



49
2ej^o

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE OXICLORURO DE FOSFORO
Y DOS DERIVADOS.

T E S I S
Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a
JOSE FELIPE DE JESUS SANCHEZ MOLINA



MEXICO, D. F.

1 9 9 1

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

1	INTRODUCCION.....	1
2	GENERALIDADES.....	3
2.1	Reseña histórica del fósforo.....	4
2.2	El fósforo en la naturaleza y el medio ambiente....	8
2.2.1	Toxicidad de compuestos de fósforo.....	13
2.3	Antecedentes.....	14
2.3.1	Estereoquímica básica.....	14
2.3.2	Estructura electrónica.....	15
2.4	Oxícloruro de fósforo.....	16
2.5	Toxicología.....	17
3	MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	18
3.1	Oxícloruro de fósforo.....	19
3.2	Materias primas.....	21
3.2.1	Pentacloruro de fósforo.....	21
3.2.2	Oxícloruro de fósforo.....	22
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	23
4.1	Reactivos y material.....	24
4.2	Síntesis de pentacloruro de fósforo.....	25
4.3	Síntesis de oxícloruro de fósforo.....	25
4.3.1	Cuerpo líquido soporte.....	25
4.3.2	Manufactura.....	26
4.4	Obtención de derivados.....	27
4.4.1	Síntesis de fosfato de fenilo.....	27
4.4.2	Síntesis de fosfato de p-cresilo.....	28

5	RESULTADOS Y DISCUSION.....	29
5.1	Pentacloruro de fósforo.....	30
5.2	Cuerpo líquido soporte.....	30
5.3	Manufactura.....	30
5.4	Síntesis de fosfato de fenilo.....	32
5.5	Síntesis de fosfato de p-cresilo.....	32
6	CONCLUSIONES.....	35
	Apéndice A Espectros de absorción infrarroja del fosfato de fenilo.....	37
	Apéndice B Espectros de absorción infrarroja del fosfato de p-cresilo.....	40
	BIBLIOGRAFIA.....	43

CAPITULO UNO

INTRODUCCION

Hay diferentes posibilidades de sintetizar el oxicloruro de fósforo tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial; el objetivo del presente trabajo es la obtención del compuesto, lo más sencilla posible en cuanto a reactivos.

Además de obtener el oxicloruro de fósforo, que es un reactivo muy utilizado en la manufactura de ésteres cíclicos y acíclicos, y agentes retardantes de fuego, se preparan dos derivados cuya función primordial es la de actuar como plastificantes.

Fué necesario sintetizar primero el oxicloruro de fósforo a nivel laboratorio, para utilizarlo como reactivo en la preparación a mayor escala (500 ml).

CAPITULO DOS

GENERALIDADES

2.1 RESUMEN HISTORICA DEL FOSFORO

El descubrimiento del fósforo generalmente es atribuido a Hennig Brand de Hamburgo, quien en 1669 lo obtuvo destilando orina. La sustancia obtenida por él brillaba en la oscuridad y de repente se inflamaba cuando era expuesta al aire. Posteriormente fué nombrado "fósforo", significando presencia de luz o luminosidad.

El descubrimiento del fósforo fué seguido por la caracterización de su producto de combustión, pentóxido de fósforo, y en 1694 Boyle preparó ácido fosfórico, disolviendo lo anterior en agua. Alrededor de 1770 el fósforo fué reconocido como un ingrediente esencial de dientes y huesos animales, y por 1779 el primer mineral conteniendo fósforo, Piromorfita, fué identificado por Gahn.

Durante la primera mitad del siglo XIX progresos significativos fueron realizados en la ciencia de la nutrición de plantas por Liebig y Lawes, y de inmediato los fosfatos lograron gran importancia como fertilizantes. El primer cerillo notable, conteniendo fósforo, se invento por Derosne en 1812, y en 1842 Lawes y Murray desarrollaron manufacturas de fertilizantes a partir de huesos y ácido sulfúrico. Para fines de siglo, fertilizantes y cerillos se convirtieron en el uso comercial más importante para compuestos de fósforo.

A pesar de que en la orina permanecía el único origen del elemento, después de cerca de cien años se descubrió, y ésta fué reemplazada por los huesos a finales del siglo XVIII. Los materiales anteriores resultaron ser inadecuados, sin embargo, afortunadamente pronto se hallaron depósitos de mineral sustancialmente de fosfatos. La producción comercial en serio de los compuestos de fósforo a partir de estos minerales comenzó en Europa alrededor de 1850, y en 1888 un nuevo desarrollo tomó lugar; cuando Readman inventó el método de horno eléctrico para la producción continua del elemento.

El primer compuesto orgánico con fósforo fué aislado a partir de grasa de sesos en 1811 por Vauquelin, y caracterizado como un lípido conteniendo fósforo por Gobley en 1850. En 1868 se encontró otro compuesto de fósforo naturalmente orgánico, nucleína, aislado por Miescher a partir de pus de células obtenidas de bandejas quirúrgicas. Esto representó un paso importante en la asociación de compuestos de fósforo con tejidos vivos.

