

USO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  E DE  $^{31}\text{P}$  NO ACOMPANHAMENTO DA SÍNTESE DE FOSFINITOS E DE CATALISADORES CATIONICOS DE RÓDIO

Valentim E. U. Costa\*, Olyr Celestino Kreutz, Evelyn Koeche Schroeder

Depto de Química Orgânica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

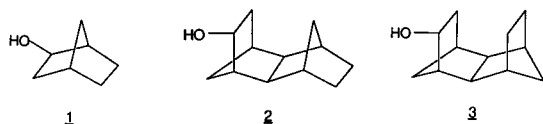
Recebido em 21/11/95; aceito em 3/4/96

**APPLICATION OF CARBON-13 AND PHOSPHOROUS-31 NMR TO FOLLOW PHOSPHINITES AND RHODIUM CATALYSTS SYNTHESIS.** Phosphinites and thiophosfites derived from bicyclic and polycyclic strained molecules like norbornanes, *endo-endo* and *endo-exo* tetracyclic dodecanes compounds, and their respective cationic Rhodium catalysts, were prepared. Carbon-13 and Phosphorous-31 NMR were used to identify the synthesized compounds.

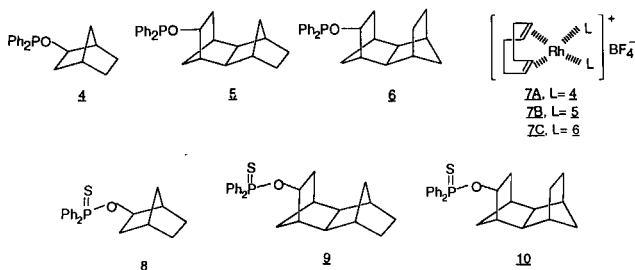
**Keywords:**  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR; phosphinites; rhodium catalysts systems.

## INTRODUÇÃO

Muitos estudos envolvendo sistemas cíclicos rígidos têm sido feitos nos últimos anos. Sistemas bicíclicos como o *rac*-bicyclo[2.2.1]heptano-2-*exo*-ol (**1**) e tetracíclicos como o *rac*-*exo,endo*-tetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodecano-9-*sin*-ol (**2**), e o *rac*-*endo,endo*-tetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodecano-9-*sin*-ol (**3**)<sup>1-5</sup> tiveram seus carbonos e hidrogênios assinalados utilizando-se técnicas de RMN 1D e 2D, auxiliadas pelo emprego de reagentes de deslocamento.



Um recente estudo foi feito<sup>6</sup> utilizando-se moléculas dos tipos **1**, **2** e **3**, para a síntese dos fosfinitos **4**, **5** e **6**. Estes fosfinitos foram oxidados a tiofosfinitos, **8**, **9** e **10**, para comprovação da existência dos fosfinitos e não dos fosfitos (P=O). Usou-se os fosfinitos **4**, **5** e **6** para complexação com ródio, objetivando-se a síntese dos catalisadores de hidrogenação **7A**, **7B** e **7C**.



Reportamos aqui o uso de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{31}\text{P}$  no acompanhamento da síntese desses fosfinitos, tiofosfinitos e catalisadores.

## EXPERIMENTAL

O composto **1** foi adquirido da Aldrich Chemical Co. A preparação dos compostos **2** e **3** já está descrita na literatura<sup>7,8</sup>. Sintetizaram-se os compostos **4**, **5** e **6** utilizando-se os álcoois **1**,

