

Discursos pronunciados en el Acto de Investidura
del Profesor
Rainer Streubel
como
Doctor Honoris Causa por la Universidad de Murcia

Murcia
15 de mayo de 2023

Universidad de Murcia
Servicio de Publicaciones, 2023

Depósito Legal: MU 413 – 2023

Imprime: Imprenta de la Universidad de Murcia



ÍNDICE

Arturo Espinosa Ferao, *Laudatio in honorem*
del doctor Rainer Streubel 9

Rainer Streubel
A diagonal relationship: carbon and phosphorus
discurso de Investidura
como Doctor Honoris Causa 15

Una relación diagonal: carbono y fósforo
Traducción al castellano del discurso de Investidura
como Doctor Honoris Causa 29

Arturo Espinosa Ferao

Laudatio in Honorem del doctor

Rainer Streubel

Prof. Dr. Luján Alcaraz, Rector Magnífico de la Universidad de Murcia

Prof. Dr. Díaz Baños, Decano de la Facultad de Química

Dignísimas autoridades

Estimados profesores y otros miembros de la comunidad universitaria

Señoras y señores.

Es para mí un honor y un privilegio presentar ante ustedes al Profesor Rainer Streubel como candidato a Doctor Honoris Causa por la Universidad de Murcia.

El Prof. Streubel estudió Química en la universidad de Bonn (Alemania), doctorándose en 1990 por la misma universidad con una Tesis sobre “Reacciones de transferencia en fosfinidenos”, bajo la supervisión del Profesor Edgar Niecke, premio Arbuzov 2003.

Después tuve la suerte de conocer al Prof. Streubel, hace algo más de 32 años, cuando coincidimos haciendo ambos una estancia posdoctoral en la École Polytechnique, cerca de Paris, en el grupo del Profesor François Mathey, premio Arbuzov 2001. Allí pude comprobar su rigor científico y su cordialidad humana.

Tras esto volvió a la Universidad Técnica de Brawnschweig donde, entre 1992 y 1997 hizo su Tesis de Habilitación sobre “Complejos de 2H-azafosfirinas”, con la consiguiente obtención de la *Venia Legendi*. En esa misma universidad ejerció como lo equivalente a Profesor Titular entre 1997-2000 y, tras esto, lo equivalente a nuestros extintos profesores agregados de universidad, hasta





2003. En abril de ese año obtuvo la Cátedra en Química Inorgánica que actualmente desempeña en la Universidad de Bonn.

Muy poco después, ya ambos insertados en el mundo académico, retomamos el contacto para iniciar primero una colaboración docente en el contexto del programa Erasmus y, casi inmediatamente después, una muy fructífera cooperación investigadora, fruto de la cual han resultado 56 trabajos de investigación (si contamos uno recientemente pre-aceptado), casi todos en revistas internacionales de alto impacto, otros tantas comunicaciones a congresos, varias estancias de investigación de entre 1 y 3 meses, tanto en Bonn como en Murcia, participación conjunta en dos acciones COST europeas... en fin, una intensa colaboración investigadora.

La brillante trayectoria investigadora del profesor Streubel, es reconocida y valorada como una de las figuras más notables de la química del fósforo en la actualidad a nivel mundial. Ha contribuido de forma decisiva al avance del conocimiento en el campo de los equivalentes sintéticos de unidades de un átomo de fósforo monosustituido, los denominados *fosfinidenos*, análogos más pesados de los nitrenos y, a su vez, análogos fosforados de los archiconocidos carbenos, utilizando especies fácilmente accesibles desde el punto de vista sintético y aislables, los *fosfinidenoides*, en su forma estabilizada complejada, de los cuales el profesor Streubel es no sólo el descubridor, sino el que ha desarrollado esta química actualmente disponible para la comunidad científica.

También es referente mundial en la química de anillos fosforados de tres miembros, como los oxafosfiranos y sus análogos con azufre y con nitrógeno, incluyendo su derivado insaturado. Es muy resaltable la gran similitud de los primeros con los epóxidos, precursores de importantísimos materiales poliméricos, las epoxirresinas, habida cuenta de la llamada relación diagonal en la tabla periódica entre carbono y fósforo. De hecho, se ha acuñado la expresión de que el fósforo es la "copia carbonada", *the carbon copy*, expresión de significado incierto o enigmático para los jóvenes pero que a los menos jóvenes nos recuerda aquellos papeles de calco negros que utilizábamos para hacer copias de documentos manuscritos o mecanografiados. Los complejos con metales de transición de oxafosfiranos ya fueron descritos con anterioridad, pero la utilización de fosfinidenoides complejados constituye actualmente el método de elección para acceder a ellos mediante reacción con compuestos carbonílicos. Aunque elusiva durante muchos años, la reciente descomplejación utilizando difenilfosfinoetano (DPPE) ha abierto finalmente la puerta a

oxafosfiranos libres (no complejados), que son exactamente esa copia fosforada de los epóxidos y de los que se espera que puedan resultar precursores monoméricos útiles en la síntesis de nuevos materiales poliméricos fosforados, de propiedades potencialmente interesantes, por ejemplo como materiales ignífugos o retardantes de llama en revestimientos de materiales de construcción o decoración.

También ha realizado importantes contribuciones en los análogos de cuatro miembros, los 1,2-oxafosfetanos, íntimamente relacionados con los muy conocidos intermedios de la reacción de Wittig pero con distinto índice de coordinación sobre el fósforo. Estos también exhiben elevada tensión de anillo y ya han mostrado su habilidad para polimerizar en experimentos preliminares aún no publicados.

Fruto de esta intensa labor científica, de la que apenas he mencionado una parte, el Prof. Streubel ha recibido diversas distinciones:

- Beca *Feodor-Lynen* de la Fundación *Alexander von Humboldt* (1990-1992)
- Beca *Liebig* de los Fondos de la Industria Química Alemana (1992-1994)
- Premio *Heinrich-Bussing* de la Fundación para la promoción de la Ciencia y la Universidad Técnica de Braunschweig (1998)
- Premio de tour de conferencias de la Sociedad Japonesa para la promoción de la Ciencia (2004)
- Miembro del panel asesor Internacional de los *Inorganic Rings International Symposia* (IRIS) (desde 2006)
- Profesor visitante de la Universidad de St. Andrews/Edinburg (U.K.) (2006) y Profesor Honorario de Química (desde 2010)
- Profesor visitante anual (programa Erasmus) de la UMU (desde 2005)
- Profesor Adjunto de Química en la Universidad de Alabama-Tuscaloosa (U.S.) (2008-2019)
- Miembro del Consorcio de Innovación en Renania del Norte – Westfalia (desde 2014)
- Beca de visitas de investigación de la Sociedad Japonesa para la promoción de la Ciencia (2016)





Actualmente presta servicio en la Universidad de Bonn como:

- Coordinador Erasmus
- Presidente del comité de evaluación de profesorado
- Miembro del comité de selección de las becas Layman
- Miembro del Comité Director de la Escuela de Grado Internacional de Bonn en Química

Ha publicado unos 270 trabajos de investigación, más de 350 comunicaciones a congresos, ha pronunciado más de 200 conferencias invitadas. Ha supervisado 30 tesis doctorales (dos de ellas de alumnos procedentes de la UMU), con otras 7 actualmente en curso, y 10 estancias posdoctorales en su grupo. También ha mantenido o mantiene colaboraciones de investigación con 20 profesores de todo el mundo, principalmente de Alemania, Estados Unidos, Canadá, Japón y España. Es examinador externo de tesis doctorales de varias universidades, evaluador de varias agencias nacionales de investigación y de revistas internacionales y miembro tanto de la Sociedad Química Alemana, como de la Americana.

