

**UMA ROTA ALTERNATIVA PARA A SÍNTESE DE PPh<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SEGUNDO APPEL;  
PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE PPh<sub>2</sub>H (Ph = FENILA)**
**Gelson Manzoni de Oliveira**

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Campus, Camobi, 97105-900 Santa Maria - RS

Recebido em 3/1/00; aceito em 7/6/00

AN ALTERNATIVE WAY TO THE APPEL'S SYNTHESIS OF PPh<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; PREPARATION AND PURIFICATION OF PPh<sub>2</sub>H (Ph = PHENYL). The unexpected low yield in the Appel's synthesis of PPh<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> can be attributed to the presence of phenyllithium and its interfering reactions. The method was carried out with hydrolysis of the products formed by the reaction of PPh<sub>3</sub> with metallic lithium, phenyllithium and lithiumdiphenylphosphide. PPh<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> was obtained by subsequent reaction of the resulting diphenylphosphin with elemental lithium and ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

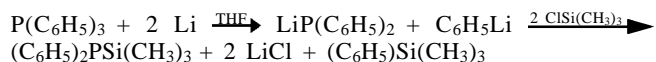
Keywords: organosilylphosphines; lithiumdiphenylphosphide; diphenylphosphide anion.

**INTRODUÇÃO**

A ligação fósforo-carbono, no importante material de partida trifenílfosfina, pode ser facilmente quebrada por lítio metálico em THF, à temperatura ambiente, levando à formação de [Ph<sub>2</sub>P]Li<sup>+</sup> (Ph = fenila) e fenillítio. Este método pode ser considerado de uso geral para obtenção do ânion difenílfosfeto (Li-“counterion”), embora outras reações sejam também utilizadas para este propósito. Como exemplos podem ser citadas a reação de sódio metálico<sup>1</sup> com PPh<sub>2</sub>Cl e a reação de PPh<sub>2</sub>H com *n*-butillítio<sup>2</sup>.

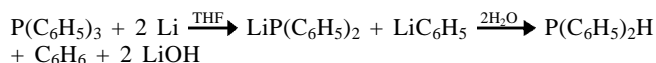
Organilsililfosfinas, por sua semelhança química com fosfetos alcalinos do tipo RR'PM (R = fenila; R' = fenila, alquila; M = metal alcalino), desempenham um papel importante na química inorgânica sintética. Segundo Appel e Geisler<sup>3</sup>, a síntese destas fosfinas orgânicas pode ser realizada de maneira relativamente simples, a partir de diarilfosfinas, por clivagem da ligação P-Ph com lítio metálico [R<sub>2</sub>R'P + 2 Li → RR'PLi + RLi (R = Fenila; R' = H, alquila, fenila para Ph<sub>2</sub>PLi)] e adição posterior de clorotrimetilsilano.

Desta forma, e assim como outros métodos citados na literatura<sup>4,5</sup> para a síntese de PPh<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (Me = metila), aquele proposto por Appel e Geisler (Eintopfreaktion) baseia-se na reação de trifenílfosfina com lítio metálico para a formação do ânion difenílfosfeto, conforme a sequência de equações abaixo.

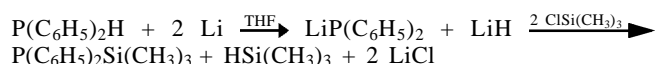


Ao final, após filtração do cloreto de lítio e extração do solvente a vácuo, o produto é purificado por destilação fracionada em alto-vácuo (0,4 Torr) sobre uma coluna de Vigreux.

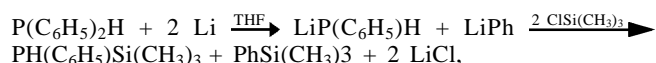
Experimentalmente, no entanto, verifica-se que a reação apresenta um rendimento excessivamente baixo, da ordem de 4%, o que pode ser atribuído à presença, no meio reacional, do reativo carbanion fenillítio, formado na primeira etapa da reação. Como alternativa, procedemos à hidrólise dos produtos formados na primeira etapa da síntese de Appel (LiPPh<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li), objetivando a eliminação de fenillítio (e de suas reações interferentes) do meio.



