



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Facultad de Química

Trabajo Fin de Máster

***“SÍNTESIS DE NUEVAS
N-SILILFOSFORANIMINAS USANDO
NUCLEÓFILOS BIFUNCIONALES”***

Máster en Química y Desarrollo Sostenible

María Cocina Fernández de Córdoba

Julio 2015

LISTADO DE ABREVIATURAS

aprox.	Aproximadamente
Bu	Butilo
δ	Desplazamiento químico
Da	Dalton
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
DMAP	4- dimetilaminopiridina
eq	Equivalentes
Et	Etilo
GPC	Gel Permeation Chromatography
h	Horas
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertzio
IPD	Índice de polidispersidad
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
Me	Metilo
M_n	Peso molecular promedio en número
ORTEP	Oak Ridge Termall Ellipsoide Plot
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
rac	Racémico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ROP	Ring Opening Polymerization
T	Temperatura
t	Tiempo
t.a.	Temperatura ambiente
^tBu	Tert-butilo
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta- Visible

ÍNDICE

I. Introducción	3
1. Fosforaniminas	3
1.1. Estructura y Enlace	4
1.2. Síntesis de Fosforaniminas	6
1.2.a. Reacción de Staudinger	6
1.2.b. Reacción de Kirsanov	7
1.2.c. Halogenación Oxidante	8
1.3. Reactividad de las Fosforaniminas	9
1.3.a. Reacciones de Adición 1,2	9
1.3.b. Ciclodimerizaciones	10
1.3.c. Reacción de aza-Wittig	11
1.4. Aplicaciones de las Fosforaniminas	12
1.4.a. Ligandos en Química de los Elementos Representativos	12
1.4.b. Ligandos en Química de Metales de Transición: Aplicaciones en la Polimerización Catalítica de Olefinas	13
1.4.c. Precursores Monoméricos de Polímeros Inorgánicos: Polifosfacenos	15
2. Síntesis de Polifosfacenos: Polimerización mediante Reacciones de Condensación	18
2.1. Polimerización Aniónica	18
2.2. Polimerización Catiónica por Condensación Térmica	20
2.3. Polimerización Catiónica Viva a Temperatura Ambiente	21
3. λ^5-P-Ciclo-fosforaniminas	22

II. Objetivos	29
III. Discusión de Resultados	33
1. Síntesis de λ^5-P-N-trimetilsilil-fosforaniminas	33
1.1. Síntesis de λ^5-P-N-trimetilsilil-fosforaniminas mediante halogenación oxidante de λ^5-P-N-bis(trimetilsilil)-aminofosfinas	34
1.1.a. Síntesis de las aminofosfinas λ^5 -P-(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilo)-N,N'-bis(trimetilsilil)fosfina (2), λ^5 -P-(2,2'-dioxi-1,1'-binaftilo)-N,N'-bis(trimetilsilil) fosfina (3) y λ^5 -P-(1,2-dioxifenilo)-N'-bis(trimetilsilil)fosfina (4)	34
1.1.b. Halogenación oxidante: Síntesis de las fosforaniminas λ^5 -P-(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilo)-N-trimetilsililfosforanimina (5), λ^5 -P-(2,2'-dioxi-1,1'-binaftilo)-N-trimetilsililfosforanimina (6) y λ^5 -P-(1,2-dioxifenilo)-N-trimetilsililfosforanimina (7)	36
1.2. Síntesis de λ^5-P-N-trimetilsilil-fosforaniminas mediante reacción directa de los dioles 1,1'-bifenil-2,2'-diol, R-1,1'-binaftil-2,2'-diol y 1,2-bencenodiol con $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (8)	40
2. Estudio de la Reacción de Polimerización catiónica viva de las λ^5-P-N-trimetilsililfosforaniminas 5 y <i>rac</i>-/R- 6	47
3. Estudio teórico de la R. de Polimerización catiónica viva de las λ^5-P-N-trimetilsililfosforaniminas 5 y <i>rac</i>-6 mediante cálculos DFT	51
IV. Conclusiones	57

V. Parte Experimental	61
1. Condiciones Generales de Reacción	61
2. Instrumentación	62
2.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	63
2.2. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	63
2.3. Cromatografía de Exclusión por Tamaño (GPC)	63
2.4. Polarimetría	64
2.5. Estudios de Difracción de Rayos X	64
3. Síntesis de Cl₂P=NSiMe₃ (1)	66
4. Síntesis de Cl₃P-N(SiMe₃)₂ (8)	67
5. Síntesis de C₁₂H₈O₂P-N(SiMe₃)₂ (2)	68
6. Síntesis de C₂₀H₁₂O₂P-N(SiMe₃)₂ (3)	69
7. Síntesis de C₆H₄O₂P-N(SiMe₃)₂ (4)	70
8. Síntesis de (C₁₂H₈O₂)ClP=N(SiMe₃) (5)	72
9. Síntesis <i>rac/R</i>-(C₂₀H₁₂O₂)ClP=N(SiMe₃) (<i>rac/R</i>-6)	73
10. Síntesis de (C₆H₅O₂)₂ClP=N(SiMe₃)₂ (11)	74
11. Cálculos DFT	76

I. INTRODUCCIÓN

I. Introducción

1. Fosforaniminas

Las fosforaniminas, $R_3P=N-R'$, también conocidas como iminofosforanos o monofosfacenos, han sido objeto de un intenso estudio durante los últimos 70 años.¹ De esta forma, han sido extensamente utilizadas en una gran variedad de campos dentro de la química orgánica e inorgánica, la catálisis, la química de coordinación y la química de polímeros y materiales.

