fondo redondo de 50 mL	Reóstato
Canastilla de calentamiento	Junta con llave
Pinzas de 3 dedos	Soporte Universal
Refrigerante	2 Mangueras látex
Barras de agitación magnética chica	Parrilla de agitación magnética
Vidrio de reloj	Espátula
Pipeta graduada de 5 mL	Pipeta Pasteur con bulbo de látex
Propipeta	Matraz Kitasato
Embudo Hirsch	Papel Filtro
Vaso de precipitados de 50 mL	Línea de Vacío
Grasa de silicón para las juntas	Arena o fibra de vidrio

### Reactivos

Tetrahidrofurano seco (THF)	Cloruro fosfonitrílico o hexaclorociclotrifosfazeno ( $\text{Cl}_2\text{PN}$ ) <sub>3</sub>
Bromuro de tetra-n-butilamonio	4-nitrofenol
Disolución KOH 3M en etanol	Etanol
Agua destilada	Hielo

### Desarrollo Experimental

#### Síntesis de 4-nitrofenóxido de potasio

Coloque 600 mg (4.31 mmol) de 4-nitrofenol y una barra de agitación magnética en un matraz Erlenmeyer. Adicione 2 mL de etanol absoluto y agite para disolver el sólido. Adicione gota a gota 1.7 mL de una disolución etanólica 3M de KOH a la del 4-nitrofenol mientras agita. En el transcurso de la adición deberán aparecer cristales de color amarillo-naranja. Enfríe el matraz mientras continua agitando en un baño de hielo por 10 minutos. Inmediatamente filtre el producto, lave con dos porciones de 0.5 mL de etanol frío y deje secar. No debe tomar el punto de fusión de esta sal, ya que descompone violentamente produciendo flama.

#### Reacción del ( $\text{Cl}_2\text{PN}$ )<sub>3</sub> y 4-nitrofenóxido de potasio

Arme el equipo para reflujo y evacue con corriente de  $\text{N}_2$ . Coloque 116 mg (0.33 mmol) de hexaclorociclotrifosfazeno, 385 mg (2.17 mmol) de 4-nitrofenóxido de potasio y una barra de agitación magnética. Deje pasar corriente de nitrógeno para evacuar y añada 20 mg de bromuro de tetra-n-butilamonio y 5 mL de THF seco. Lleve a reflujo la mezcla de reacción durante una hora. La disolución puede tener apariencia lechosa en un principio.

Deje enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, abra el sistema y vierta el contenido del matraz bola en un vaso de precipitados con 15 mL de una mezcla hielo-agua.

Con ayuda de una pipeta Pasteur termine de bajar el producto lavando varias veces el matraz de reacción con una mezcla agua-hielo, transfiera al vaso con la pipeta. El producto deseado no es soluble en agua, pero el cloruro y el nitrofenóxido de potasio sí lo son. A continuación filtre la suspensión y lave los cristales con tres porciones de agua de 1 mL y 3 porciones de etanol frío, también de 1 mL. Coloque el producto en un vidrio de reloj y seque en la estufa a 90 °C por media hora, determine el punto de fusión del producto. Obtenga el espectro IR del compuesto obtenido y compare con los espectros de la sal del nitrofenóxido y del  $(Cl_2PN)_3$ .

### Cuestionario

1. Plantee la reacción que se ha llevado al cabo entre el hexaclorociclofosfazeno y el nitrofenóxido de potasio.
2. Identifique a qué tipo de reacción pertenece.
3. De acuerdo con el esquema anexo de vibraciones en IR observadas para compuestos de fósforo, asigne las posibles vibraciones P–N y P–sustituyente en los espectros del hexaclorociclofosfazeno y el nitrofenóxi-derivado.

Vibraciones en $cm^{-1}$	$(Cl_2PN)_3$	$NO_2C_6H_4OK$	Producto
$\nu(PN)$			
$\nu(PO)$			
$\nu_s(P-N-P)$			
$\nu_{as}(P-N-P)$			
$\nu_s(PCI)$			
$\delta(PCI_2)$			

4. ¿Con base en los espectros de IR podría usted decir que ha obtenido el compuesto de la reacción planteada en 1? Explique.
5. ¿Qué problemas habría tenido si hubiera empleado una estequiometría de menos de 6 moles de la sal de nitrofenóxido?
6. Ilustre todos los isómeros posibles para la sustitución de sólo 4 grupos en el  $(Cl_2PN)_3$ .
7. Existe controversia sobre la deslocalización del sistema de electrones  $\pi$  en los fosfazenos. Investigue y argumente si existe o no deslocalización y es su caso, explique.
8. Investigue alguno de los usos industriales de los polifosfazenos.
9. ¿Qué es un heterociclo inorgánico?

### Bibliografía:

- ❖ Z. Szafran, R. m. Pike, M. M. Singh, "Microscale Inorganic Chemistry", NY Waveland Press, Inc. 1991, p 193-196.
- ❖ J. Derek Woollins "Inorganic Experiments" NY, VCH press, 1994, p 142.
- ❖ J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, "Química Inorgánica" 4ed. México, Editorial Harla, 1997.
- ❖ Heterociclos inorgánicos: I. Haiduc, D. B. Sowerby, "The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles Vol I y 2" Londres, Academic Press, 1987, VI p1-4 y VII p423-434.
- ❖ IR: N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" San Diego, 3ª Ed. Academic Press, 1990.

- ❖ Hojas de seguridad HSM (MSDS): Se recomienda buscar el número de producto (sigma-aldrich) o el CAS para facilitar la búsqueda en páginas web como <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> que proporciona hojas de seguridad en español de sus productos. Una vez encontrado el reactivo debe ir a la página de este pulsando el número aldrich del mismo y en esta página en el costado derecho podrá encontrar la MSDS que busca. Para realizar búsquedas en otras páginas es recomendable buscar primero el número CAS y con este la MSDS para facilitar su búsqueda. Algunas páginas que puede consultar son: <http://www.gfschemicals.com/> (ir a Search); <http://www.mallbaker.com/Default.asp> (seleccionar México e ir a msds en Quick links); <http://www2.hazard.com/msds/index.php>; <http://www.msds.com/>; <http://www.chemexper.com/> (buscar compuesto y después msds); <http://www.msdsonline.com/> (ir a msds search arriba a la derecha).

### Trabajo Previo

- Busque la Hoja de Seguridad del Material (HSM, en inglés MSDS) de reactivos, disolventes y productos (o la información equivalente). Escriba y Estudie cada uno de los apartados para: los peligros, primeros auxilios, acciones por incendios, liberación accidental, manipulación y almacenamiento, protección personal, información toxicológica, información ecológicas, y consideraciones relativas a la eliminación de cada una de las sustancias.
- Antecedentes: Investigue sobre Ciclofosfazenos (estructura y propiedades químicas).

### Información Anexa

Propiedades físicas de  $(Cl_2PN)_3$  y algunas vibraciones en IR

°C	Pto. Ebullición	Pto. Fusión
$(Cl_2PN)_3$	256	113

Vibraciones en $cm^{-1}$	$(Cl_2PN)_3$ Literatura <sup>1</sup>
$\nu(PN)$	1212, 1205 mf
$\nu_s(P-N-P)$	872 m
$\nu_{as}(P-N-P)$	611 mf
$\nu_s(PCI)$	530 mf
$\delta(PCI_2)$	337 m
J. Emsley, <i>J. Chem. Soc. A</i> , (1970) 109.	

tos con fósforo:

