

IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DO GRUPO V A PELA

ANÁLISE DE TOQUE:

I. IDENTIFICAÇÃO DE FOSFINAS TERCIÁRIAS

* Joaquim T. de Souza Campos

** Déa M. Lutz

* Instituto de Química da UNESP, Araraquara

** Iniciação Científica

RESUMO

Estuda-se a possibilidade de empregar iodo, anidrido maleico e dissulfeto de carbono como reagentes gerais para a identificação de fosfinas terciárias isoladas e em presença dos respectivos óxidos e sulfetos.

Conclui-se que o iodo não serve como reagente para a identificação de fosfinas, que o anidrido maleico é muito adequado para esta finalidade pois reage com fosfinas alifáticas e aromáticas e que o dissulfeto de carbono é adequado para diferenciar as fosfinas alifáticas das aromáticas.

Estudam-se algumas interferências das reações e determinam-se os limites de identificação para as fosfinas e em presença dos respectivos óxidos.

ABSTRACT

We described here the possibility of use of I, maleic anhydride and CS₂ as general reagents for the identification of pure tertiary phosphines and in presence of their oxides

and sulfides.

We verified that I is not adequate as a reagent for the phosphine's identification, that maleic anhydride is very adequate for the identification of aliphatic and aromatic phosphines and that CS₂ is adequate for the differentiation between aliphatic and aromatic phosphines.

Some interferences are described and we determined the limit of identification for the isolated phosphines and when in presence of their oxides.

INTRODUÇÃO

A identificação de fosfinas orgânicas é de grande interesse especialmente em presença dos respectivos óxidos e sulfetos em virtude do principal método de preparação dos óxidos e sulfetos de fosfinas ser respectivamente por oxidação da fosfina correspondente e por reação desta com enxofre elementar.

Na obra clássica de F. Feigl (1) sobre a análise de toque orgânica existe um único teste para a identificação de uma fosfina orgânica.

Trata-se de um teste proposto por F. Feigl e colaboradores (2,3) que permite identificar 2,5 µg de trifenilfosfina e que se baseia na reação desta substância com vapores de iodo, com o que se obtém uma mancha marron que os autores atribuem à formação de um poliiodeto de fórmula $(C_6H_5)_3PI_2 \cdot (I_2)_x$.

Eles verificaram ainda que as correspondentes arsina, estibina e bismutina também apresentam o mesmo teste e que os limites de identificação são respectivamente de 2,5, 5 e 5 µg. Por outro lado, estes pesquisadores não fazem a menor referência ao comportamento do vapor de iodo em relação aos respectivos óxidos e sulfetos.

Procurando outros compostos que forneçam produtos coloridos com fosfinas terciárias encontramos duas outras substâncias que nos pareceram promissoras como reagentes para a identificação de fosfinas terciárias.

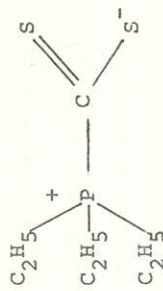
Um deles é o anidrido maleico e o outro é o dissulfeto de carbono.

Em 1939 A. Schonberg e A. F. A. Ismail (4,5) usaram a trifenilfosfina como reagente para a identificação do anidrido maleico e de substâncias semelhantes.

Esta reação produz uma cor vermelha que se deve à adição de fosfina à dupla ligação da carbonila com a formação de uma betaina.

Em 1861 A. W. Hofmann (6) ao estudar as reações da trimetil e trietilfosfina, verificou que estas duas substâncias reagem com o dissulfeto de carbono, formando um composto de cor vermelho-rubi, para o qual estabeleceu a fórmula R_3PCS_2 e usou a formação desta substância vermelha como um teste para a detecção destas fosfinas.

Um século depois, T. N. Margulis e D. H. Templeton (7), usando a técnica de difração de raios-X, determinaram a estrutura cristalina do composto $(C_2H_5)_3PCS_2$, demonstrando que se trata de um íon anfótero (zwitterion) de um derivado do ditioformiato de fosfônio quartenário de fórmula



A intensa cor vermelha deste composto relaciona-se à ressonância originada pela delocalização dos elétrons π nas ligações carbono-enxofre.

O trabalho de diversos pesquisadores demonstrou que inúmeras fosfinas triarilíficas se comportam da mesma maneira,

fornecendo compostos vermelhos com o dissulfeto de carbono (8).

Em 1882 A. Michaelis e L. Gleichmann (9) verificaram que a trifenilfosfina não reage com o CS₂, observação essa que diversos pesquisadores estenderam posteriormente para outras fosfinas triarômicas (8).