La síntesis de laboratorio más avanzada de un compuesto orgánico de fósforo, fué reportada por Lassaigne en 1820, quien obtuvo fosfatos de alquilo en crudo por la reacción entre ácido fosfórico y alcoholes. Esto fué seguido por la síntesis de derivados de fosfina por Thenard en 1840, y para fines de siglo un abundante número de compuestos conteniendo fósforo y carbono se generaron. Los artículos más notables en este campo son los de Michaelis y Arbusov, quienes son considerados como los fundadores de la química de los organofosforo.

El desarrollo de la ciencia pura ha sido paralelo con el incremento en la diversidad y el volumen de la aplicación de compuestos de fósforo. Sus presentes campos de uso incluyen:

Alimentos de animales, materiales dentales, fertilizantes, retardantes de flama, aditivos de alimentos, pesticidas, tratamiento de metales, detergentes, refractarios, plásticos, pigmentos, mechas, cerillos, material eléctrico, aditivos de aceite, tratamiento de aguas, tecnología del vidrio, fósforo luminiscente.

Los avances más notables en el siglo XX en Biología y Bioquímica han sido relacionados con compuestos conteniendo carbono y fósforo. El compuesto universal de transferencia de energía, adenosin trifosfato (ATP) descubierto por primera vez en el músculo en 1929 por Fiske y Subarrow fué sintetizado veinte años después por Todd y sus colaboradores. Siguiendo la elucidación del proceso de glucólisis por Embden y Meyerhof en 1932 y el proceso de oxidación de la glucosa por Krebs en 1937. Por 1940 se estableció claramente que los ésteres de fosfato altamente polimerizados, conocidos como ácidos nucleicos, son los constituyentes normales de todas las células. Además es cierto que estos compuestos son el constituyente esencial de los cromosomas, continuamente reconocidos por su función en el proceso hereditario. La elucidación de la estructura molecular de los ácidos nucleicos (DNA) por Crick y Watson en 1953, probablemente representa el más grande logro en Biología en el siglo XX.

Ahora es aceptado que los compuestos de fósforo juegan un papel importante, vital en los procesos de la vida y son esenciales, no solamente para procesos hereditarios; sino también, por el aumento, desarrollo y protección de plantas y animales. Están presentes en: huesos y dientes, el suelo, la sangre y en todo organismo celular. Los procesos de transferencia de energía tales como: fotosíntesis, metabolismo, función nerviosa y acción muscular; todos involucran compuestos de fósforo.

2.2 EL FOSFORO EN LA NATURALEZA Y EL MEDIO AMBIENTE

El fósforo se halla en la naturaleza casi siempre en el estado oxidado como fosfato. El elemento es ampliamente distribuido en forma de rocas, en tierras, en el océano, en todas las células vivientes, en varios alimentos y en muchos materiales hechos por el hombre o artificiales. Tablas 2.1 y 2.2 .

Arriba de las tres cuartas partes de la producción mundial de rocas de fósforo, como fosfatos, es convertida en ácido ortofosfórico por el proceso de "mojado". Casi todo este es usado para hacer fertilizantes y menos del 5 % es utilizado para producir otros compuestos de fósforo. Muchos de estos últimos son hechos vía el elemento en sí, el cual es obtenido a partir de apatita por el método de horno eléctrico.

Una segunda fuente de fosfato es el guano, un depósito natural formado por el perecimiento de huesos y excreciones de aves que se alimentan con peces. El estiércol de aves fué empleado por los Cartagenianos (tan remotamente como 200 años A.C.) de acuerdo al aprovechamiento de las recolecciones producidas. Los depósitos de guano se encuentran en Chile, Perú, y en otras partes, pero cuenta con menos del 10 % de la producción mundial de fosfatos. Es utilizado casi exclusivamente como fertilizante.

Tabla 2.1

Concentraciones aproximadas de Fósforo en varios materiales

(%p de P)

Aire	nada	Fosforita	10.5-15.9
Agua potable	0.00003-0.00006	Fluoropatita	18.6
Agua de mar	0.0001-0.001	Rocas ígneas	0.07-0.13
Plantas	0.05-1.0	Suelos	0.02-0.50
Cuerpo humano	1.0	Arcilla roja	0.10-0.20
Plasma sanguíneo	0.01	Meteoritos	0.15-0.20
Dientes	18.0	Acero	0.02-0.05
Huesos	12.0	Hierro forjado	0.10-0.20
Tabaco	0.5	Concreto	0.01

Tabla 2.2

Contenido aproximado de fósforo en alimentos (%p de P)

Papas	0.06	Queso	0.52
Lechugas	0.03	Huevos	0.22
Manzanas	0.01	Leche	0.09
Naranjas	0.02	Carne de res	0.20
Pan blanco	0.10	Avena	0.40
Pescado	0.20	Café en polvo	0.38
Chocolate	0.23	Hígado	0.50
Mantequilla	0.02	Cacahuates	0.39
Macarrones	0.16	Queso procesado	0.80

Una tercera y muy inferior fuente de fósforo es escoria básica. Esta es el producto desgastado a partir de la operación de los altos hornos en los minerales de hierro con un significativo contenido de fósforo. La escoria básica contiene fosfato de teracalcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaO}$, y silicocarnotita, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, y son aplicados directamente como fertilizantes.

