

H₃PO₃ Y PCl₃: REACTIVOS IMPORTANTES EN LA SINTESIS DE
COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS.

Nadia Gamboa Fuentes *

En 1845 Thénard sintetizó los primeros compuestos organofosforados por interacción de fósforo de calcio y cloruro de metilo. Hoy en día es posible obtener compuestos como fosfinas primarias, secundarias o terciarias, amino-fosfinas, estanilfosfinas, bifosfinas, ciclotetrafosfinas, sales de fosfonio, óxidos de fosfinas secundarias o terciarias, haluros fosfonosos y fosfinosos, haluros de fosfonilo y fosfinilo, ácidos fosfónicos, difosfónicos o fosfínicos, fosfitos, tiofosfitos, tiofosfonitos, fosfatos y polihidroxifosfatos [1]. Si se tratara de hacer una lista de compuestos de fósforo, la extensión de la misma sería considerable.

Debido a la versatilidad en los usos de los derivados orgánicos de fósforo, en las últimas dos décadas se ha desarrollado en forma acelerada la química de estos compuestos. Dependiendo de los productos deseados, se selecciona cuidadosamente los reactivos de síntesis. Tal es así que, para los trabajos que se llevan a cabo en los laboratorios de la Pontificia Universidad Católica del Perú, es de suma importancia conocer las propiedades físicas y químicas de dos reactivos específicos: ácido fosforoso (H₃PO₃) y tricloruro de fósforo (PCl₃). En la Tabla 1 se presentan las principales propiedades físicas de ambos compuestos [2].

* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

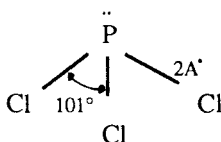
Tabla 1. Propiedades físicas de H_3PO_3 y PCl_3

	H_3PO_3	PCl_3
Peso molecular (g/mol) :	82,00	137,33
Aspecto físico :	cristales incoloros o amarillentos, delicuescentes.	líquido incoloro fumante.
Índice de refracción :	---	1,516 ¹⁴
Densidad (g/L) :	1,651 ^{21,2}	1,574 ²¹
Punto de fusión (°C) :	73,6	-- 112
Punto de ebullición (°C) :	200 (se descompone)	75,5 ⁷⁴⁹
Solubilidad (g/100mL) :	agua fría (309°) agua caliente (609 ⁴⁰) alcohol	agua fría (se descompone) agua caliente (se descompone) éter benceno cloroformo CS ₂ , CC1 ₄

La química del fósforo es esencialmente covalente. El átomo de fósforo ($3s^2 3p^3$) no forma generalmente enlaces π_{p-p} pero sí enlaces π_{d-p} débiles o moderadamente fuertes. En general, los compuestos de fósforo son considerablemente más reactivos que sus análogos de carbono. Así, por ejemplo, los haluros de carbono son extremadamente estables mientras que los correspondientes haluros de fósforo hidrolizan rápidamente en agua. Los compuestos de fósforo exhiben reactividades similares a las de la mayoría de los compuestos orgánicos biológicamente activos [3,4].

La mayor reactividad encontrada en la química del fósforo comparada con la del carbono es fácilmente explicada en términos de la estructura electrónica. Los compuestos de fósforo tricoordinado son muy reactivos porque el par electrónico libre ofrece un punto ventajoso para la formación de un complejo activado. En cambio, los compuestos de fósforo tetracoordinado son menos reactivos que los anteriores [4].

El *tricloruro de fósforo*, el más común de los haluros de este elemento, fue descubierto por Gay-Lussac y Thénard (Francia) y David (Inglaterra). Los reportes de este descubrimiento fueron publicados en 1808. La molécula al estado gaseoso tiene estructura piramidal.



Se obtiene por reacción elemental directa,

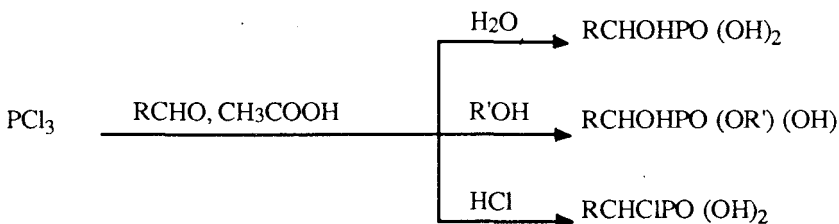
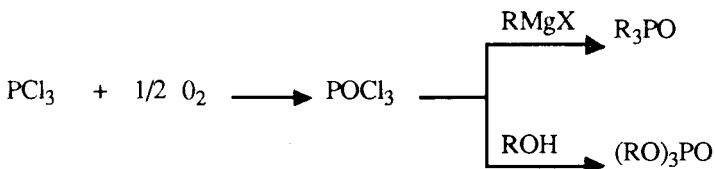
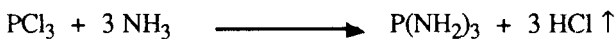


hidroliza violentamente y reacciona con oxígeno según se indica a continuación:



El tricloruro de fósforo reacciona con diversos compuestos conduciendo a una variada gama de productos que pueden servir como sustratos en reacciones más complejas. Algunas de estas reacciones son [3-5]:





Debe tenerse sumo cuidado al trabajar con este reactivo. La hidrólisis del PCl_3 , que conduce al H_3PO_3 , es violenta y exotérmica. El desprendimiento de HCl es vigoroso por lo que la manipulación debe realizarse bajo campana. Además, es posible observar la formación de un sólido amarillo en las botellas que contienen PCl_3 que han sido almacenadas por mucho tiempo luego de ser abiertas.

El ácido fosforoso tiene una historia un poco más antigua. Le Sage (1777) preparó una mezcla de oxiácidos que contenía una gran proporción de H_3PO_3 , el cual fue confundido con H_3PO_4 . A esta mezcla se le llamó "acidum phosphori per deliquium". En 1812 Davy demostró que el principal constituyente de esta mezcla era ácido fosforoso [4]. En cuanto a la nomenclatura, parece no haber una convención al respecto ya que es posible encontrar diferentes denominaciones para este ácido de acuerdo a la fuente consultada. Según ésto, H_3PO_3 puede ser llamado: ácido ortofosforoso o fosforoso (Chemical Abstracts, antes de 1952), ácido fosforoso (Kosolapoff, 1951; fuentes británicas, antes de 1952; Beilstein), ácido fosfónico o fosforoso (Comité de 1952)

o ácido ortofosforoso (Van Wazer, 1958). Lo común es referirse a este compuesto como ácido fosforoso.

El ácido fosforoso presenta dos formas tautómeras [3,4].

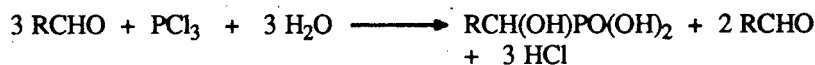


Tanto el ácido como sus mono- y diésteres contienen enlaces P-H. La presencia de este enlace ha sido demostrada mediante diversos tipos de estudios estructurales y por el hecho de que se forman únicamente las sales mono- y disustituídas. Todos los compuestos del ácido fosforoso, excepto los triésteres, se encuentran predominantemente en la forma en la que el átomo de fósforo está tetracoordinado [4].

La obtención del ácido fosforoso en el laboratorio es bastante sencilla. En un balón de tres bocas se mezclan 100 mL de CCl_4 con 21 mL (0,033 moles) de PCl_3 . Se instala un agitador magnético, un embudo de adición y un refrigerante. Se enfría el sistema con un baño de hielo y se inicia la agitación. Se agrega gota a gota 12,5 mL (0,0125 moles) de agua, con mucho cuidado porque la reacción es exotérmica. Al terminar la adición, se retira el baño de hielo y se somete la mezcla de reacción a agitación vigorosa por una hora. La solución viscosa es transferida a un embudo de separación y lavada cuatro veces con volúmenes de CCl_4 equivalentes a su propio volumen. La solución lavada es colocada en un balón, el cual está conectado a un matraz kitasato que contiene NaOH sólido. Se aspira con trompa de succión de agua hasta que no se desprenda más HCl . Luego se calienta por unas horas a 60°C en un baño maría mientras se aspira. El ácido fosforoso cristaliza solo o por enfriamiento. Los rendimientos son mayores del 80% [6,7].