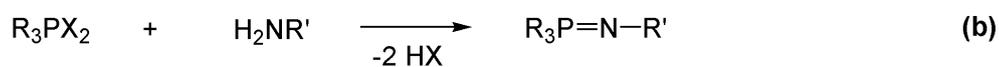
Aunque fueron descubiertas por Staudinger y Meyer en 1919 en la reacción entre fosfinas terciarias (R_3P) y azidas orgánicas ($R'N_3$)² (Esquema 1a), el desarrollo de su química (síntesis y reactividad) permaneció latente hasta mediados del siglo pasado, cuando Kirsanov y colaboradores desarrollaron un nuevo método de síntesis sin la participación de azidas orgánicas (Esquema 1b).³ El interés inicial en la preparación de fosforaniminas surgió de sus similitudes químicas y estructurales con los iluros de fósforo, $R_3P=CR'_2$, capaces de transferir un grupo metileno ($=CH_2$) a compuestos carbonílicos a través de un proceso conocido como la reacción de Wittig (Esquema 1c).⁴ De forma análoga, las fosforaniminas actúan como agentes de transferencia de grupos imina ($=NR$) a compuestos carbonílicos en la reacción conocida como aza-Wittig (Esquema 1d).¹

¹ (a) Regitz, M.; Scherer, O. J., Ed. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Georg Thieme Verlag: New York, 1990. (b) Johnson, A. W., *Ylides and Imines of Phosphorus*; John Wiley & Sons: New York, 1993.

² Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.

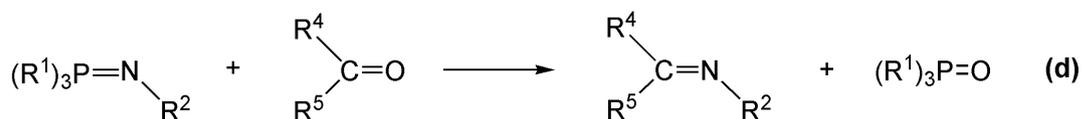
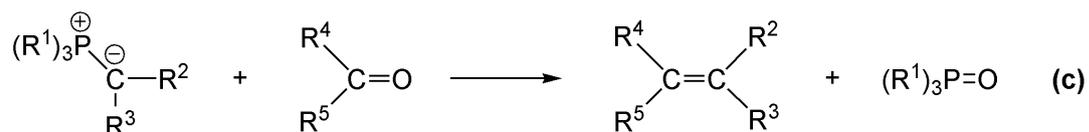
³ Kirsanov, A. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 426.

⁴ (a) Vedejs, E. *Science* **1980**, 207, 42. (b) Wittig, G. *Science* **1980**, 210, 600.



R= Alquilo, Arilo ó X

X= Cl, Br



Esquema 1: (a) Reacción de Staudinger. (b) Reacción de Kirsanov. (c) Reacción de Wittig. (d) Reacción de Aza-Wittig.

1.1. Estructura y Enlace

El doble enlace fósforo-nitrógeno es uno de los enlaces inorgánicos más estudiados dentro de la tabla periódica. La suma de los radios covalentes fósforo-nitrógeno para un enlace simple es de 1.84 Å y de 1.62 Å para uno doble.⁵ En las fosforaniminas las longitudes de enlace típicas P-N se mueven en el intervalo de 1.54 Å a 1.60 Å,⁶ lo que está dentro del rango predicho por la suma de los radios covalentes de P y N en un doble enlace fósforo-nitrógeno.

⁵ Pauling, L. *Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.

⁶ Allen, C. W. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 137.