Hoy tenemos la oportunidad de rendirle un merecido homenaje por su brillante carrera profesional, por su minucioso empeño en la formación de nuevas generaciones de químicos y por su vinculación con nuestra universidad, donde ha impartido conferencias de forma continuada todos los años durante los últimos 28 (desde el 2005). Por todo ello, me complace presentarles al Profesor Rainer Streubel como candidato a la distinción de *Doctor Honoris Causa* por la Universidad de Murcia.

Dear Professor Streubel, we are very proud of welcoming you into the list of distinguished Honorary Doctors in the University of Murcia. Dear friend Rainer, I also feel honoured myself and happy of being by your side on this memorable, unforgettable, occasion.

Thanks for being with us in Murcia, a city that has fascinated you from the very beginning, and thanks a lot for your inspiring contribution to the development of Organophosphorus chemistry.

Rainer Streubel

*A DIAGONAL RELATIONSHIP:
CARBON AND PHOSPHORUS*

Palabras pronunciadas por el profesor
Dr. Rainer Streubel
con motivo de su investidura como
Doctor Honoris Causa por la
Universidad de Murcia

Prof. Dr. Don José Luján Alcaraz, Rector Magnífico de la Universidad de Murcia

Prof. Dr. Don Francisco Guillermo Díaz Baños, Decano de la Facultad de Química

Dear colleagues

Ladies and Gentlemen

Today, it is a great honor for me to receive the doctor *honoris causa* from the prestigious University of Murcia which was founded in 1272 by King Alfonso “the Wise”, being thus the third oldest university in Spain. Knowing that about half of you are not chemist, I will try my best in the next 15 minutes to illustrate what we have achieved within the past 30 years. My lecture will cover the content of my reviews and book chapters.

Now let’s talk about two elements “Carbon and Phosphorus” being not members of the same group in the periodic table, but still called diagonally related. This means that the chemistry of the 1st and the 2nd element of a given group are often more different than those in diagonal positions to each other, like Carbon and Phosphorus. In my talk I will address three aspects: 1) How close can it get? 2) What is the scope? 3) What are the differences?

But I have another aim which is illustrated by this picture of a Zen garden: each stone has its own sphere but it can get in contact with the next one – which somehow get’s us to atoms, in particular, and to chemistry, in general.





A DIAGONAL RELATIONSHIP: CARBON AND PHOSPHORUS

					18 He
13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr



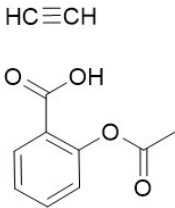
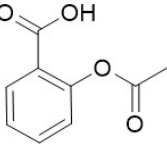
**HOW CLOSE CAN IT GET?
WHAT IS THE SCOPE?
WHICH ARE THE DIFFERENCES?**

But before we talk about fancy molecules that are hard to detect but play crucial roles in synthetic concepts, I would like to ask two seemingly simple questions 1) What is the difference between Organic and Inorganic Chemistry? And 2) why is carbon chemistry so important today?

- 1) Before chemistry as science discipline was firmly established: The concept of “vitalism”: organic matter is endowed with a “vital force”. Until F. Wöhler achieved a fundamental transformation of inorganic compounds into an organic compound called “urea” being part of urine in 1828. In fact this has put an end to the idea of a vital force.
- 2) Almost 30 years later, Perkin succeeded in the synthesis of the first dye. Shortly afterwards, Kekulé&Couper developed the concept of chemical structure and bond theory. The next year, Wurtz reported on the first heterocyclic structure, ethylene oxide (oxirane) – the three-membered ring is shown here. Again Kekulé recognized, or better dreamed, the constitution of aromatic compounds – the formula of benzene shown here. A. von Baeyer synthesized polyacetylene requiring the monomer acetylene. But he also contributed largely to concepts of strain, bonding and nomenclature of carbon rings. Last but not least, F. Bayer synthesized acetylsalicylic acid, also known as “Aspirine”, shown here.

Before chemistry as science discipline was firmly established:

The concept of "vitalism": organic matter is endowed with a "vital force"

- 1828: F. Wöhler synthesized the organic chemical "urea" from inorganic materials
- 1856: W. H. Perkin synthesized "quinine", the first artificial dye
- 1858: A. Kekulé and A. C. Couper developed the concept of chemical structure and bond theory
- 1859: A. Wurtz synthesized ethylene oxide (oxirane) 
- 1865: A. Kekulé recognizes the constitution of aromatic compounds 
- 1869: A. von Baeyer synthesized polyacetylenes, developed the concept of strain theory, triple bonds and nomenclature for small carbon rings 
- 1898: F. Bayer, synthesized acetylsalicylic acid, "Aspirin". 

Let's now have a look at the development of main group element chemistry in the past 60 years. It started with irritations when first reports on "molecules with unusual bonding" appeared: phospho-acetylene was formed and detected in the gas phase and phospho-benzene was synthesized. In the 70ties, stable analogues of alkenes were synthesized having a double bond. The real breakthrough came when diphosphenes appeared. These are special because they have two 3rd row-elements (phosphorus atoms) possessing a double bond which was unheard of and, finally, put the double bond rule "six feet under".

In the following part of my lecture, I will try to avoid most "strange chemical names" of compounds. These exciting discoveries led to an enormous development in the 90ties and the publication of two monographs by some of the main players in the field, including my postdoc supervisor Prof. F. Mathey. The authors also coined the term "Phosphorus the Carbon copy".