Los huesos son aún preferidos como fuente de fósforo en la manufactura de la mejor loza de China.

Las excreciones de humanos y animales contienen fosfatos. Se ha estimado que la cantidad de fósforo orinado diariamente por la gente es más del doble que el consumido en detergentes.

Los procesos de oreado y filtración (lixiviación) de millones de años condujo a la transferencia del fosfato a los ríos y océanos donde se han concentrado huesos y organismos marinos en capas de roca dura, las cuales se encuentran depositadas en el fondo del océano. Posteriores elevaciones y otros movimientos geológicos condujeron a esas acumulaciones a transformarse en depósitos de tierra seca.

La cantidad de fósforo disuelto (como fosfato) en los océanos del mundo ha sido estimado en aproximadamente 10^{12} toneladas, pero está presente en baja concentración (aproximadamente 0.1 mg/l) para hacer su extracción comercialmente factible.

Los ciclos natural y artificial que involucran en general al fósforo, pueden ser representados aproximadamente como en la figura 2.1 .

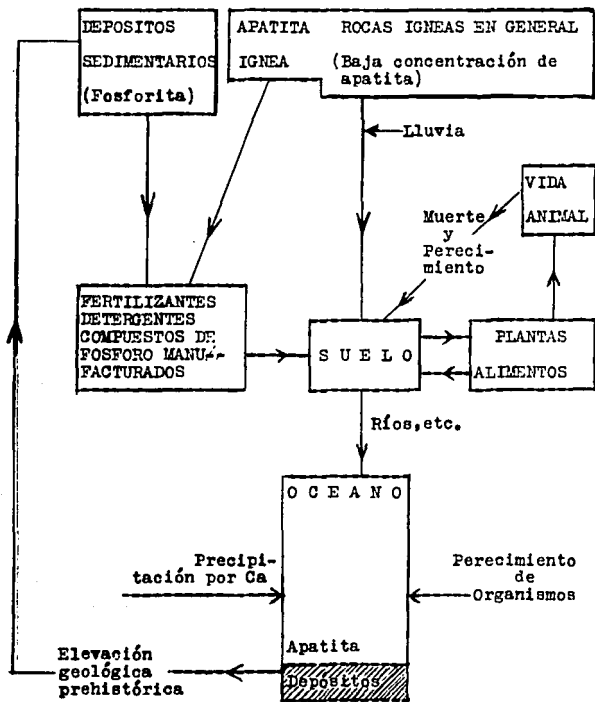


Figura 2.1 Ciclos natural y artificial del fósforo

El conocimiento de los procesos descritos en la figura 2.1 está lejano de ser completo. El ciclo natural íntegro ha sido reconocido en término de millones de años, si está incluido que el fósforo del océano regresa a la tierra. Este periodo se mantiene en contraste a los ciclos más pequeños de los otros elementos principales para la vida. Es improbable que el equilibrio global del ciclo del fósforo pueda ser alcanzado, y se ha considerado que hay daño, en general, en el fondo del océano. Durante el siglo pasado, ciertamente este daño se incrementó por el extenso uso de compuestos de fósforo en fertilizantes, detergentes y otros productos técnicos. La cantidad de fósforo alcanzada en los océanos, debido a las actividades del hombre, es ahora del mismo orden como aquel surgido del proceso natural, y los efectos completos de estos cambios tienen que ser todavía evaluados en el medio ambiente.

Un efecto ambiental, es la eutroficación en lagos: la presencia de altas concentraciones de fosfatos (mayores de 0.01 mg/l de P) fomentan indebidamente el crecimiento excesivo de algas. El severo agotamiento del oxígeno en el agua de lagunas resulta por la interferencia del proceso fotosintético, causada por la reducida penetración de luz solar, también como por el perecimiento de algas.

Los efluentes de las aguas residuales de las industrias pueden ser tratados con sales de aluminio y hierro, con el objeto de eliminar el fosfato como insoluble, $AlPO_4$, ó $FePO_4$.

2.2.1 TOXICIDAD DE COMPUESTOS DE FOSFORO

Los compuestos de fósforo presentan un muy amplio intervalo de toxicidad. Muchos fosfatos inorgánicos, basados en fósforo pentavalente; están entre los más seguros de todas las sustancias conocidas por el hombre. Son esenciales para la nutrición y son consumidos en alimentos y bebidas dulces, y son tomados en tónicos y medicinas. Las variedades empleadas en pastas dentales y detergentes, son completamente inofensivas.