**2** e **3**, cloreto de difenil-fosfina e piridina. O solvente utilizado foi o THF seco com sódio/benzofenona e o tempo de reação foi de 48 horas à temperatura ambiente. Os tiofosfinitos **8**, **9** e **10** foram obtidos reagindo-se os fosfinitos **4**, **5** e **6** com enxofre, usando-se  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente, num tempo de reação de duas horas. Os catalisadores **7A**, **7B** e **7C** foram sintetizados usando-se  $(\text{cod})_2\text{RhCl}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$  e  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{31}\text{P}$  foram obtidos à temperatura ambiente em um Espectrometro VARIAN VXR 200, cujo campo é de 50 MHz para carbono e de 80 MHz para fósforo; todos os experimentos foram efetuados sob desacoplamento total de prótons. Usaram-se tubos de NMR de 5 mm e  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Os padrões internos utilizados foram o TMS (para  $^{13}\text{C}$ ) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85% (para  $^{31}\text{P}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos **4**, **5** e **6** (ver tabela 1) são semelhantes aos dos respectivos álcoois. Percebe-se, porém, uma desblindagem de 8-10 ppm nos carbonos ligados ao oxigênio, além de aparecerem sob forma de duplete devido ao acoplamento  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ , cuja magnitude varia entre 18-20 Hz. Além disso, esses espectros apresentam os sinais dos carbonos quaternários do anel aromático, com deslocamentos químicos a 142-143 ppm e  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$  de 16-18 Hz, confirmando que ocorreu a reação. Porém, para se ter certeza de que os compostos eram mesmo fosfinitos e não fosfitos (P=O), fez-se a oxidação dos mesmos com enxofre. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos tiofosfinitos **8**, **9** e **10** apresentam também uma desblindagem de 5-6 ppm do carbono ligado ao oxigênio, cujo sinal ocorre sob a forma de duplete, com  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  de 6-7 Hz. Os carbonos quaternários dos anéis aromáticos, que antes apareciam sob a forma de um duplete somente, neste caso aparecem na forma de dois dubletos, um para cada carbono quaternário, devido à impossibilidade de inversão piramidal imposta pelo átomo de enxofre, causando assim a diferenciação dos sinais. Desta forma confirma-se que houve reação e que os compostos sintetizados são realmente os fosfinitos.

Os deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}$  dos compostos **4**, **5** e **6** são muito semelhantes entre si, todos na região de 106 ppm (ver tabela 1). O mesmo acontece com o deslocamento químico de  $^{31}\text{P}$  dos compostos **8**, **9** e **10**, todos em torno de 79 ppm, porém todos diferentes do deslocamento químico de  $^{31}\text{P}$  do cloreto de difenil-fosfina, em 82 ppm. Esta variação de deslocamento químico em relação aos fosfinitos e em relação ao

**Tabela 1.** Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{31}\text{P}$  dos compostos sintetizados

composto	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ) /ppm (APT <sup>a</sup> ) [ $^n\text{J}_{\text{C-P}}$ / Hz]	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ ) / ppm
1	74,6(CH); 44,6(CH); 42,5(CH <sub>2</sub> ); 36,2(CH); 35,2(CH); 29,3(CH <sub>2</sub> ), 25,4(CH <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	-
2	70,62(CH); 49,80(CH); 48,79(CH); 47,86(CH); 40,18(CH); 38,10(CH <sub>2</sub> ); 37,78(CH <sub>2</sub> ); 36,66(CH); 35,62(CH); 34,72(CH <sub>2</sub> ); 31,27(CH <sub>2</sub> ); 31,05(CH <sub>2</sub> )	-
3	70,10(CH); 50,04(CH); 47,62(CH <sub>2</sub> ); 46,13(CH); 44,75(CH); 43,38(CH <sub>2</sub> ); 40,84(CH); 40,85(CH); 40,25(CH); 38,01(CH <sub>2</sub> ); 25,66(CH <sub>2</sub> ); 24,98(CH <sub>2</sub> )	-
4	142,62(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 17,3$ ]; 132,42-127,96(CH aromáticos); 83,01(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18,4$ ]; 42,90(CH) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,7$ ]; 41,27(CH <sub>2</sub> ) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 6,2$ ]; 35,34(CH); 34,74(CH <sub>2</sub> ); 28,23(CH <sub>2</sub> ); 24,15(CH <sub>2</sub> )	105,92
5	142,76(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 16,1$ ]; 135,44-128,00(CH aromáticos); 79,74(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 19,4$ ]; 48,81(CH); 48,64(CH) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,8$ ]; 48,09(CH); 40,19(CH); 38,54(CH <sub>2</sub> ); 36,90(CH <sub>2</sub> ) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,6$ ]; 36,57(CH); 35,49(CH); 34,71(CH <sub>2</sub> ); 31,17(CH <sub>2</sub> ); 30,98(CH <sub>2</sub> )	106,16
6	143,02(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 16,8$ ]; 142,69(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 17,1$ ]; 135,46-128,02(CH aromáticos); 79,55(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 19,8$ ]; 48,80(CH) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,5$ ]; 47,50(CH <sub>2</sub> ); 46,20(CH); 44,99(CH); 43,86(CH <sub>2</sub> ); 40,80(CH); 40,50(CH); 40,22(CH); 36,97(CH <sub>2</sub> ) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,7$ ]; 25,57(CH <sub>2</sub> ); 25,08(CH <sub>2</sub> )	106,04
8	137,25(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 4,4$ ]; 135,05(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 4,2$ ]; 132,26-128,80(CH aromáticos); 80,07(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 6,3$ ]; 43,52(CH) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4,5$ ]; 41,71(CH <sub>2</sub> ) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4,6$ ]; 36,18(CH); 35,85(CH <sub>2</sub> ); 28,73(CH <sub>2</sub> ); 24,62(CH <sub>2</sub> )	79,28
9	136,82(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 8,1$ ]; 134,61(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 7,8$ ]; 132,85-127,95(CH aromáticos); 76,20(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 5,7$ ]; 48,33(CH) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4,1$ ]; 47,47(CH <sub>2</sub> ); 46,27(CH); 44,86(CH); 44,18(CH <sub>2</sub> ); 40,78(CH); 40,39(CH); 40,35(CH); 36,89(CH <sub>2</sub> ) [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3,9$ ]; 25,75(CH <sub>2</sub> ); 24,87(CH <sub>2</sub> )	79,36
10	136,65(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 6,9$ ]; 134,45(C) [ $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 6,8$ ]; 132,81-127,89(CH aromáticos); 76,49(CH) [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 0$ ]; 48,80(CH); 48,19(CH); 47,98(CH); 40,29(CH); 38,77(CH <sub>2</sub> ); 36,51(CH); 35,36(CH); 34,78(CH <sub>2</sub> ); 31,11(CH <sub>2</sub> ); 30,92(CH <sub>2</sub> ); 25,54(CH <sub>2</sub> )	79,43