Mientras que el doble enlace fósforo-nitrógeno presente en las fosfiminas ($\text{RP}=\text{NR}'$) puede explicarse en términos de una combinación de interacciones σ y π que implican una hibridación sp^2 del fósforo y del nitrógeno, el enlace fósforo-nitrógeno en las fosforaniminas es más complejo. Las primeras descripciones utilizando la teoría del enlace de valencia requerían la existencia de una hipervalencia sobre el fósforo, sugiriendo que el doble enlace P-N era el resultado del solapamiento entre un orbital $2p$ lleno del nitrógeno y un orbital $3d_{xy}$ o $3d_{xz}$ vacío del fósforo, creando un enlace π formal a través de un solapamiento $d\pi_{\text{P}}-p\pi_{\text{N}}$ (Figura 1-I).⁷ Sin embargo, estudios posteriores utilizando cálculos teóricos *ab initio*, mostraron que, por lo general, los orbitales d presentan una contribución muy pequeña al enlace entre elementos pesados de los grupos principales debido, principalmente, a su alta energía.⁸ Por lo tanto, un modelo alternativo y más adecuado para describir el doble enlace P(V)-N sería un covalente fuertemente polarizado. De esta forma, las fosforaniminas pueden describirse por medio de una estructura zwitteriónica (como los iluros fósforo), donde el enlace P-N es un enlace covalente sencillo altamente polarizado (Figura 1-II).⁹ Esta descripción explicaría mediante interacciones electrostáticas (es decir, sin involucrar la participación de orbitales d del fósforo) la corta distancia del enlace P-N observada en las fosforaniminas (Figura 1).

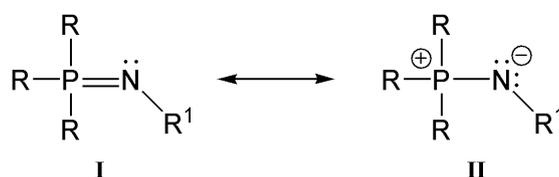


Figura 1: Estructuras neutra (I) y zwitteriónica (II) que explican el enlace P-N en las fosforaniminas.

⁷ (a) Dewar, M. J. S.; Lucken, E. A. C.; Whitehead, M. A. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423. (b) Mitchell, K. A. R. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 157.

⁸ (a) Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1051. (b) Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.

⁹ (a) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth Heinemann: New York, 2002. (b) Kocher, N.; Leusser, D.; Murso, A.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3622.

La presencia de un átomo de nitrógeno de geometría trigonal (Figura 1) induce un ángulo P-N-R de 120°. En efecto, la mayoría de las fosforaniminas tienen un ángulo P-N-R de entre 110° y 130°. Sin embargo, se han descrito estructuras cristalinas de fosforaniminas con ángulos de 140° y mayores.⁶

1.2. Síntesis de Fosforaniminas

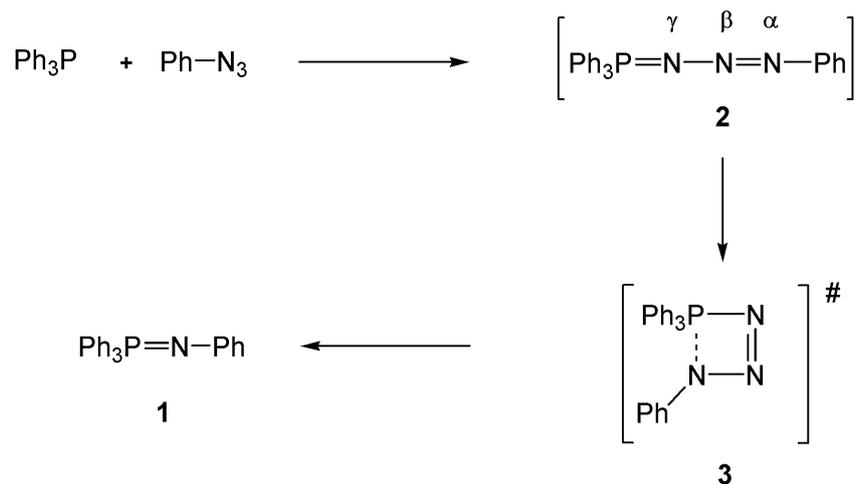
1.2.a. Reacción de Staudinger

La primera fosforanimina $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N-Ph}$, (**1**) fue preparada en 1919 por Staudinger y Meyer a partir de Ph_3P y PhN_3 .² Desde entonces, y haciendo uso de esta reacción, se han preparado un gran número de fosforaniminas con diferentes sustituyentes sobre el fósforo y el nitrógeno.¹⁰

El mecanismo de la reacción de Staudinger implica el ataque nucleofílico de la fosfina al nitrógeno (γ) terminal de la azida, dando lugar a un intermedio fosfazida (**2**), que sufre un reordenamiento intramolecular a través de un estado de transición de cuatro centros (**3**) para generar la fosforanimina (**1**), desprendiéndose en el proceso una molécula de nitrógeno. (Esquema 2).¹¹

¹⁰ (a) Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437. (b) Scriven, E. F. V.; Turnbull, K., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 298. (c) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353. (d) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.

¹¹ (a) Leffler, J. E.; Honsber, U.; Tsuno, Y.; Forsbald, I. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4810. (b) Franz, J. E.; Osuch, C. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 841. (c) Bock, H.; Wiegrabe, W. *Angew. Chem.* **1963**, *2*, 484. (d) Thayer, J. S.; West, R. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 406. (e) Kroshefsky, R. D.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3090. (f) Molina, P.; Arques, A.; Cartagena, I.; Obon, R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2521.