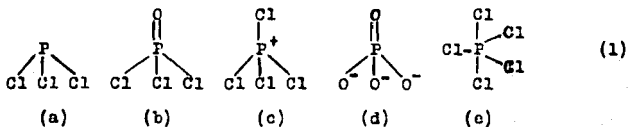
Los fosfatos inorgánicos y los ésteres organofosforados son ampliamente distribuidos en los tejidos vivos. Por otra parte, algunos compuestos organofosforados contenidos en ambientes químicos particulares, constituyen el más poderoso veneno conocido por el hombre, y pueden ser utilizados como gases nerviosos. Algunos otros compuestos organofosforados tienen grados variables de toxicidad, como algunos derivados inorgánicos. Los compuestos de fósforo trivalente son frecuentemente muy tóxicos en pequeñas concentraciones v.g. fosfina y sus derivados.

2.3 ANTECEDENTES

El fósforo puede ser formalmente trivalente o pentavalente, usando sólo tres, o los cinco electrones de la capa externa para formar pares de electrones compartidos con otros átomos. En la inmensa mayoría de sus compuestos, el elemento forma tres, cuatro o cinco enlaces covalentes con otros átomos, y entre éstos los que forman cuatro enlaces, son los más numerosos y más importantes técnicamente.

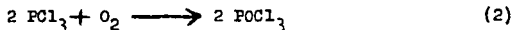
2.3.1 ESTEREOQUIMICA BASICA

La estructura piramidal del tricloruro de fósforo, PCl_3 , es típica de los compuestos de fósforo trivalente, mientras que el oxiclorigenato de fósforo, POCl_3 , los iones PCl_4^+ y PO_4^{3-} presentan estructura tetraédrica, junto con la estructura bipirámide trigonal de pentacloruro de fósforo, PCl_5 , arreglos espaciales típicos adoptados por compuestos de fósforo pentavalente (1a - 1e).



2.3.2 ESTRUCTURA ELECTRONICA

En compuestos de fósforo trivalente cada par de electrones $3p$ procede de cada uno de los átomos unidos covalentemente, los cuales junto con los electrones $3s^2$ compartidos conjuntan un octeto externo alrededor del átomo de fósforo. A pesar de que los electrones son indistinguibles, los compuestos de fósforo trivalente se caracterizan por su par libre no compartido, y generalmente confiere en ellos un alto grado de reactividad química. Frecuentemente tienen una gran tendencia a polimerizarse o a oxidarse transformándose a pentavalente (2).



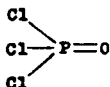
En los compuestos de fosforilo tales como POCl_3 el enlace covalente al átomo de oxígeno es a menudo considerado, formado por la donación del par de electrones libre del átomo de fósforo. Tal donación confiere propiedades semi-polar o parte iónica al enlace y puede representarse como $\text{P}^+ \text{—} \text{O}^-$, $\text{P} \text{—} \text{O}^+$ ó como $\text{P}=\text{O}$, el doble enlace completa la pentavalencia formal del átomo central de fósforo.

2.4 OXICLORURO DE FOSFORO

También se conoce como; Cloruro de fosforilo.

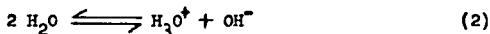
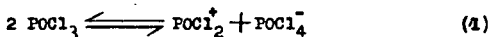
La fórmula empírica es; POCl_3 y la

fórmula estructural:



Es un líquido incoloro fumante, de olor picante y desagradable, con peso molecular de 153.5 g/mol, y punto de ebullición de 105.8 - 107°C.

Es un solvente aprótico, esta propiedad muestra una notable similitud a la del agua. La baja conductividad eléctrica de ambos solventes indica solo ligera disociación (1)(2). El extenso sistema de enlaces de hidrógeno característico del agua, por supuesto está ausente en el oxiclорuro de fósforo.



Es descompuesto por agua o alcohol. Se debe conservar en frascos protegidos de la humedad del medio ambiente.

2.5 TOXICOLOGIA

El oxiclорuro de fósforo es muy tóxico, se volatiliza rápidamente, sus vapores son extremadamente irritantes a los ojos, piel y membranas mucosas.

El contacto directo del líquido con la piel puede producir graves quemaduras.

La inhalación de los vapores de oxiclорuro de fósforo puede causar edema pulmonar.

La LD₅₀ oral, dosis letal aplicada oralmente a la cual ocurre el cincuenta por ciento de mortalidad, es de 380 mg/Kg en ratas.

La LC₅₀ inhalación, concentración letal a la cual se presenta el cincuenta por ciento de mortalidad por inhalación en ratas es de 48 ppm/4h, y para conejillos de indias es de 53 ppm/4h.