Dentre as fosfinas alifáticas - aromáticas temos que as que possuem somente um radical alifático não reagem com o dissulfeto de carbono, enquanto que aquelas que possuem dois radicais alifáticos reagem, fornecendo compostos vermelhos (8).

Portanto, resolvemos estudar as possibilidades de usar vapor de iodo, dissulfeto de carbono e anidrido maleico como reagentes para a identificação geral de fosfinas orgânicas isoladas e em presença dos respectivos óxidos e sulfetos, bem como o comportamento destes mesmos reagentes em relação a alguns outros derivados orgânicos de fósforo, arsênio, antimônio e bismuto, empregando os métodos da análise de toque.

PARTE EXPERIMENTAL

Estudou-se o comportamento de 3 fosfinas, 6 óxidos de fosfina, 2 sulfetos de fosfina, 1 fosforamida, 1 fosfato, 1 arsina, 1 arsinóxido, 1 estibina, 1 estibinóxido e 1 bismutina em relação aos reagentes I₂ (Merck), CS₂ (Carlo Erba), anidrido maleico (Baker) usando os procedimentos descritos abaixo.

Procedimentos

a) Teste com vapor de iodo.

Usa-se a técnica descrita por F. Feigl e colaboradores (1, 2, 3) ou então se suspende o papel de filtro dentro de um frasco esmerilhado contendo cristais de iodo no seu fundo.

b) Teste com dissulfeto de carbono

Em um micro-tubo de ensaio coloca-se uma gota da solução benzênica da amostra e adiciona-se uma gota de dissulfeto de carbono p.a., obtém-se uma cor vermelha ou amarela conforme a quantidade de fosfina di ou triarilfática.

c) Teste com anidrido maleico

Procede-se igualmente como descrito acima usando como reagente uma solução benzênica saturada de anidrido maleico. Em presença de uma fosfina orgânica, obtém-se uma cor vermelha ou amarela dependendo da concentração da fosfina. Por aquecimento do micro-tubo em banho-maria há um reforço da coloração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão reunidos o comportamento do vapor de iodo, dissulfeto de carbono e anidrido maleico (AM) em relação às fosfinas, seus óxidos e sulfetos, bem como com os triaril derivados da arsina, arsinóxido, estibina, estibinóxido e bismutina, na concentração de 500 µg.

A partir dos dados da Tabela 1, verifica-se que:

TABELA 1

Relação dos compostos organometálicos do grupo V A estudados com os reagentes ao lado

Compostos organometálicos do grupo V A testados com os reagentes ao lado	I ₂	CS ₂	A M
Tributilfosfina	+	+	+
Trifenilfosfina	+	-	+
Tri- <u>p</u> -tolilfosfina	+	-	+
Tributilfosfinóxido	+	-	-
Trioctilfosfinóxido	+	-	-
Trifenilfosfinóxido	+	-	-
Tri- <u>p</u> -tolilfosfinóxido	+	-	-
Tri- <u>m</u> -nitrofenilfosfinóxido	+	-	-
Tribenzilfosfinóxido	+	-	-
Sulfeto de tributilfosfina	+	-	-
Sulfeto de trifenilfosfina	+	-	-
Hexametilfosforamida	+	-	-
Fosfato de Tri- <u>n</u> -butila	+	-	-
Trifenilarsina	+	-	-
Trifenilarsinóxido	+	-	-
Trifenilestibina	+	-	-
Trifenilestibinóxido	+	-	-
Trifenilbismutina	+	-	-

a) Todas as substâncias ensaiadas reagem com vapor de iodo produzindo uma mancha marrom e consequentemente apresentam o teste proposto por F. Feigl e colaboradores (1,2,3) para a identificação da trifenilfosfina e que portanto este teste não serve para a identificação desta fosfina ou de outras fosfinas orgânicas.

Este resultado não é surpreendente se recordarmos que, desde que G. Brante (10) introduziu em 1949 o uso de vapor de iodo como revelador em cromatografia, foram publicados inúmeros trabalhos sobre o seu emprego, demonstrando a grande versatilidade deste reagente a tal ponto que J.M. Bobbitt (11) afirma que "o iodo quer como pulverização quer como vapor é um reagente universal excepcionalmente bom e tem sido muito usado" na identificação dos compostos orgânicos.

b) Das substâncias ensaiadas somente a fosfina alifática reage com o dissulfeto de carbono produzindo uma solução vermelha ou amarela.