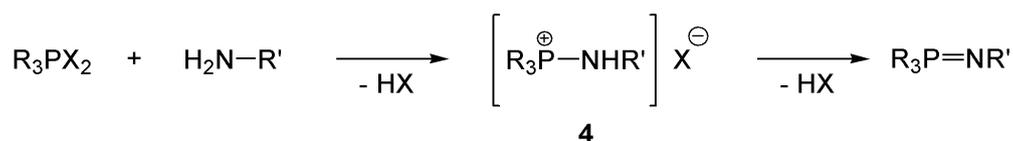
Esquema 2: Mecanismo de la reacción de Staudinger.

1.2.b. Reacción de Kirsanov

Si bien la reacción de Staudinger permite el acceso a una amplia variedad de fosforaniminas, una limitación importante viene impuesta por el acceso a una azida orgánica apropiada. Por otra parte, algunas de las azidas orgánicas empleadas presentan una alta inestabilidad térmica.

En 1950, A. V. Kirsanov y colaboradores desarrollaron un método alternativo de síntesis de fosforaniminas a partir de pentacloruro de fósforo (PCl_5) y una arilamina primaria ArNH_2 , en presencia de una base (generalmente una amina terciaria).³ Desde entonces, la reacción de Kirsanov ha sido uno de los métodos de síntesis de fosforaniminas más extensamente utilizados, extendiéndose también a tri(alquil/aryl)dihaluros de fósforo (R_3PX_2) (Esquema 3).¹²

¹² Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)* **1960**, 30, 3018.



Esquema 3: Reacción de Kirsanov.

El mecanismo de la reacción transcurre a través de un ataque nucleofílico de la amina primaria al enlace P-X (X = halógeno) para dar lugar a la sal de aminofosfonio intermedia (**4**) con la pérdida de una molécula de HX (Esquema 3). La posterior pérdida de una segunda molécula de HX genera la fosforanimina deseada con altos rendimientos. Esta metodología se ha extendido al uso de amoníaco, hidrazinas, hidrazidas, sulfonamidas, aminas quirales, aminas heterocíclicas y diaminas. Cuando se emplean aminas primarias de alquilo es necesaria la presencia de bases fuertes como amiduros de sodio para que se produzca la segunda desprotonación.¹³

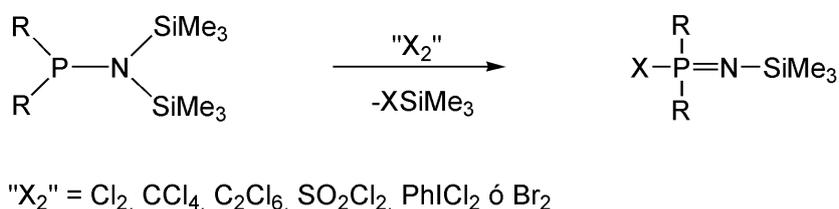
1.2.c. Halogenación Oxidante

Una síntesis alternativa de *P*-(halógeno)fosforaniminas, que no requiere el uso de azidas o exceso de bases, es la halogenación oxidativa de bis(*N*-silil)-aminofosfinas (Esquema 4). Esta reacción fue llevada a cabo por primera vez por Schmutzler y colaboradores en 1965.¹⁴ Las aminofosfinas son preparadas a partir de bis(trimetilsilil)-amiduro de litio, LiN(SiMe₃)₂, y una clorofosfina, R₂PCL (R = alquilo, arilo o halógeno), para dar lugar a la correspondiente aminofosfina R₂P-N(SiMe₃)₂ y LiCl. La posterior halogenación oxidante utilizando una fuente de "X₂" como Cl₂, CCl₄, C₂Cl₆, SO₂Cl₂, PhICl₂ o Br₂

¹³ Zimmer, H.; Singh, G. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483.

¹⁴ Schmutzler, R. *J. Chem. Commun.* **1965**, 2, 19.

conduce a la deseada *P*-(halógeno)fosforanimina (generando una molécula de X-SiMe₃, ver Esquema 4).¹⁵



Esquema 4: Halogenación oxidante de aminofosfinas.

Este método de síntesis ha resultado especialmente adecuado para preparar (*N*-silyl)fosforaniminas, moléculas muy empleadas como ligandos en química de coordinación¹⁶ debido a la labilidad del enlace N-Si y la eliminación relativamente fácil de X-SiMe₃.

1.3. Reactividad de las Fosforaniminas

1.3.a. Reacciones de Adición 1,2

Las fosforaniminas sufren reacciones de hidrólisis con relativa facilidad debido a la naturaleza polar del doble enlace fósforo-nitrógeno. Por ejemplo, las *N*-(alquil)fosforaniminas se hidrolizan rápidamente en contacto con el aire húmedo para dar lugar a alquilaminas primarias y óxidos de fosfina.¹³ Por el contrario, las *N*-

¹⁵ (a) Roesky, H. W.; Grimm, L. F. *Angew. Chem.* **1970**, *9*, 244. (b) Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1875. (c) Ford, R. R.; Goodman, M. A.; Neilson, R. H.; Roy, A. K.; Wettermark, U. G.; Wisian-Neilson, P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2063. (d) Burford, N.; Clyburne, J. A. C.; Gates, D. P.; Schriver, M. J.; Richardson, J. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 997. (e) Wang, B.; Rivard, E.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1690.