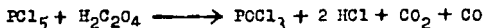
CAPITULO TRES

METODOS DE SINTESIS

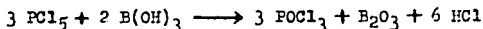
3.1 METODOS DE SINTESIS PARA OXICLORURO DE FOSFORO

El PCl_3 es susceptible a oxidarse, y la reacción directa con O_2 es un método importante para la preparación comercial de POCl_3 . Pero en el laboratorio, el oxiclорuro de fósforo es más rápidamente obtenido por la acción de PCl_5 con un agente oxidante, entre los que se encuentran los siguientes:

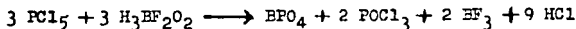
Al tratar el pentacloruro con ácido oxálico anhidro.



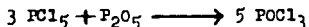
Mediante la reacción de pentacloruro de fósforo con ácido bórico cristalizado.



El tratamiento de ácido dihidroxi difluoruro bórico, $\text{H}_3\text{BF}_2\text{O}_2$, con pentacloruro de fósforo.

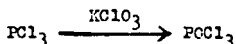
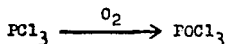


Mediante la reacción de pentacloruro de fósforo con pentóxido de fósforo.



Dentro de los métodos industriales utilizados para la preparación de oxiclорuro de fósforo se mencionan algunos a continuación:

La oxidación directa de tricloruro de fósforo con aire¹ o con clorato de potasio^{2,3}.



También puede obtenerse pasando una corriente de cloro seco sobre una mezcla de carbono y metafosfato bien pulverizado y calentando a alta temperatura⁴. Mediante la oxidación de tricloruro de fósforo en presencia de un catalizador orgánico, a presión elevada, en un intervalo de temperatura de 100 a 200 °C⁶. La reacción de ácido fosforoso, con tricloruro de fósforo y cloro⁷.

Además, se puede obtener mediante la reacción de fósforo rojo y cloro, con pentacloruro de fósforo y oxiclорuro de fósforo⁸, o por medio de la combustión de una mezcla gaseosa de tricloruro de fósforo y oxígeno⁹.

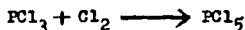
3.2 MATERIAS PRIMAS

La síntesis contemplada para la obtención del oxiclорuro de fósforo es una manufactura U.S.¹⁰, en la cual se utiliza un cuerpo líquido de oxiclорuro de fósforo como soporte, a través del cual se hace pasar tricloruro de fósforo y oxígeno para obtener el producto deseado: Para utilizar esta vía de síntesis es necesario tener previamente oxiclорuro de fósforo, del cual carecía el laboratorio, por lo que fué necesario sintetizarlo, lo cual se realizó mediante la reacción entre pentóxido de fósforo y pentaclорuro de fósforo, siendo este último compuesto igualmente sintetizado.

3.2.1 PENTACLORURO DE FOSFORO

Existen principalmente dos rutas de síntesis:

- a) La reacción de tricloruro de fósforo en atmósfera de cloro^{11,12,13,14}.



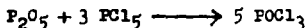
- b) Mediante la reacción de fósforo en atmósfera de cloro¹⁵.



Siendo la primera reacción la de mayor uso y menor riesgo a nivel laboratorio.

3.2.2 OXICLORURO DE FOSFORO

De los varios posibles métodos para la preparación de oxicloruro de fósforo, se presenta el procedimiento más simple y el producto formado es el más puro a partir de la digestión de pentóxido de fósforo y pentacloruro de fósforo^{16,17,18,19}.



El oxiclорuro de fósforo obtenido de esta manera, es utilizado como cuerpo líquido soporte; para poder finalmente producirlo de acuerdo a la manufactura mencionada²⁰.

CAPITULO CUATRO

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y MATERIAL

REACTIVOS

Cloro grado industrial

Oxígeno grado industrial

Fenol químicamente puro (Q.P.)

Benceno " " "

p-Cresol " " "

Tricloruro de fósforo reactivo analítico (R.A.)

Pentóxido de fósforo químicamente puro (Q.P.)

MATERIAL

Espectrofotómetro I.R. Perkin - Elmer 1320

Espectrofotómetro I.R. Py Unicam SP3 - 200

Aparato para punto de fusión Fisher - Johns

4.2 SINTESIS DE PENTACLORURO DE FOSFORO

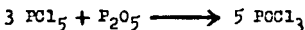


Se hacen pasar aproximadamente 50g (0.7042 mol) de cloro seco en 62 ml (0.7079 mol) de tricloruro de fósforo, en un matraz redondo de dos bocas con capacidad de 250 ml, previamente colocado en baño de hielo-agua, con equipo de reflujo y tubo secador; bajo sistema de agitación magnético. Obteniendo se un producto blanco cristalino. Rendimiento ver 5.1 .