O produto final desejado, PPh<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, foi preparado a partir da reação de PPh<sub>2</sub>H com lítio metálico e clorotrimetilsilano, conforme o esquema abaixo:



Interessante é o fato de que, segundo Appel<sup>3</sup>, a reação de difenílfosfina com lítio metálico deveria ocorrer de acordo com o mesmo mecanismo geral proposto para as demais reações consideradas, ou seja



portanto, mediante quebra da ligação P-Ph, o que levaria também à formação do carbanion fenillítio.

Sabe-se, no entanto, que a reação<sup>6,7</sup> de lítio metálico com difenílfosfina produz a clivagem da ligação P-H, formando-se difenílfosfeto de lítio, LiPPh<sub>2</sub>, e LiH. A reação de PPh<sub>2</sub>H com Na ou K ocorre mediante liberação de hidrogênio<sup>6</sup>.

**PARTE EXPERIMENTAL**

Todos os trabalhos foram realizados em atmosfera inerte, com argônio como gás de proteção. O processo de secagem de THF (com Na metálico/benzofenona) foi repetido várias vezes, até obtenção do solvente absoluto; adicionalmente, como medida de segurança, o solvente era destilado imediatamente antes do início das reações. Para as destilações a vácuo usou-se uma bomba de alto-vácuo de duplo estágio Edwards 5 (Two Stage).

**A. Síntese se Difenílfosfina, PPh<sub>2</sub>H**

Em um balão de 250 ml de tres bocas com funil gotejador, refluxador e torneira para conexão de argônio, dissolve-se 26,23 g (0,1 mol) de trifenílfosfina em 150 ml de THF. A seguir mistura-se, sob agitação, 1,38 g (0,2 mol) de lítio em pó. O sistema é ligado a um ventil de sobre-pressão de mercúrio e a mistura é agitada durante 4 h. A seguir goteja-se lentamente 0,25 mol de água destilada (previamente desgasificada, por agitação em alto-vácuo durante 15 min), volume suficiente para um excesso de 25%. A reação fortemente exotérmica ocorre com descolorimento total da mistura reacional. O sistema é resfriado e o solvente é extraído a vácuo, cuidadosamente, até cerca de 1/3 do volume total. A mistura é filtrada para separar o precipitado gelatinoso de LiOH (ver nota<sup>1</sup> ao final da página).

<sup>1</sup> Caso desejável, pode-se transformar o precipitado de LiOH - cuja filtração é bastante trabalhosa - em LiCl, mediante a adição de ClSiMe<sub>3</sub>, nesta etapa. Tentativas de converter LiOH em LiCl adicionando-se a quantidade estequiométrica de ácido clorídrico concentrado em diluição 1:1 não forneceram resultados satisfatórios.

O produto assim preparado pode ser utilizado para a síntese de  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$ , descrita a seguir, ou pode ser purificado para utilização posterior. A purificação é feita por destilação em alto-vácuo, obtendo-se  $\text{PPh}_2\text{H}$  puro à temperatura de  $78^\circ\text{C}$ , a  $1 \times 10^{-3}$  mbar.

Propriedades: líquido oleoso e inflamável em contacto com o ar, com cheiro desagradável e nauseante. Ponto de ebulição:  $78^\circ\text{C}$  a  $1 \times 10^{-5}$  mbar. Rendimento: 90% em relação a  $\text{PPh}_3$ .