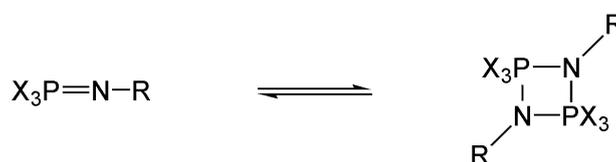
¹⁶ (a) Dehnicke, K.; Strähle, J. *Polyhedron* **1989**, *8*, 707. (b) Dehnicke, K.; Kreiger, M.; Massa, W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19.

(aril)fosforaniminas son más estables y sólo se hidrolizan en medios ácidos o básicos.¹⁷ La hidrólisis ácida se produce a través de la protonación del nitrógeno imínico seguido del ataque del agua al fósforo; la hidrólisis básica se produce a través del ataque del anión hidróxido al fósforo. Ambas rutas han demostrado ser buenas alternativas en la preparación de aminas primarias a partir de azidas sin la necesidad de agentes reductores fuertes. Del mismo modo, los alcoholes y las aminas reaccionan con las fosforaniminas bajo condiciones ácidas suaves por la adición de la funcionalidad E-H (E = O, N) a través del doble enlace fósforo-nitrógeno.¹⁸

1.3.b. Ciclodimerizaciones

Las *P*-(halógeno)-fosforaniminas pueden experimentar reacciones de ciclodimerización para dar lugar a diazadifosfetidinas (Esquema 5).

Estudios tanto experimentales como teóricos han demostrado que estas ciclodimerizaciones vienen controladas por factores tanto estéricos como electrónicos.¹⁹



Esquema 5: Equilibrio fosforanimina-diazadifosfetidinas.

La forma monomérica de las *P*-(halógeno)-fosforaniminas se ve favorecida cuando los impedimentos estéricos se centran en el átomo de nitrógeno, inhibiendo de este modo la dimerización. Por el contrario, la formación de diazadifosfetidinas se favorece cuando el átomo de nitrógeno presenta sustituyentes donadores de densidad electrónica y el de

¹⁷ Horner, L.; Oediger, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627, 142.

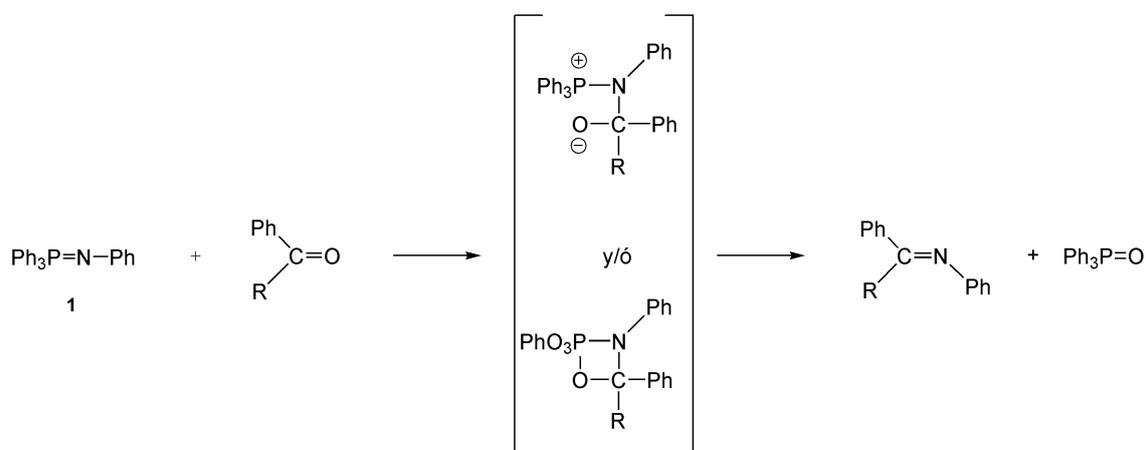
¹⁸ Cadogan, J. I. G.; Gosney, I.; Henry, E.; Naisby, T.; Nay, B.; Stewart, N. J.; Tweddle, N. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 189.