4.3 SINTESIS DE OXICLORURO DE FOSFORO

Debido a que se utilizan dos rutas, nombraremos a la primera cuerpo líquido soporte (materia prima), y a la segunda manufactura (producto final).

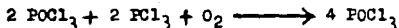
4.3.1 CUERPO LIQUIDO SOPORTE



Se hacen reaccionar 140.2 g (0.6724 mol) de pentacloruro de fósforo, con 32 g (0.2254 mol) de pentóxido de fósforo, colocados en un matraz redondo de 250 ml de capacidad, conectado con equipo para reflujo y tubo secador, y se mezclan con agitación magnética, calentando en baño de nujol hasta que la masa sea completamente líquida.

Una vez terminada la reacción, se enfría a temperatura ambiente; se obtiene un líquido claro (incoloro). Ver rendimiento en 5.2 .

4.3.2 MANUFACTURA



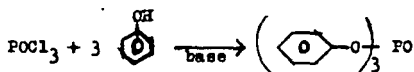
El oxiclорuro de fósforo obtenido por el método anterior, es utilizado como cuerpo líquido soporte, con el cual se realizan fundamentalmente cuatro experimentos. En los cuales se utiliza un 60 y un 40 % en volumen de oxiclорuro de fósforo y tricloruro de fósforo respectivamente, haciendo pasar oxígeno, manteniendo la reacción a diferentes temperaturas: 40, 50, 60, y 70 °C respectivamente durante una hora, lográndose un rendimiento de 99.52 - 99.99 %. Ver tabla 5.1 .

Ya una vez determinadas las condiciones adecuadas, se adicionan 200 ml (2.284 mol) de tricloruro de fósforo en un matraz bola de tres bocas, con capacidad para 1000 ml y con equipo de reflujo y tubo secador, conteniendo 300 ml (3.322 mol) de oxiclорuro de fósforo. Se calienta en baño de nujol y se pasa una corriente de oxígeno en el seno de la reacción, manteniendo la agitación constante por medio de equipo magnético, consiguiendo finalmente un rendimiento del 100 % y un punto de ebullición de 106 - 107 °C.

4.4 OBTENCION DE DERIVADOS 21,22,23

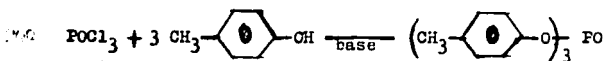
Ya obtenido el oxiclورو de fósforo, por medio de la manufactura, se procede a la elaboración de dos derivados. Esto con el objeto de verificar la aplicación del POCl_3 . A sintetizarse fosfato de fenilo y fosfato de toliilo o p-cresilo.

4.4.1 SINTESIS DE FOSFATO DE FENILO



Calentar, 20 ml (0.221 mol) de oxiclورو de fósforo más 70 g (0.745 mol) de fenol y 54 ml (0.221 mol) de piridina; en un matraz bola de 250 ml de capacidad, equipado con sistema de reflujo y tubo secador, con agitación magnética, y colocado en un baño de arena durante dos horas. Posteriormente extraer con benceno, lavar con disolución de carbonato de sodio, separar fase orgánica, evaporar el disolvente y recrystalizar de etanol. Ver rendimiento en 5.4.

4.4.2 SINTESIS DE FOSFATO DE p-CRESILO



Agregar 80 g (0.741 mol) de p-cresol en 20 ml (0.221 mol) de oxiclورو de fósforo contenidos en un matraz redondo con capacidad de 250 ml, colocado en baño de arena y con equipo para reflujo con tubo secador y con agitación magnética. Además se adicionan 54 ml (0.221 mol) de piridina, se calienta durante dos horas, se enfría a temperatura ambiente, después se extrae el producto con benceno, se lava con disolución de carbonato de sodio, se extrae la fase orgánica, se evapora el disolvente y se recristaliza de etanol. Rendimiento ver 5.5.

CAPITULO CINCO

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 FENTAFLORURO DE FOSFORO

Rendimiento %		Punto de fusión °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
98.9 - 99.6	100	sublima	sublima
		99 - 100	~ 100

La reacción es espontánea y muy exotérmica. Lo que indica que se trata de una reacción de cinética lábil.

5.2 OBTENCION DE OXICLORURO DE FOSFORO COMO MATERIA PRIMA " CUERPO LIQUIDO SOPORTE "

Rendimiento %		Punto de ebullición °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
99 - 100	100	105 - 107	105 - 107

Al parecer, la cinética de esta reacción, está relacionada proporcionalmente con la temperatura, puesto que conforme se alcanza la temperatura de reflujo, se va observando la formación del producto.