Pequenos acoplamentos ( $^n\text{J}_{\text{C-P}}$ ) são observados nos CH aromáticos, e variam entre 0-2 Hz. Os CHs orto ao átomo de fósforo ( $^2\text{J}_{\text{C-P}} \sim 20$  Hz) situam-se entre esses múltiplos sinais.

<sup>a</sup>APT = Attached Proton Test <sup>9</sup>

<sup>b</sup>dados da literatura <sup>5</sup>

cloreto de difenilfosfina nos espectros de  $^{31}\text{P}$  é outra evidência de que ocorreu a reação esperada.

Para a síntese dos fosfinitos usaram-se os álcoois na sua forma racêmica, obtendo-se, portanto, fosfinitos e tiofosfinitos racêmicos. A síntese do catalisador envolve a complexação de dois fosfinitos ao metal, portanto, obtêm-se os catalisadores na forma de um par de diastereoisômeros, formados pelos enantiômeros R,R ou S,R, além de suas respectivas imagens especulares. Assim, no espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , observa-se dois dubletos, um para cada diastereoisômero, com deslocamentos químicos entre 120-122 ppm e constantes de acoplamento  $^1\text{J}_{\text{Rh-P}}$  de 175 Hz.

A análise dos dados obtidos, relacionados com as diferenças de deslocamentos químicos dos compostos sintetizados, permite afirmar que a RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{31}\text{P}$  são ferramentas muito úteis para o acompanhamento das reações descritas. A RMN de  $^{31}\text{P}$ , em particular, apesar de não evidenciar a mudança estrutural do ligante fosfínico sob a forma de diferença no deslocamento químico, foi muito útil na confirmação da formação dos diastereoisômeros do catalisador catiônico sintetizado.

## REFERÊNCIAS

1. Cox, R. H.; McKinney, J. D.; *Org. Magn. Reson.*, **1978**, *11*, 541.
2. Seidl, P. R.; Leal, K. Z.; Costa, V. E. U.; Poli, N. D.; *Magn. Reson. in Chem.*, **1990**, *28*, 869.
3. Fisher, J.; Gradwell, M. J.; *Magn. Reson. in Chem.*, **1992**, *30*, 338.
4. Seidl, P. R.; Leal, K. Z.; Costa, V. E. U.; Möllmann, M.E.S.; *Magn. Reson. in Chem.*, **1993**, *31*, 241.
5. Lippmaa, E.; Pehk, T.; Paasivirta, J.; Belikova, N.; Plate, A.; *Org. Magn. Reson.*, **1970**, *2*, 581.
6. Resultados não publicados.
7. Brown, H. C.; Murray, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4108.
8. Stille, J. K.; Witherell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2188.
9. Patt, S. L.; Shoolery, J. N.; *J. Magn. Reson.*, **1982**, *46*, 535.