### B. Síntese de trimetilsilildifenilfosfina, $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$

Ao filtrado da reação anterior, em um balão de 250 ml com as mesmas características, adiciona-se 100 ml de THF anidro (ver nota<sup>2</sup> ao final da página) e 1,38 g (0,2 mol) de lítio em pó. Com o sistema conectado a um ventil de sobrepressão de mercúrio, a mistura é agitada durante tres horas, adquirindo coloração marrom. Quando não se notar mais alteração da cor, adiciona-se 23,9 g (0,22 mol) de  $\text{ClSiMe}_3$ . O final da reação é atingido quando cessa a formação do precipitado branco de cloreto de lítio, e a solução fica transparente. A mistura é filtrada a seguir sobre uma camada de sílica-gel (previamente secada por aquecimento a  $160^\circ\text{C}$  em alto vácuo durante tres horas), extraindo-se então o solvente a vácuo, cuidadosamente. O líquido oleoso remanescente é submetido a destilação fracionada em alto-vácuo, ocorrendo fracionamento de  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$  à temperatura de  $105^\circ\text{C}$ . Recomenda-se a análise por infravermelho do produto isolado, com o objetivo de verificar a eventual presença de difenilfosfina (pode-se tomar como referência a banda de intensidade média, relativamente larga, correspondente ao estiramento P-H, situada em  $2283\text{ cm}^{-1}$ , obtida em janela de KBr). Se houver necessidade, a destilação fracionada em alto-vácuo deve ser repetida.

Propriedades: líquido oleoso, incolor, de cheiro nauseante, com ponto de ebulição de  $105^\circ\text{C}$  a  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Extremamente sensível à hidrólise, inflama instantaneamente em contacto com o ar. Rendimento: 53% em relação a  $\text{PPh}_2\text{H}$ .

### CONCLUSÃO

A modificação introduzida permitiu-nos aumentar consideravelmente o rendimento final da síntese de Appel para  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$ , além de otimizar a preparação - de maneira relativamente simples - de difenilfosfina,  $\text{PPh}_2\text{H}$ .

A síntese de  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$  segundo Luther e Beyerle<sup>5</sup> baseia-se igualmente na reação de  $\text{LiPPh}_2$  (formado a partir de trifenilfosfina e lítio) com  $\text{ClSiMe}_3$ , e prescreve a eliminação "in situ" de  $\text{LiPh}$ , mediante a adição de 2-cloro-2-metilpropano, com formação (e despreendimento) de isobutileno, o que comprova a ação interferente de fenillítio sobre o rendimento da reação. Embora o método de Luther também recomende a purificação do produto por destilação a vácuo (1 Torr), Manning et al. reportam<sup>8</sup> a impossibilidade de obter  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$  totalmente livre de  $\text{PPh}_2\text{H}$ , por este processo.

A adaptação do método de Appel, por nós realizada, permitiu-nos obter  $\text{PPh}_2\text{H}$  e  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$  espectroscopicamente puros (IV,  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$ -RMN), necessários para reações de substituição em complexos carbonílicos e em fosfano-complexos, relatadas recentemente<sup>9,10</sup>.

### REFERÊNCIAS

1. Goldsberry, R.; Cohn, K.; *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 26.
2. Fieser, L. F.; Fieser, M.; *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, p. 345, John Wiley & Sons, New York, 1967.
3. Appel, R.; Geisler, K.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61.
4. Grim, S. O.; Del Gaudio, J.; Molenda, R. P.; Tolman, C. A.; Jesson, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3416.
5. Luther, G. W.; Beyerle, G.; *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 186.
6. Kuchen, W.; Buchwald, H.; *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 227.
7. Becker, G.; Mundt, O.; Rössler, M.; Schneider, E.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42.
8. Manning, P. J.; Peterson, L. K.; Wada, F.; Dhani, R. S.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, 15.
9. de Oliveira, G. M.; Hörner, M.; Seiffert, M.; Bortoluzzi, A. J.; *J. Chem. Crystall.* **1999**, *29*, 193.
10. de Oliveira, G. M.; Seiffert, M.; Lorenz, I.-P.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 101.

<sup>2</sup> Caso se prefira sintetizar  $\text{PPh}_2\text{SiMe}_3$  a partir de difenilfosfina purificada por destilação, pode-se trabalhar com 9,31 g (0,05 mol) de  $\text{PPh}_2\text{H}$  em 100 ml de THF, para 0,69 g (0,1 mol) de lítio em pó e 11,97 g (0,11 mol) de  $\text{ClSiMe}_3$ .