5.3 SINTESIS DE OXICLORURO DE FOSFORO " MANUFACTURA "

Con el oxiclорuro de fósforo conseguido en la síntesis anterior, se procede a la realización de los experimentos para

determinar las condiciones de obtención a nivel industrial, arrojando tales experimentos los resultados enlistados en la siguiente tabla:

Tabla 5.1 OBTENCIÓN DE POCl_3

Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (Hrs)	Pureza	Rendimiento Experimental (%)
40	1	99.52	99.57
50	1	99.84	99.86
60	1	99.99	99.99
70	1	99.96	99.96
60	2	100.00	100.00

De los cuatro experimentos realizados durante una hora a diferentes temperaturas, se puede observar en la tabla que la temperatura de 60°C es la más adecuada.

Debido a los resultados considerados anteriormente, se realizó un quinto experimento, el cual consistió en llevar nuevamente la reacción a una temperatura de 60°C ; pero ahora se mantuvo el calentamiento por un periodo de dos horas, después de las cuales se logró alcanzar un rendimiento del 100 %.

5.4 SINTESIS DE FOSFATO DE FENILO

Rendimiento %		Punto de fusión °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
90	100	48 - 50	49 - 51

El rendimiento de la reacción, se ve mejorado; por la acción de la base, que además de actuar como reactivo, cataliza la reacción. El espectro de I.R. se incluye en el apéndice A. Este coincide con el espectro reportado por Sadtler²⁴, presenta las bandas características. Ver tabla 5.2.

5.5 SINTESIS DE FOSFATO DE p-CRESILO

Rendimiento %		Punto de fusión °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
75 - 90	100	75 - 77	76 - 78

El rendimiento de la reacción, se ve afectado como en el caso anterior; pero además en ambos casos, los lavados con carbonato de sodio ayudan a una mejor extracción del producto. El espectro de I.R. se anexa en el apéndice B. Se compara con el correspondiente reportado por Sadtler²⁵, ver bandas características en la tabla 5.3.

5.4 SINTESIS DE FOSFATO DE FENILO

Rendimiento %		Punto de fusión °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
90	100	48 - 50	49 - 51

El rendimiento de la reacción, se ve mejorado; por la acción de la base, que además de actuar como reactivo, cataliza la reacción. El espectro de I.R. se incluye en el apéndice A. Este coincide con el espectro reportado por Sadtler²⁴, presenta las bandas características. Ver tabla 5.2.

5.5 SINTESIS DE FOSFATO DE p-CRESILO

Rendimiento %		Punto de fusión °C	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
99	100	75 - 77	76 - 78

El rendimiento de la reacción, se ve afectado como en el caso anterior; pero además en ambos casos, los lavados con carbonato de sodio ayudan a una mejor extracción del producto. El espectro de I.R. se anexa en el apéndice B. Se compara con el correspondiente reportado por Sadtler²⁵, ver bandas características en la tabla 5.3.

Tabla 5.2 Señales de I.R. del
fosfato de fenilo

Región (cm ⁻¹)	Vibraciones de:	Grupo
3020	estiramiento	=CH-
1600	estiramiento	C=C conjugado
1500	estiramiento	C=C Ar. (núcleo fenilo)
1300	estiramiento	=C-O
1190	estiramiento	P=O
1170	estiramiento	=C-O
1110	estiramiento	P-O-C
980	flexión	P-C-C
830	estiramiento	P-O(C)
720	flexión	} monosus-- titución
700	flexión	

Tabla 5.3 Señales de I.R. de
fosfato de p-cresilo

Región (cm ⁻¹)	Vibraciones de:	Grupo
3020	estiramiento	=CH-
2900	estiramiento	-CH ₃
1600	estiramiento	C=C conjugado
1500	estiramiento	C=C Ar. (núcleo fenilo)
1440 - 1360	flexión	-CH ₃
1250	estiramiento	=C-O
1180	estiramiento	P=O
1150	estiramiento	=C-O
1100	estiramiento	P-O-C
960	flexión	P-O-C
810	flexión	=C-H disustitución (para)

CAPITULO SEIS

CONCLUSIONES

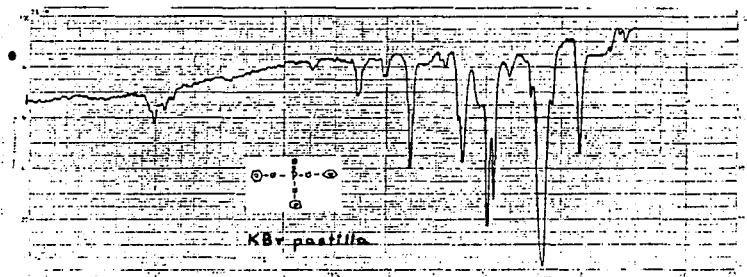
6.1 CONCLUSIONES

- 1) Se logró la obtención del oxiclورو de fósforo con rendimiento y pureza del 100 %, tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial, en este último con la preparación de 500 ml.
- 2) La elaboración de los derivados, verifica la utilidad del oxiclورو de fósforo en la preparación de ésteres.
- 3) La manipulación de los reactivos es sencilla, procediendo claro está, con las precauciones de seguridad debidas.