¹⁹ (a) Tarasevich, A. S.; Boldeskuhl, I. E.; Kukhar, V. P. *Russ. Chem. Revs.* **1986**, 55, 758. (b) Tsvetkov, E. N.; Korkin, A. A. *J. Gen. Chem.* **1989**, 59, 849.

fósforo aceptores, lo que favorece la polarización del enlace P-N. Algunas *mono-* o *P-* (*bishalógeno*)-fosforaniminas existe como una mezcla en equilibrio que contiene las formas monomérica y dimérica. Es posible conocer sus concentraciones relativas por la determinación mediante espectroscopia de ^{31}P -RMN.²⁰

1.3.c. Reacción de aza-Wittig

Como ya se ha comentado previamente las fosforaniminas fueron preparadas originalmente por Staudinger como agentes para la transferencia de grupos imino (=NR). La primera reacción de transferencia de un grupo imino se llevó a cabo entre la fosforanimina $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ph}$ (**1**) y los compuestos carbonílicos benzaldehído y benzofenona, dando lugar a las correspondientes iminas (bases de Schiff) y óxido de trifenilfosfina (Esquema 6).²



Esquema 6: Mecanismo de la reacción de aza-Wittig

Esta reacción permaneció prácticamente en el anonimato hasta 1953, cuando Wittig la reinterpretó usando iluros de fósforo en lugar de fosforaniminas. El resultado fue un método altamente eficiente para la preparación de alquenos, que más adelante recibió el

²⁰ (a) Riesel, L.; Sturm, D.; Nagel, A.; Taudien, S.; Beuster, A.; Karwatski, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 157. (b) Singer, R.; Storzer, W.; Schmutzler, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 154. (c) Riesel, L.; Sturm, D.; Zschunke, A.; Thomas, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 225.

nombre de reacción de Wittig (Esquema 1c) y por la que fue galardonado con el Premio Nobel en Química en el año 1979.¹ Debido al extraordinario impacto en la química orgánica sintética de la reacción de Wittig, la reacción de transferencia de grupos imina, descubierta por Staudinger y colaboradores, se empezó a denominar reacción aza-Wittig. Con los años esta reacción se ha extendido para incluir gran variedad de aldehídos, cetonas, cloruros de acilo, anhídridos, ésteres, cetonas, CO₂, CS₂, isocianatos, isotiocianatos, amidas e imidas, etc.²¹

1.4. Aplicaciones de las Fosforaniminas

1.4.a. Ligandos en Química de los Elementos Representativos

El anión $[R_3P=N]^-$ es isoelectrónico con $O=PR_3$, $[OSiR_3]^-$, $[NSiR_3]^{2-}$, y $[CSiR_3]^{3-}$, y forma compuestos covalentes estables con la mayor parte de los elementos del *bloque p*, con la excepción de los elementos del Período 6.²² Los complejos del tipo $[E-N=PR_3]$ (E = elemento del *bloque p*) se han estudiado ampliamente debido a su estructura y geometría molecular en estado sólido, que puede ser lineal (**Ia y Ib**, Figura 2) o cíclica μ_2 -N (**II**, Figura 2), siendo la forma cíclica la más favorecida en presencia de elementos E con carácter de ácidos de Lewis. La determinación estructural de un gran número de especies del tipo $[E-N=PR_3]$ reveló que los enlaces E-N y N-P tienen un significativo carácter de enlace múltiple debido a la corta distancia de enlace encontrada y, a la amplitud del ángulo E-N-P (encontrándose ángulos que van desde 120° a 150°). Por lo tanto, estas especies pueden representarse como contribución de las formas resonantes **Ia y Ib** (Figura 2).

²¹ Molina, P.; Vilaplana, M. L. *Synthesis* **1994**, 1197.

²² Dehnicke, K.; Weller, F. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103.

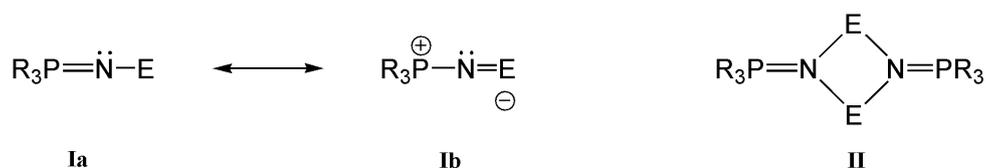


Figura 2: Enlace y estructura de complejos [E-N=PR₃].

1.4.b. Ligandos en Química de Metales de Transición: Aplicaciones en la Polimerización Catalítica de Olefinas

Los complejos formados por ligandos de tipo fosforanimina y metales de transición [M-N=PR₃] han sido extensamente estudiados. En este caso, además de la forma lineal y cíclica (**A** y **B** respectivamente en Figura 3), se observan estructuras μ₃-N cúbicas (**C**, Figura 3). La estructura depende de los factores electrónicos y estéricos presentes en el fragmento M-N-P. En general, con metales de transición de los primeros grupos, e.j. Ta, se favorece la forma **A**, mientras que metales de transición de los grupos finales, e.j. Fe, se favorece la estructura **C**.¹⁶