About 60 years ago: fall of an old paradigm, i.e., the so-called “double bond rule”

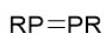
- 60ties: first “irritations” appeared and the term “unusual bonding” was coined
discovery of phospho-acetylene and phospho-benzene



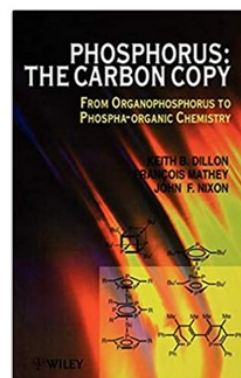
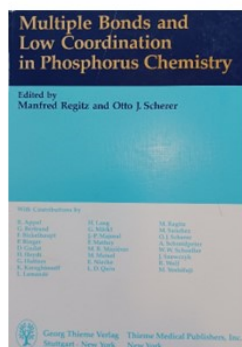
- 70ties: synthesis of phosphalkenes and iminophosphanes



- 80ties: synthesis of diphosphenes

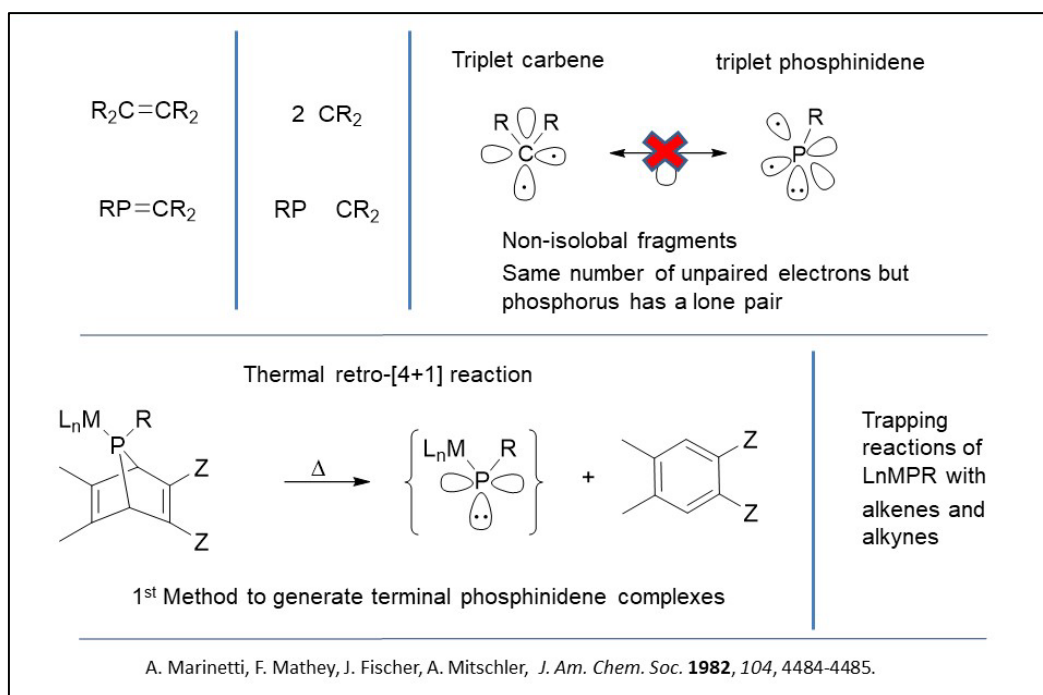


- 90ties: first monographs appeared



Let us now have a brief look at some fundamental bonding aspects of alkenes and phospho-alkenes which will allow us to understand (some) similarities and differences. If you look at these two molecule fragments, R_2C and RP , you notice that phosphorus has more electrons (the “dots”). But there are only two electrons per fragment needed to create the two bonds (= double bond) between the two fragments.

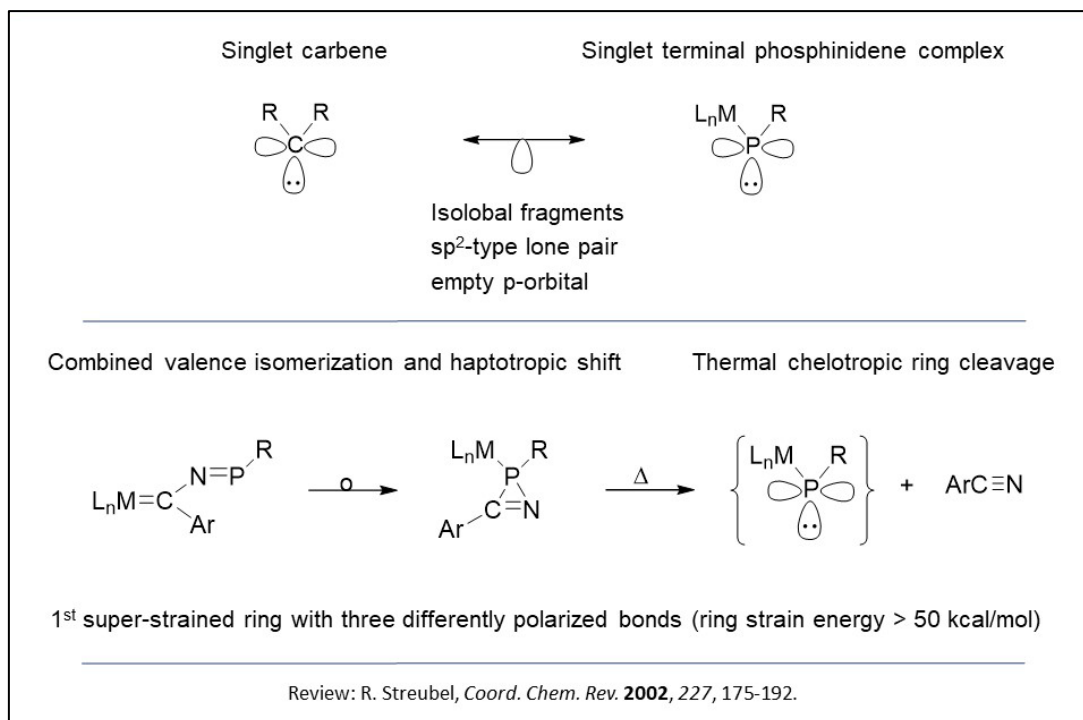
In the 80ties a fundamental synthetic breakthrough was reported by the group of Mathey, i.e., thermal decomposition of this molecule generates a short-lived new phosphorus intermediate. This intermediate could not be observed, or even isolated, but trapped in specific reactions with C_2 double bond systems to form various P-heterocycles. This new synthetic strategy had opened new avenues and was widely recognized but there was a significant untapped potential, which we recognized and exploited in the following years.



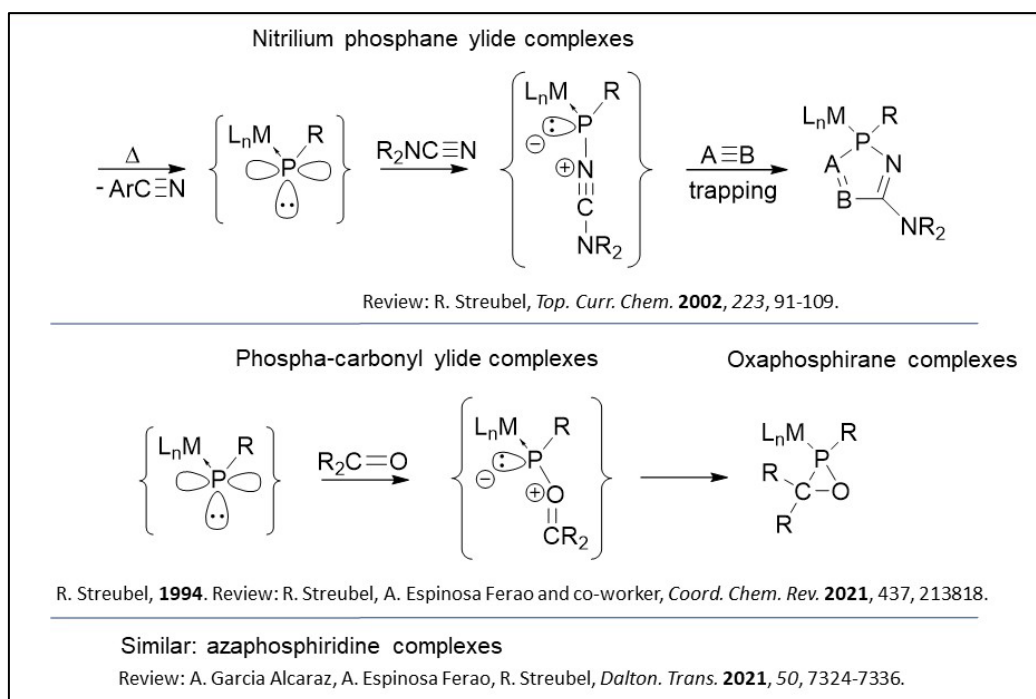
The most interesting differences become apparent when looking at the carbon and phosphorus fragments shown here. Both have two substituents and the same situations concerning the so-called frontier molecular orbitals (FMOs) being responsible for the reactivity.

When I started my independent research at the Technical University of Braunschweig, I discovered an unusual rearrangement (shown here) in which many atoms change their positions and bonding partners. But more importantly this highly strained heterocycle is able to extrude the same kind of reactive intermediate, but at a much lower temperature. This became a game changer for the applicability in P,E-heterocyclic chemistry, which will be illustrated on the next slides.



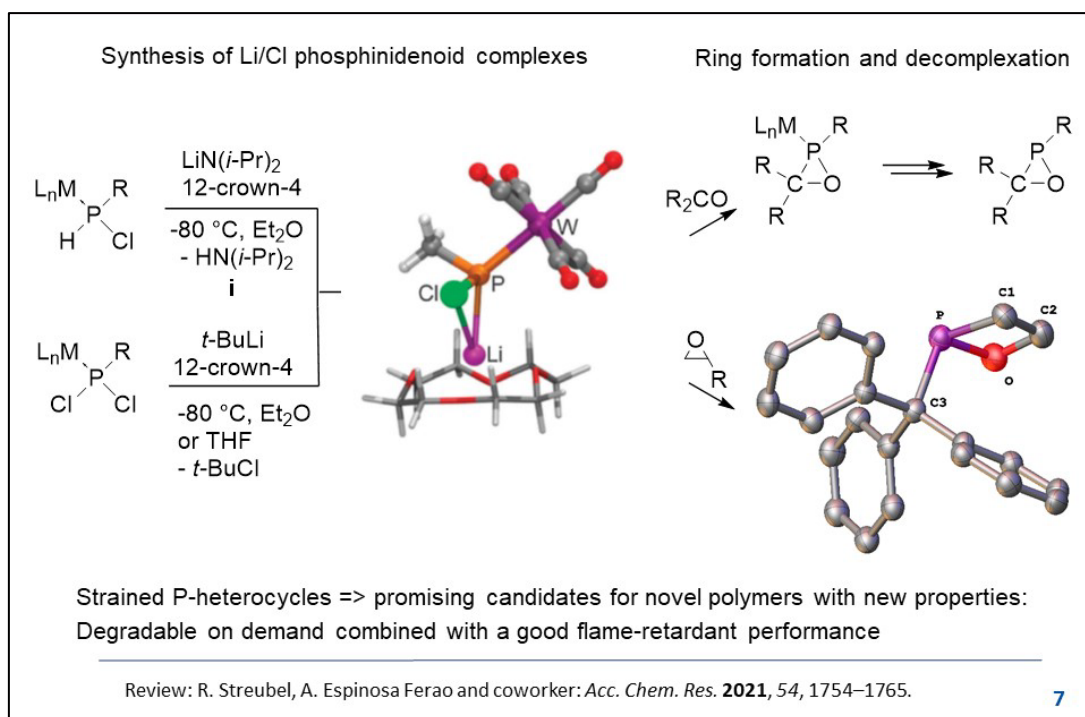


The first evidence of a newly formed reactive intermediate was obtained a few years later, and became an important synthetic building block. We observed that in a three-component reaction a novel 1,3-dipole was formed which was trapped to furnish a wide variety of five-membered P-heterocycles, some of which are analogues of biologically important N-heterocycles. In the same vein, other transient dipoles could be obtained with heteroatomic double bonds-systems such as carbonyls and imines. But here the ring closing was usually preferred to give metal complexes with these unusual heterocycles. All of these findings led to their own areas of research due to the ring strain and the polarity of the different ring bonds. This was summarized in two reviews.