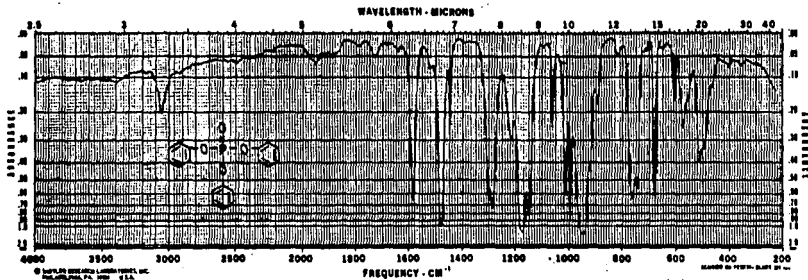
A P E N D I C E A

Espectros de absorción infrarroja del fosfato de fenilo

Espectro de absorción infrarroja de fosfato de fenilo



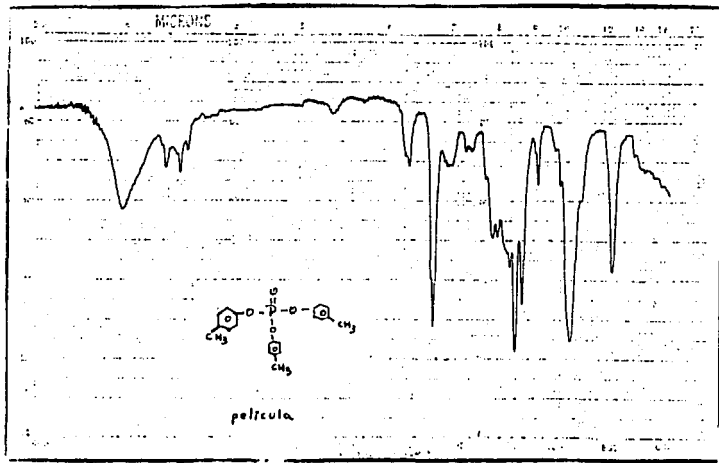
TRIPHENYL PHOSPHATE



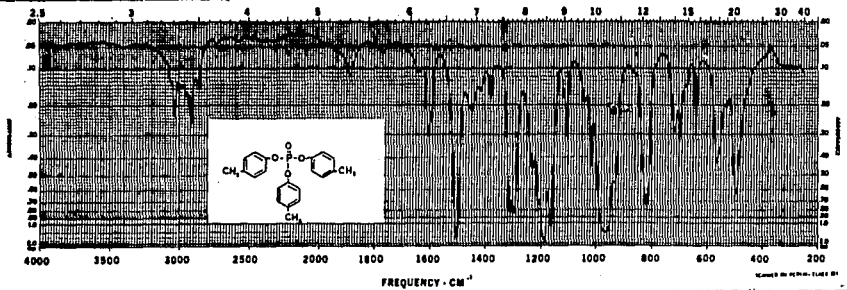
CELDA CAPILAR : FUSION

A P E D I C E B

Espectros de absorción infrarroja del fosfato de p-cresilo



p-TOLYL PHOSPHATE



CELDA CAPILAR : FUSION

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

1. Michaelis, A. J. Chem., 247, 280 (1870)
2. Dervin, E. Compt. Rend., 97, 576 (1883)
3. Ullman, F. Ber., 34, 2162 (1901)
4. Erdmann, G. Zeit. Angew Chem., 89 (1903)
5. Ger. Patent 1,118,170 : C.A. 56; P 69041
6. Brit. Patent 1,274,049 : C.A. 77; 50905j
7. Jpn. Kokai 76 98,698 : C.A. 85; 179803u
8. Jpn. Kokai 76 98,697 : C.A. 85; 194887t
9. Jpn. 68 25,140 : C.A. 70; 116750u
10. U.S. Patent 3,052,520
11. Blücher, H. Química industrial. Ed. Tecnos s.a.
Madrid, España (1958)
12. Berger, E. Compt. Rend., 146, 400 (1908)
13. Maxson, R.N. Inorg. Synts., 1, 99 (1939)

14. John, W.G. Progrs. Inorg. Chem., 2, 33 (1960)
15. *ibid*, p. 34
16. *Op. Cit.* 12
17. Johnson, C.R. and Nunn, L.G. Jr. J.A.C.S., 63, 141 (1941)
18. Booth, H.S. et.al. Inorg. Synts., 2, 151 (1946)
19. Brauer, G. Química inorgánica preparativa. Ed. Reverte s.a. México (1958)
20. *Op. Cit.* 10
21. U.S. Patent 2,805,240 : S.A. 52; 2066d
22. Brit. Patent 890,642 : C.A. 57; 7174a
23. *Op. Cit.* 21 y 22
24. Sadtler Standard Spectra Infrared Spectrograms
19, 18528
25. *ibid*, 1, 150