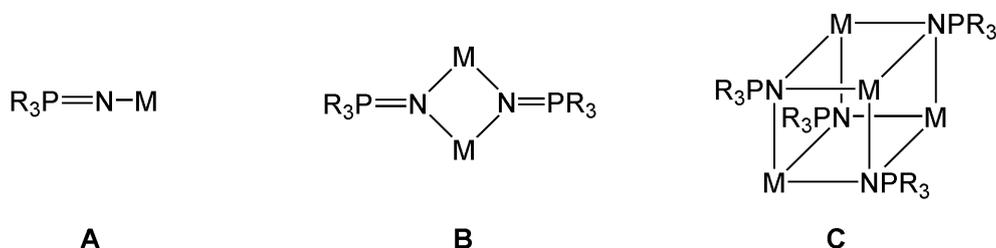
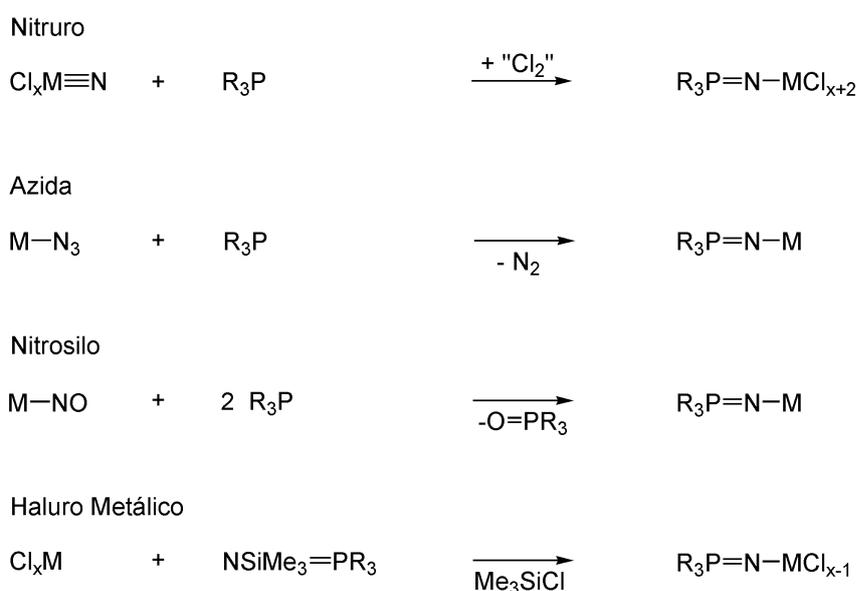


Figura 3: Distintas estructuras de los complejos de tipo [M-N=PR₃].

Formalmente, dentro de la unidad M-N-P, el par de electrones solitario está centrado sobre el átomo central de nitrógeno, siendo posible la donación de densidad electrónica a los orbitales *d* desocupados del centro metálico vecino.^{16b} El carácter múltiple del enlace M-N en estos complejos viene demostrado por su corta distancia en comparación

con la esperada para un enlace sencillo M-N y el ángulo de enlace M-N-P, que varía entre 130 y 180°. ⁶

Como resultado de los trabajos publicados por el grupo de Dehnicke (entre otros) existen múltiples rutas sintéticas hacia este tipo de complejos [M-N=PR₃], empleando como precursores complejos nitruro, azida, nitrosilo y haluros metálicos (Esquema 7). ^{16a}



Esquema 7: Diferentes rutas sintéticas hacia complejos de tipo [M-N=PR₃]

Recientemente, el desarrollo de ligandos fosforanimínicos en química organometálica se ha extendido al área de las polimerizaciones catalíticas de olefinas. En este sentido, Stephan y colaboradores han demostrado que el ligando [^tBu₃P=N]⁻ en presencia de un precursor adecuado de Ti²³ o Ir²⁴, da lugar a un complejo metálico (Figura 4) cuya actividad catalítica en la polimerización de etileno es comparable, e incluso superior, a

²³ (a) Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guérin, F.; Spence, R. E. v. H.; Xu, W.; Harrison, D. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 1116. (b) Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guérin, F.; Courtenay, S.; Kickham, J.; Hollink, E.; Beddie, C.; Hoskin, A.; Graham, T.; Wei, P.; Spence, R. E. v. H.; Xu, W.; Koch, L.; Gao, X.; Harrison, D. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 1937.

²⁴ Yue, N.; Hollink, E.; Guérin, F.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2001**, *20*, 4424.

la mostrada por los más conocidos catalizadores derivados de titanocenos y zirconocenos.²⁵

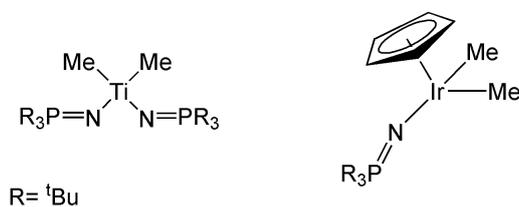


Figura 4 : Estructuras de los precursores metalo-fosforanimínicos de Ti e Ir catalíticos.

1.4.c. Precursores Monoméricos de Polímeros Inorgánicos: Polifosfacenos

Una de las aplicaciones más importantes de las fosforaniminas en la química moderna es la de servir de precursores en la síntesis de polifosfacenos.