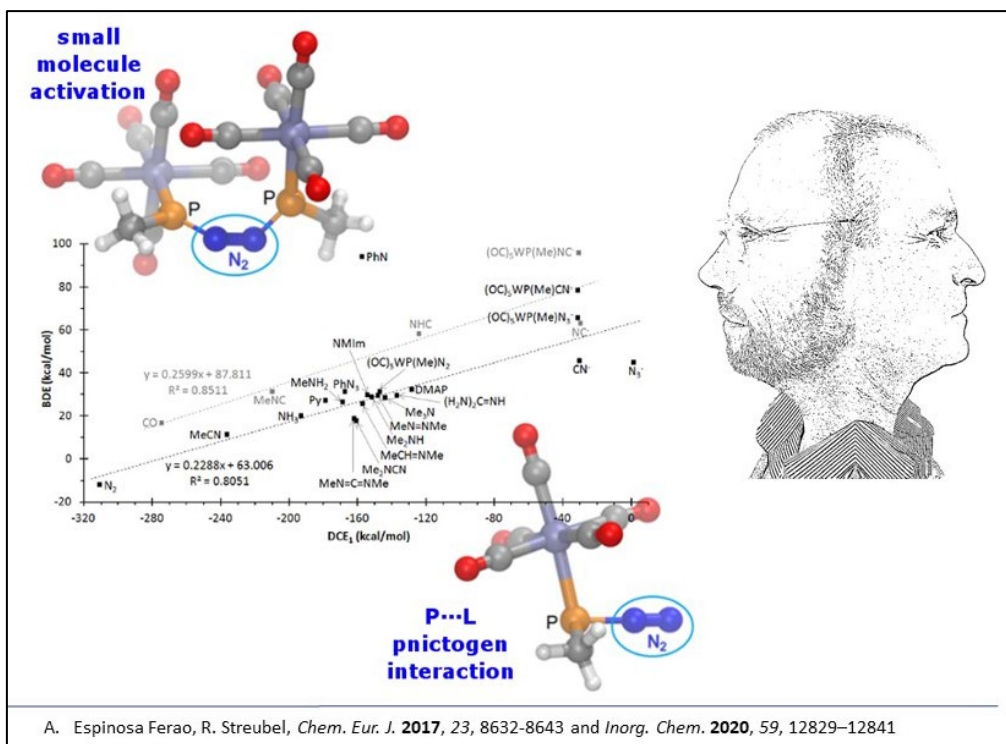


15 Years ago, we achieved another breakthrough: the development of phosphinidenoid complex chemistry. These salt like structures can be easily accessed in solution by any trained undergraduate student and enable a very rich chemistry. But before I show you two applications, I want to show a calculated structure, made by my friend Prof. Espinosa Ferao, to illustrate the unusual bonding. This intermediate can react with carbonyls and epoxides to give the metal complexes as isolated intermediates. Last year, we could liberate the first examples of the free three- and four-membered P-heterocycles thus connecting to the early discovery of Wurtz – roughly 180 years later! One X-ray diffraction study result is shown here. Both rings are very strained like epoxides (oxiranes) and, hence, very promising candidates for novel polymers. We anticipate new interesting properties such as being degradable on demand and having flame-retardant properties.





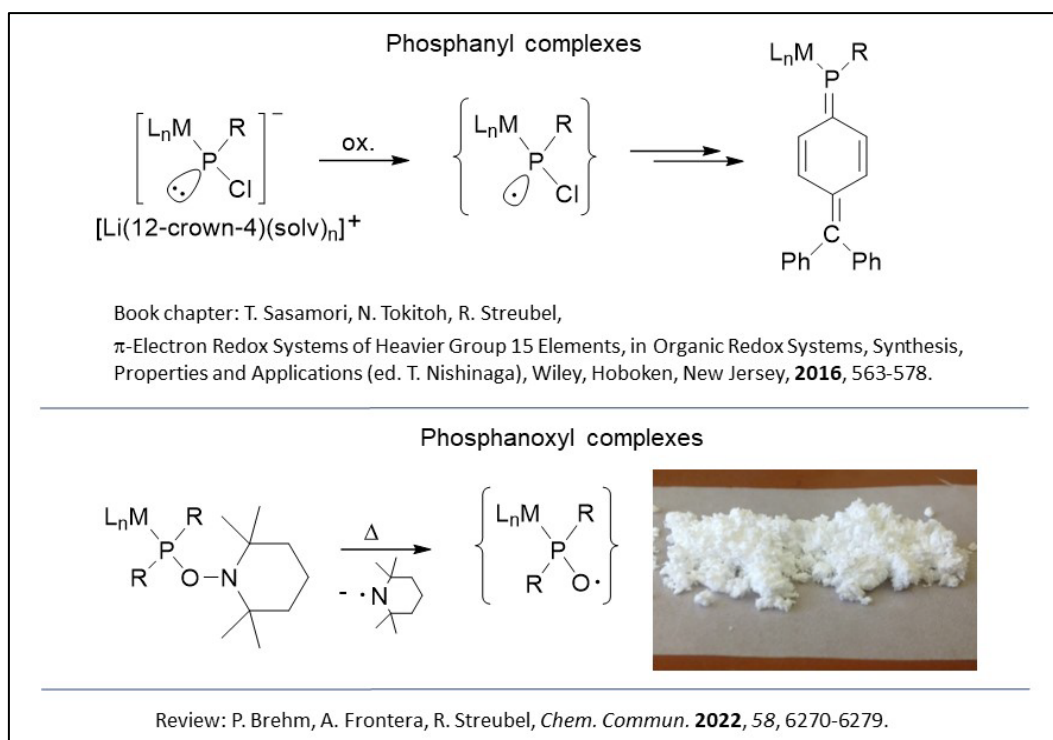
Now, I would like to talk about a very different field of research, we have developed during the past 7 years. We have studied various families of adducts to phosphorus and found many similarities to classic metal coordination chemistry. Here you see the correlation of the bond dissociation energy (BDE) and DCE₁. This shall serve as a typical example of a fruitful collaboration between experiment and theory being executed by two individuals that worked very closely together for a period of about 15 years. The result is shown here a Janus-faced science person consisting of Prof. Espinosa Ferao and myself.



Again, a very different research field, being still in its infancy, the chemistry of metal complexes with radical P-ligands (represented by the dot). The first class of this type of compounds is shown here and the generation relies on a single electron oxidation step which creates the radical species. In a complicated reaction sequence it finally gives phospho-quinodimethane complexes (shown here). Together with two longtime collaborators and friends from Japan, we have described the redox aspects in phosphorus chemistry, a book that appeared in 2016.

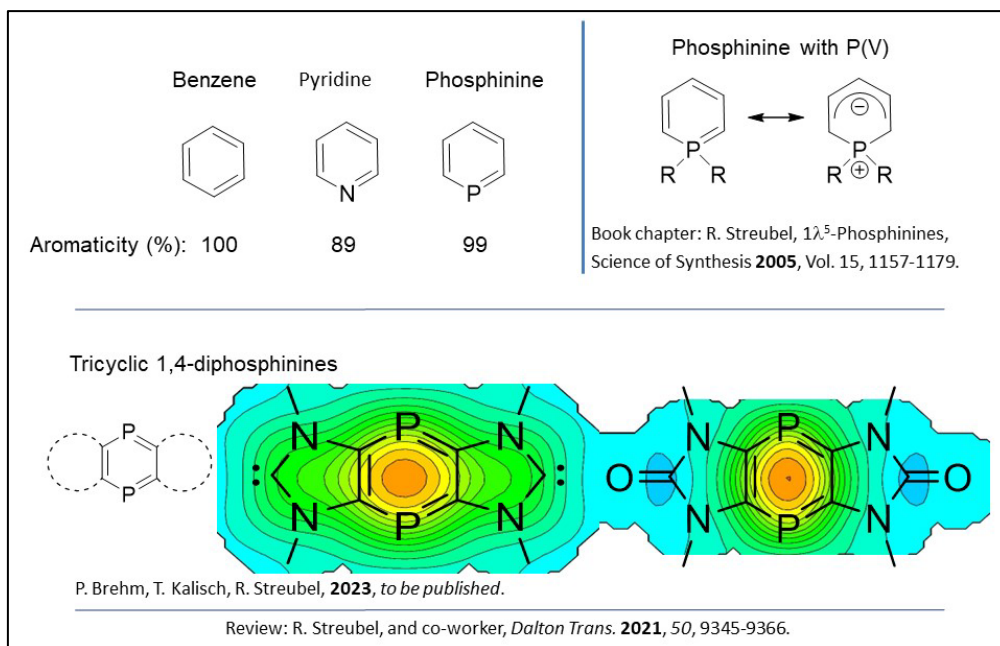
We have opened another field around 10 years ago which follows a totally different concept: the homolytic bond cleavage of O-N bonds to create a new reactive intermediate; the well known nitroxide called TEMPO is not formed. This can be used as radical initiator in the polymerization of styrene (see picture); but the reaction works also with other monomers. Here, our primary synthetic focus was on the tuning of the temperature regime required for the O-N bond cleavage.