Verificou-se também que as fosfinas aromáticas, óxidos e sulfetos de fosfinas não interferem com o teste nestas condições, o que mostra que se pode aplicar o teste da A. W. Hofmann (6) para a identificação de fosfinas di e trialifáticas em presença de fosfinas aromáticas, óxidos e sulfetos de fosfinas usando-se os métodos da análise de toque.

c) Das substâncias ensaiadas somente as fosfinas alifáticas e aromáticas é que reagem com o anidrido maleico fornecendo soluções vermelhas ou amarelas.

Também se verificou que os óxidos e sulfetos não interferem com o teste nestas condições, o que mostra que o teste proposto por A. Schönberg e A. F. A. Ismail^(4,5) para a identificação do anidrido maleico permite a identificação geral de fosfinas em presença de óxidos e sulfetos de fosfinas.

INTERFERÊNCIAS

a) Oxidantes orgânicos ou inorgânicos pois estes oxidam facilmente a fosfina ao respectivo fosfinóxido que não reage com o CS₂ ou com anidrido maleico (Tabela 1).

Para as fosfinas alifáticas sabe-se há muito tempo⁽⁶⁾ que o próprio ar as oxida aos respectivos fosfinóxidos de modo que uma solução de 500 µg. da tributílfosfina, depois de alguns dias, mesmo em frasco tampado, passa a dar teste muito fraco ou mesmo negativo.

b) Ácidos, pois estes protonam a fosfina fornecendo o respectivo sal de fosfônio quaternário que não reage com o anidrido maleico nem com dissulfeto de carbono.

c) É muito provável que existam compostos orgânicos não fosforados que reajam com o dissulfeto de carbono e com o anidrido maleico produzindo cores vermelhas ou amarelas.

De modo que se deve aplicar os testes aqui descritos somente a compostos orgânicos que tenham dado reação positiva para fósforo orgânico segundo o método de F. Feigl⁽¹²⁾.

LIMITES DE IDENTIFICAÇÃO

Na Tabela 2 estão reunidos os valores dos limites de

identificação para fosfinas isoladas usando-se dissulfeto de carbono e anidrido maleico como reagentes.

TABELA 2

Limites de identificação de fosfinas em µg

Fosfinas	Reagentes
	CS ₂ AM
Tributílfosfina	100 5
Trifenílfosfina	(-) 5
Tri-p-tolilfosfina	(-) 5

Na Tabela 3 encontram-se os valores dos limites de identificação para as fosfinas em presença dos respectivos óxidos usando CS₂ como reagente para fosfinas alifáticas e anidrido maleico para as fosfinas em geral.

TABELA 3

Limites de identificação de fosfinas em presença do respectivo óxido em µg

Radicais orgânicos	CS ₂	Fosfinas Fosfinóxidos	Fosfinas Fosfinóxidos
Tributil	100	1000	5 100
Trifenil	(-)	(-)	5 500
Tri-p-tolil	(-)	(-)	5 50

Estamos presentemente determinando os limites de

identificação das fosfinas em presença dos respectivos sulfetos bem como os valores para fosfinas alifáticas em presença de aro máticas.

Estamos também ensaiando outros testes gerais para fosfinas bem como novos testes para outros derivados organometálicos do grupo V A.

BIBLIOGRAFIA

01. F. Feigl "Spot Tests in Organic Analysis", 7ª Ed., Elsevier, Amsterdam, 1966, pg. 307-8
02. F. Feigl, D. Goldstein e D. Hagenauer - Castro, Fresenius Z. Anal. Chem. 178, 419 (1961).
03. F. Feigl e D. Goldstein, Mikrochim. Acta 1966 (1/2), 1.
04. A. Schönberg e A.F.A. Ismail, Nature (Londres), 910(1939)
05. Idem, J. Chem. Soc. 1940, 1374
06. A.W. Hofmann, Ann. Supl. 1, 1 (1861)
07. T.N. Margulis e D. H. Templeton, J. Amer. Chem. Soc. 83 (4), 995, (1961).
08. G. Kosolapoff "Organophosphorus Compounds" John Wiley and Sons, New York (1950)
09. A. Michaelis e L. Gleichmann, Ber. 15, 801 (1882)
10. G. Brante, Nature (Londres) 163, 651 (1949)
11. J.M. Bobbit "Thin - Layer Chromatography", Reinhold, New York, (1963) pg. 85 .
12. Idem 01 pg. 96-98.