

SOBRE LA ESTABILIDAD DE COMBINACIONES DE FOSFONITRILO

POR

R. USON LACAL

Desde la preparación del fluoruro de fosfonitrilo $(\text{PNF}_2)_3$ (1) se conocen los tres halogenuros de fosfonitrilo $(\text{PNF}_2)_3$, $(\text{PNCI}_2)_3$ (2) $(\text{PNBr}_2)_3$ (3) que son combinaciones sólidas estables hasta unos 250-300° C.

Por el contrario, no se ha conseguido la preparación del ioduro de fosfonitrilo $(\text{PNI}_2)_3$, lo que pudiera ser debido en primer lugar a que el producto de partida necesario para su preparación, el PI_5 , es también desconocido hasta ahora.

Tampoco se ha conseguido la preparación de un hidruro de fosfonitrilo $(\text{PNH}_2)_3$ a pesar de numerosos ensayos encaminados en este sentido (4). Así partiendo de $(\text{PNCI}_2)_3$ y empleando como reactivos para la reducción LiAlH_4 , LiH y H_2 (este último empleando paladio en esponja como catalizador) se puede observar con

(1) F. Seel y J. Langer *Angew. Chem.* 68, 461, 1956.

(2) L. F. Audrieth, R. Steinmann y A. D. F. Toy *Chem. Revs.* 32, 109, 1943.

(3) H. Bode *Zeit. anorg. Chem.* 252, 113, 1943.

(4) M. Schmidt Comunicación privada.

frecuencia una reacción e incluso, en el caso de sublimar cloruro de fosfonitrilo a través de LiH sólido, una reacción que tiene lugar con velocidad explosiva. Sin embargo los productos finales no son nunca unitarios y en todos los casos se produce un desprendimiento de fosfamina PH_3 , aún en aquellos en que la reducción tiene lugar a baja temperatura (-100°C) en presencia de un disolvente como el eter dietílico. Es decir, que todos los ensayos de reducción tienen como resultado la ruptura del ciclo de seis eslabones, como lo prueba la aparición de la fosfamina.

Una explicación satisfactoria de los hechos mencionados puede obtenerse si se calculan las cargas sobre los átomos de los mencionados compuestos haciendo uso del procedimiento propuesto por Sanderson (5).

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla:

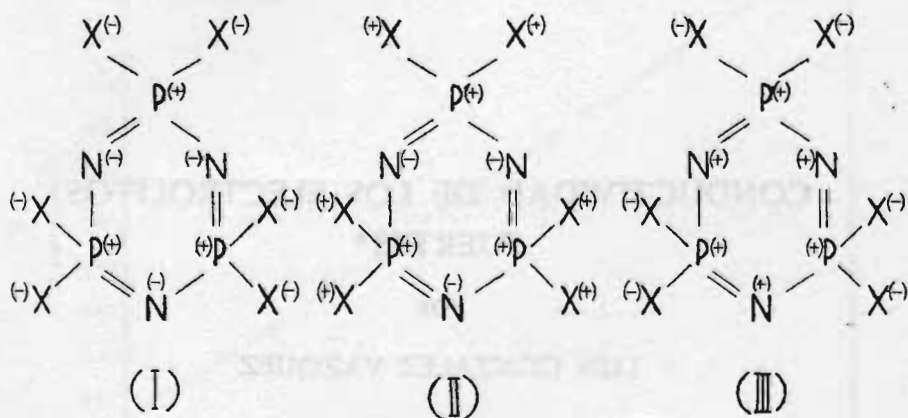
Compuesto	Cargas parciales sobre los átomos de		
	N	P	X
$(\text{PNF}_2)_3$	+ 0,06	+ 0,43	- 0,15
$(\text{PNCI}_2)_3$	- 0,04	+ 0,32	- 0,14
$(\text{PNBr}_2)_3$	- 0,08	+ 0,26	- 0,09
$(\text{PNI}_2)_3$	- 0,17	+ 0,12	+ 0,01
$(\text{PNH}_2)_3$	- 0,21	+ 0,11	+ 0,04

Como procede de los datos contenidos en la Tabla, en los casos de $(\text{PNCI}_2)_3$ y $(\text{PNBr}_2)_3$ la distribución de carga es favorable (I), mientras que los compuestos $(\text{PNI}_2)_3$ y $(\text{PNH}_2)_3$ presentan una distribución de carga que hace aparecer cargas parciales positivas sobre átomos adyacentes (II) lo que según el postulado de la doble carga positiva adyacente de Pauling, debe condicionar inestabilidad. Esto está de acuerdo con el hecho ya mencionado de que todos los ensayos que debieran conducir a la preparación de un

(5) R. T. Sanderson J. Chem. Educ. 29, 539, 31, 2, 238, 1954.

hidruro de fosfonitrilo $(\text{PNH}_2)_3$ arrojan resultados negativos debido a la aparición de productos de descomposición que demuestran la ruptura del ciclo.

En el caso del fluoruro de fosfo nitrilo, todos los átomos que



forman el ciclo tienen cargas parciales positivas (III); sin embargo el compuesto es perfectamente estable. También los fluorocarbonos que son compuestos de gran estabilidad presentan átomos de carbono que soportan cargas parciales positivas (5). Parece ser, por lo tanto, que el enlace entre dos átomos con carga parcial positiva, que en sí debe ser inestable, puede llegar a ser estabilizado por la atracción electrostática sobre uno de ellos de un átomo de fluor (de elevada electronegatividad) unido al otro. En tales casos los productos no presentan la inestabilidad que debiera derivarse de su doble carga positiva adyacente.