The last research field I would like to present, is our work on novel aromatic P-heterocycles and the idea to design features of aromaticity and to tune the frontier molecular orbitals (FMOs) via fused rings. First of all, it should be noted that the aromaticity of phosphinine is very similar to that of benzene, and significantly more than pyridine. But there are also more opportunities as phosphorus can form more bonds than carbon and nitrogen which changes the bonding situation and, hence, the aromaticity. I described this in a book chapter almost 20 years ago.

Our approach began with the discovery of tricyclic diphosphinines which are fused to two identical ring units. Via a special theoretical method one can get information about a physical phenomenon called the “ring current”. As it is exemplified here the nature of the rings matter much as in the right side case (the heterocyclic urea) the ring current is present only in the middle ring. In contrast, on the left side (the heterocyclic carbene) it shows its presence in all three rings. Together with this also comes a change of the FMOs which are responsible for the reactivity of the phosphorus centers in the middle ring.



Conclusions are usually difficult which is even more true on the occasion of today. Molecular organic chemistry is enriched by other elements than carbon such as phosphorus, silicon and other next neighboring elements. Phosphorus becomes an even better “Carbon copy” if bound to a transition metal. The development of new concepts relying on highly reactive intermediates enable a large wealth of novel acyclic and cyclic structures. Small heterocyclic structures possessing differently polarized ring bonds and high ring strain such as oxaphosphiranes might become “epoxides of the 21st century”. From a different angle: Even Zen stone gardens may flourish if properly nurtured.


Molecular organic chemistry is enriched by other elements than carbon such as phosphorus, silicon and other next neighboring elements

Phosphorus becomes an even better “Carbon copy” if bound to a transition metal

The development of new concepts relying on highly reactive intermediates enable a large wealth of novel acyclic and cyclic structures

Small heterocyclic structures possessing differently polarized ring bonds and high ring strain such as oxaphosphiranes might become “epoxides of the 21st century”

From a different angle:
Even Zen stone gardens may flourish if properly nurtured






I would like to finish my lecture now but not without acknowledging all people involved in the research, who helped me to put my dreams into reality. As is always the case, it's the individuals who make up a research group who determine its "personality", dynamics, and success. My Research Group was very fortunate to have benefited from wonderful members from many countries such as Brasil, Japan, China, India, Pakistan, Sri Lanka, Russia, Ukraine, Turkey, Iran, Germany and, certainly not to forget, Spain! It is the hardwork and inventiveness of these many individuals who have produced the success and comradery that we have all enjoyed.

PhD Students:	PhD Students:	Postdocs:	Collaborators:
•Dr. A. Ostrowski	Dr. A. Koner	•Dr. A. A. Khan	•Prof. D. Gudat
•Dr. M. Hobbold	Dr. T. Heurich	•Dr. I. Kovacs	•Prof. F. Mathey
•Dr. S. Priemer	Dr. J. Faßbender	•Dr. L. Abdrakhmanova	•Prof. W.W. Schoeller
•Dr. U. Schiemann	Dr. I. Begum	•Dr. V. Nesterov	•Prof. John F. Nixon
•Dr. H. Wilkens	Dr. R. Kunzmann	•Dr. P. Malik	•Prof. L. Nyulaszi
•Dr. N. Hofmann	Dr. A. Schmer	•Dr. C. Schulten	•Prof. A. Espinosa Ferao
•Dr. E. Ionescu	Dr. A. Gese	•Dr. K. K. Manar	•Prof. A. J. Arduengo III
•Dr. C. Neumann	Dr. N. Rauf Naz	•Dr. S. Balasubramaniam	•Prof. M. Yoshifuji
•Dr. M. Bode	Dr. P. Junker	•Dr. S. Karwasara	•Prof. F. Teixidor
•Dr. H. Helten	Dr. S. Kermanshahian	•Dr. H. Zhu	•Prof. D. P. Gates
•Dr. S. Sauerbrey	Mr. N. Volk		•Prof. A. Frontera
•Dr. J. Marinas Perez	Mr. D. Biskup		•Prof. N. Tokitoh
•Dr. L. Duan	Mr. M. Ramachandran		•Prof. T. Sasamori
•Dr. A. Özbolat-Schön	Mr. F. Gleim		•Prof. C. Reed
•Dr. C. Albrecht	Mr. P. Brehm		•Prof. C. C. Cummins
•Dr. P. Kumar Mahji	Mr. T. Kalisch		•Prof. J. Protasiewicz
•Dr. M. Klein	Ms. T. Terschüren		•Prof. R. Boéré
•Dr. J. M. Villalba Franco			•Prof. G. Nikonov
•Dr. C. Murcia Garcia			•Prof. M. Yamashita
•Dr. A. W. Kyri			•Prof. M. Majumdar

Discurso de Investidura como Doctor Honoris Causa

Rainer Streubel

UNA RELACIÓN DIAGONAL: CARBONO Y FÓSFORO

Prof. Dr. Don José Luján Alcaraz, Rector Magnífico de la Universidad de Murcia

Prof. Dr. Don Francisco Guillermo Díaz Baños, Decano de la Facultad de Química

Estimados colegas

Señoras y señores.

Hoy es un gran honor para mí el recibir el doctorado Honoris Causa por la prestigiosa Universidad de Murcia, fundada en 1272 por el rey Alfonso X el Sabio y siendo, por tanto, la tercera universidad más antigua de España. Sabiendo que la mitad de ustedes no son químicos, intentaré ilustrar en los próximos 15-20 minutos lo que hemos conseguido durante los últimos 30 años. Mi conferencia cubrirá sólo el contenido de mis *reviews* y capítulos de libros.