El ácido fosforoso es un ácido dibásico y solamente se forman las sales mono- y disustituídas. Las constantes de disociación a 18°C son: $K_1 = 5,1 \times 10^{-2}$ y $K_2 = 1,8 \times 10^{-7}$. Las sales que forman son: $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{O}_3\text{PH})$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{PH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_3\text{PH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiH}(\text{O}_3\text{PH})$, $\text{Na}_2\text{H}_4(\text{O}_3\text{PH})_x\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}(\text{O}_3\text{PH})\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{PH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_4(\text{O}_3\text{PH})_3$, $\text{KH}(\text{O}_3\text{PH})$ y $\text{K}_2\text{O}_3\text{PH}$. La solubilidad de las sales del ácido fosforoso es parecida a la de las sales del ácido fosfórico. Sufren descomposición térmica produciendo PH_3 . Los fosfitos son altamente tóxicos y actúan sobre los centros nerviosos y las glándulas abdominales [4].

La elección de un reactivo en preferencia a otro se basa tanto en la reactividad como en el rendimiento, aparte de otros factores externos. Si se observa las siguientes reacciones:



habrían dos maneras de sintetizar el ácido hidroxialcanfosfónico; sin embargo, si lo que se busca es una ruta de síntesis con alto rendimiento es preferible utilizar la segunda reacción [5].

El ácido fosforoso reacciona con compuestos carbonílicos [5]:

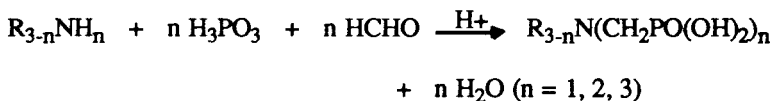


(X = halógeno, CH_3COO^-)

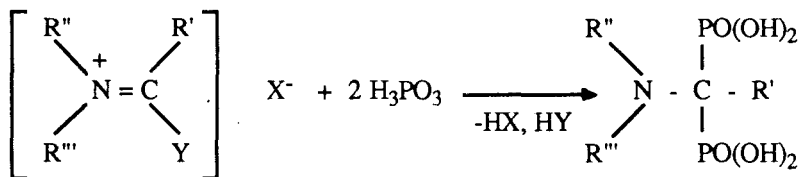
Pueden obtenerse otros ácidos similares al ácido hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) si se usa las siguientes combinaciones de reactivos:

- cloruros de ácido + H_3PO_3
- anhídridos de ácidos carboxílicos + H_3PO_3
- ácidos carboxílicos + agua + H_3PO_3
- ácido carboxílico + H_3PO_3 / P_2O_5 ó acetilfosfatos

El ácido fosforoso puede sufrir condensación de Mannich [5,7]:



Otros derivados aminofosfónicos pueden ser sintetizados a partir de haluros de iminio [5]:



(X = halógeno; Y = halógeno; R', R'', R''' = H, alquil, aril)

De la misma manera puede obtenerse una variedad de estos derivados del ácido fosforoso según las siguientes combinaciones de reactivos:

- nitrilo + PCl_3 + agente hidrolizante
- dihalogenuros de amidas de ácidos no sustituidas en el átomo de nitrógeno + H_3PO_3
- dihalogenuros de amidas de ácidos N,N- disustituidas + H_3PO_3
- hidrohalogenuros de amidas de ácidos + H_3PO_3
- amidas de ácidos + $\text{PCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_3$ y posterior hidrólisis

El ácido fosforoso recién obtenido es blanco. Con el tiempo va tornándose amarillento. Es delicuescente por lo que debe mantenerse guardado en recipiente bien cerrado y/o en un desecador.

La química del fósforo es una rama de la química inorgánica muy estudiada. La química de los compuestos orgánicos de fósforo es también ampliamente conocida, pero día a día proporciona la satisfacción del enlace de dos especialidades de esta ciencia: orgánica e inorgánica.

BIBLIOGRAFIA

1. Maier, L. (1971) **The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Topics in Current Chemistry**, No. 19, Springer Verlag, Berlin.
2. **Handbook of Physics and Chemistry** (1986) CRC Press.
3. Cotton, A., Wilkinson, G. (1986) **Química Inorgánica Avanzada**, Ed. Limusa, México.
4. Van Wazer, J. (1958) **Phosphorus and its Compounds**, Vol. I Chemistry, Interscience Publishers Inc., New York.
5. Maier, L., Kosolapoff, G. (1976) **Organic Phosphorus Compounds**, Vol. 7, J. Wiley & Sons, USA.
6. Voigt, D., Gallais, F. (1953) **Inorganic Syntheses**, Vol IV, MacGraw-Hill.
7. Gamboa, N. (1989) trabajo de tesis de Magister en Química, PUCP, en preparación.