Hablemos ahora sobre dos elementos “carbono y fósforo” que, no perteneciendo al mismo grupo de la tabla periódica, se dice que están diagonalmente relacionados. Esto significa que la química del primer y segundo elemento de un grupo determinado es, a menudo, más diferente que la de aquéllos en relación diagonal de uno respecto al otro, como carbono y fósforo. En mi conferencia abordaré tres aspectos: 1) cuán similares pueden ser, 2) cuáles son las consecuencias y 3) cuáles son las diferencias.





Pero tengo otro objetivo que está ilustrado en esta fotografía de un jardín Zen: cada piedra tiene su propia “esfera”, pero puede entrar en contacto con la siguiente – lo cual nos lleva a átomos, en particular, y a la química, en general.

Antes de hablar de moléculas muy elaboradas, que algunas veces son difíciles de apreciar, pero que juegan papeles cruciales en nuevos conceptos sintéticos, me gustaría proponer dos preguntas aparentemente simples: 1) ¿cuál es la diferencia entre química orgánica e inorgánica? y 2) ¿por qué la química del carbono es tan importante hoy?

- 1) Antes de que la química fuera firmemente establecida como disciplina científica, se utilizaba el concepto de “vitalismo”: la materia orgánica está dotada de una “fuerza vital”. Hasta que en 1828 F. Wöhler consiguió una transformación fundamental de compuestos inorgánicos en un compuesto orgánico llamado “urea”, que es parte de la orina.
- 2) Casi 30 años después, Perkin consiguió la síntesis del primer colorante. Poco después, Kekulé y Couper desarrollaron el concepto de estructura química y de la teoría de enlace. El año siguiente Wurtz describió la primera estructura heterocíclica, el óxido de etileno (oxirano) – el anillo de tres miembros aquí mostrado. De nuevo, Kekulé reconoció – o mejor dicho, soñó – la constitución de los compuestos aromáticos – la fórmula del benceno mostrada aquí. A. von Baeyer sintetizó poliacetileno a partir del monómero acetileno. Pero él también contribuyó decisivamente en conceptos como la tensión, el enlace y la estructura de anillos carbonados. Finalmente, pero no menos importante, F. Bayer sintetizó el ácido acetilsalicílico, también conocido como “Aspirina”, cuya fórmula química se muestra aquí.

Echemos ahora un vistazo al desarrollo de la química de los elementos del bloque “p” en los últimos 60 años.

Comenzó con irritación cuando aparecieron los primeros informes sobre “moléculas con enlaces especiales”: se formó y detectó fosfa-acetileno en fase gas y se sintetizó fosfabenceno. En los 70 se sintetizaron análogos estables de alquenos poseyendo un doble enlace. El logro real vino con la aparición de los

difosfenos, que son especiales porque tienen un doble enlace entre dos elementos del tercer periodo (átomos de fósforo), lo cual era inaudito y que, finalmente, puso bajo tierra la regla del doble enlace.

En la segunda parte de mi conferencia intentaré evitar la mayoría de los “nombres químicos extraños” de compuestos. Estos apasionantes descubrimientos mostrados aquí acarrearón un enorme desarrollo en los 90 y la publicación de dos monografías por parte de los principales investigadores en el campo, incluyendo el supervisor de mi estancia postdoctoral (y del Prof. Espinosa), el Profesor F. Mathey. Estos autores también acuñaron la expresión “fósforo, la copia carbonada”.

Resulta interesante mirar más detenidamente algunos aspectos fundamentales de enlace en alquenos y fosfa-alquenos que permitirán entender (algunas) similitudes y diferencias. Si miramos a estos dos fragmentos moleculares, R_2C and RP , observamos que el fósforo tiene más electrones (los “puntos”). Pero sólo se necesitan dos electrones por fragmento para crear los dos enlaces (= doble enlace) entre los dos fragmentos.

En los años 80 se describió un descubrimiento sintético fundamental por el grupo de F. Mathey: la descomposición térmica de esta molécula genera un nuevo intermedio fosforado de vida corta. Este intermedio no pudo ser aislado, ni siquiera observado, pero sí atrapado mediante reacciones específicas con sistemas con dobles enlaces $C=C$ para formar diversos heterociclos. Esta nueva estrategia sintética basada en especies efímeras había abierto nuevas rutas y fue amplia y globalmente reconocida.

Pero había también un significativo potencial sin explotar, que tuvimos suficiente suerte de reconocer y que pudo ser utilizado en los años siguientes. Esto es lo que será explicado en las siguientes diapositivas.

Las diferencias más importantes resultan obvias cuando se mira a los fragmentos carbonados y fosforado aquí mostrados. Ambos tienen dos sustituyentes en la misma situación respecto a los denominados orbitales moleculares frontera (en inglés, FMO) responsables de la reactividad.

Cuando inicié mi investigación independiente en la Universidad Técnica de Brawunschweig, descubrí un inusual reagrupamiento (mostrado aquí) en el que muchos átomos cambian sus posiciones y conectividad. Pero, de forma más importante, este heterociclo altamente tensionado es capaz de liberar el mismo tipo de intermedio reactivo, pero a temperatura mucho más baja. Esto





resultó cambiar significativamente la aplicabilidad en química heterocíclica fosforada, lo que mostraré en las siguientes diapositivas.

Aparte de esto, este anillo super-tensionado pudo ser fácilmente expandido en uno o dos átomos a través de diferentes métodos, incluyendo los iniciados por ácidos de Brønsted estequiométricos y las reacciones redox catalíticas.

Al empezar a investigar la estabilidad térmica de este nuevo sistema cíclico, observamos una reacción muy interesante, aunque enigmática: los productos fueron obtenidos en muy bajo rendimiento, lo que parecía indicar la formación de un nuevo intermedio reactivo, un 1,3-dipolo.

La primera evidencia de que éste pudiera convertirse en un elemento de construcción sintético importante se obtuvo en una reacción de tres componentes, formándose un nuevo 1,3-dipolo en una reacción de intercambio de nitrilo. A pesar de ser más estable y proporcionar productos en excelente rendimiento, tuvo que ser atrapado con moléculas portadoras de dobles o triples enlaces para dar una amplia variedad de heterociclos fosforados de 5 miembros, algunos de los cuales son análogos fosforados de heterociclos nitrogenados de importancia biológica.

En la misma línea pudieron obtenerse otros dipolos transitorios con sistemas portadores de dobles enlaces heteroatómicos, tales como carbonilos e iminas. Pero en este caso ocurre preferencialmente el cierre de anillo para dar complejos metálicos de estos heterociclos inusuales. Todos estos descubrimientos originaron sus propias áreas de investigación debido a la tensión de anillo y la diferente polaridad de los enlaces endocíclicos, que podríamos romper selectivamente. Esta química ha sido recientemente recogida en dos *reviews*.

Hace 15 años conseguimos otro gran descubrimiento: el desarrollo de la química de complejos de (litio/cloruro) fosfinidenoide, íntimamente relacionados con los carbenoides, que son estructuras clave en libros de texto de química orgánica sintética. Esta química ha sido recientemente recogida en una revisión en *Accounts of Chemical Research*.

Estas estructuras tipo salino pueden ser fácilmente preparadas en disolución por cualquier estudiante de grado, mínimamente entrenado, y permiten el acceso a una química muy rica y novedosa.

Pero antes de explicar dos aplicaciones en química heterocíclica, quiero mostrarles una estructura calculada (por mi amigo el Prof. Espinosa Ferao) de estos compuestos, térmicamente muy lábiles, para ilustrar su inusual forma de enlace. Estos compuestos intermedios pueden reaccionar con derivados carbonílicos y epóxidos para dar los correspondientes complejos metálicos, aislados con rendimientos muy elevados. El año pasado, casi exactamente 160 años después del descubrimiento de los epóxidos (oxiranos) por Wurtz, pudimos obtener los primeros ejemplos P descomplejados de heterociclos de tres y cuatro miembros, los oxafosfiranos y oxafosfetanos. Aquí se muestra la estructura de rayos X de este último. Ambos anillos están muy tensionados, al igual que los oxiranos y oxetanos y, por tanto, son candidatos muy prometedores para nuevos polímeros, para los que prevemos nuevas propiedades interesantes, como ser degradable a demanda y tener propiedades ignífugas. Esta combinación única sería de gran interés tanto para pinturas como para tejidos y revestimientos. Por ello, en estos momentos nos estamos esforzando mucho por establecer las condiciones óptimas de polimerización.

Ahora me gustaría hablar de un campo de investigación muy diferente, que hemos desarrollado durante los últimos 7 años. Hemos estudiado varias familias de aductos con ligandos sobre el fósforo y hemos encontrado muchas similitudes con la química clásica de coordinación de metales. Aquí se muestra la correlación de la energía de disociación del enlace (BDE) y la DCE_1 .

Esto servirá como ejemplo típico de la larga y fructífera colaboración entre los aspectos experimentales y la teoría llevada a cabo por dos individuos trabajando muy estrechamente durante un periodo de unos 15 años. El resultado se muestra aquí: una personificación de la ciencia con dos caras de Jano, que consiste en el Prof. Espinosa y yo mismo.

De nuevo, un campo de investigación muy distinto, aún en pañales, la química de los complejos metálicos con ligandos fosforados radicalarios (representado en la fórmula con el punto sencillo). La primera clase de este tipo de compuestos se muestra aquí y su generación se basa en un proceso de oxidación de monoeléctrico que crea la especie radical. En una complicada secuencia de reacción se obtienen finalmente complejos de fosfa-quinodimetano (mostrados aquí). Junto con dos antiguos colaboradores y amigos de Japón, hemos descrito aspectos redox la química del fósforo en un libro que se publicó en 2016.





Hace unos 10 años, abrimos otro campo de investigación que sigue un concepto totalmente diferente para generar ligandos radicales: la escisión homolítica térmica de enlaces O-N para crear un nuevo intermedio reactivo. El bien conocido nitróxido denominado "TEMPO" no se forma.

Estos nuevos intermedios se utilizaron como iniciadores radicalarios en la polimerización del estireno (véase la imagen), aunque la reacción también funciona con otros monómeros. En este caso, nuestro principal objetivo sintético se centró en el ajuste del régimen de temperatura necesario para la escisión selectiva del enlace O-N.

El último campo de investigación que me gustaría presentar es nuestro trabajo sobre nuevos heterociclos fosforados aromáticos. Aquí, la idea principal era diseñar algunas características de aromaticidad y sintonizar los orbitales moleculares frontera (FMO) mediante la correcta elección de los anillos fusionados.

En primer lugar, hay que señalar que el grado de aromaticidad de la fosfinina es muy similar al del benceno, y significativamente superior al de la piridina. Pero el átomo de fósforo también tiene mayor variabilidad, ya que puede formar más enlaces que el carbono o el nitrógeno, y esto cambia la situación de los enlaces y, por tanto, de aromaticidad. Esto ya lo describí en un capítulo de un libro hace casi 20 años.

Nuestro enfoque sintético comenzó con el descubrimiento de difosfininas tricíclicas estables fusionadas con dos unidades periféricas de anillo idénticas. A través de un método teórico especial se puede obtener información sobre un fenómeno físico llamado "corrientes de anillo", relacionado con la aromaticidad. Como se ejemplifica aquí la naturaleza de los anillos importa mucho, puesto que, como se muestra en el lado derecho (la urea heterocíclica), la corriente de anillo (zonas naranja y verde) está presente sólo en el anillo central. Por el contrario, en el lado izquierdo (el anillo carbénico heterocíclico) la corriente anular muestra su presencia en los tres anillos. Junto a esto se producen cambios de los FMO, responsables en gran medida de la reactividad de los centros de fósforo en el anillo central.

Las conclusiones son siempre difíciles, lo que es aún más cierto hoy en esta ocasión. Pero sin duda se pueden hacer las siguientes afirmaciones:

- La química orgánica molecular se enriquece por la presencia de otros elementos distintos al carbono, tales como fósforo, silicio y otros elementos vecinos
- El fósforo se convierte en una mejor “copia carbonada” cuando está complejado por un metal de transición
- El desarrollo de nuevos conceptos basados en intermedios altamente reactivos permite el acceso a una amplia variedad de nuevas estructuras acíclicas y cíclicas
- Estructuras heterocíclicas pequeñas poseyendo enlaces endocíclicos distintamente polarizados y elevada tensión de anillo, tales como oxafosfiranos, podrían constituir los “epóxidos del siglo XXI”

Desde un ángulo diferente: incluso los jardines Zen de piedras pueden florecer si se alimentan apropiadamente.

Quisiera terminar aquí mi discurso, pero no sin antes agradecer a todas las personas involucradas en esta investigación, que me ayudaron a convertir mis sueños en realidad. Como ocurre siempre, son los individuos que conforman un grupo de investigación los que determinan su “personalidad”, dinámica y éxito. Mi grupo de investigación ha sido muy afortunado de beneficiarse de la contribución de miembros de muchos países, tales como Brasil, Japón, China, India, Pakistán, Sri Lanka, Rusia, Ucrania, Turquía, Irán, Alemania y, ciertamente, sin olvidar ¡España! Es el trabajo duro y la inventiva de estos numerosos individuos lo que ha producido el éxito y la camaradería que todos hemos disfrutado.