Los polifosfacenos son polímeros inorgánicos que constan de cadenas lineales formadas por unidades repetitivas $[N=PR_2]$ (**5**),²⁶ en las que los átomos de fósforo se encuentran unidos a dos átomos o grupos monovalentes R además de a un átomo de nitrógeno. En la estructura general de estos polímeros (Figura 5) puede observarse la alternancia entre enlaces sencillo y doble fósforo-nitrógeno.

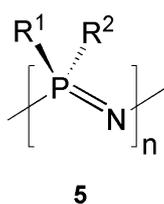


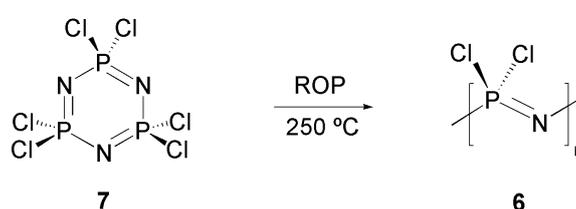
Figura 5: Estructura general de un polifosfaceno.

El primer ejemplo conocido de este tipo de polímeros fue el polidiclorofosfaceno, $[N=PCl_2]_n$ (**6**), que fue preparado por H. R Stokes en 1890 como un elastómero

²⁵ Stephan, D. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 2548.

²⁶ Allcock, H. R. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*; John Wiley & Sons: NY, 2003.

entrecruzado químicamente mal definido.²⁷ La química de los polifosfacenos permaneció inactiva durante un tiempo debido a la naturaleza altamente insoluble e hidrolíticamente inestable del $[N=PCl_2]_n$. Sin embargo, el interés por este tipo de macromoléculas aumentó considerablemente a mediados de los años sesenta cuando H. R. Allcock y K. L. Kugel publicaron la síntesis de polidiclorofosfaceno (**6**) soluble y lineal a partir de la polimerización térmica (250 °C) por apertura de anillo (ROP) del ciclo $[Cl_2P=N]_3$ (**7**) (Esquema 8).²⁸

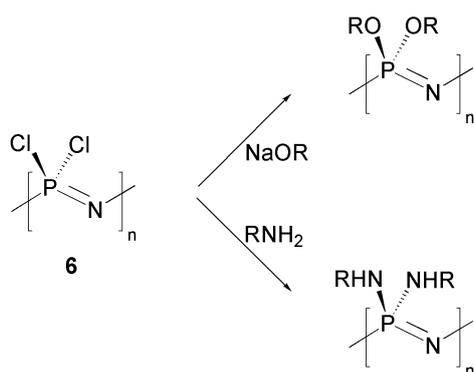


Esquema 8: Polimerización térmica por apertura de anillo del $[Cl_2P=N]_3$ (**7**).

Además, la sustitución de los enlaces P-Cl en el $[N=PCl_2]_n$ dio lugar a polímeros hidrolíticamente estables (Esquema 9). Así, mediante el uso de distintos nucleófilos (N-, O-, S-dadores, etc), se pueden obtener una gran variedad de polifosfacenos estables a la humedad y al aire, y, más aun, eligiendo el grupo R adecuadamente, se pueden obtener polifosfacenos con propiedades previamente escogidas.

²⁷ Stokes, H. R., *Amer. Chem. J.* **1897**, 19, 782.

²⁸ (a) Kugel, R. L.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4216. (b) Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J., *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1709.



Esquema 9: Sustitución nucleofílica macromolecular del polidiclorofosfaceno (6).

Por tanto, debido a las propiedades especiales que presenta el esqueleto fósforo-nitrógeno, responsable de que los polímeros sean flexibles, estables oxidativa y térmicamente, ignífugos y transparentes desde la región UV hasta aproximadamente la región de IR, así como a la gran variedad de grupos R, orgánicos, inorgánicos u organometálicos unidos al fósforo que controlan las propiedades físico-químicas (solubilidad, hidrofobicidad, adhesión, comportamiento como cristal líquido, biocompatibilidad) y, más actualmente, a los métodos de polimerización controlada que permiten el acceso a una gran variedad de nuevas arquitecturas poliméricas y a la síntesis de copolímeros de bloques, los polifosfacenos se han convertido en una de las familias de polímeros más estudiadas,²⁹ mostrando ser muy prometedores en diversas aplicaciones concretas,^{26,29a,b} que van desde su uso como lubricantes^{29c} y baterías,^{29d} hasta aplicaciones biomédicas^{29e-g} y portadores de fármacos.^{29g}

²⁹ (a) Gleria, M.; De Jaeger, R., *Phosphazenes: A Worldwide Insight*; Nova Science Publishers: New York, 2004. (b) Allcock, H. R. *Soft Matter* **2012**, 8, 7521–7532. (c) Liu, W.; Ye, C.; Zhang, Z.; Yu, L. *Wear* **2002**, 252, 394. (d) Alidaği, H. A.; Girgiç, O. M.; Zorlu, Y.; Hacivelioglu, F.; Çelik, S.U.; Bozkurt, A.; Kiliç, A.; Yeşilot, S., *Polymer* **2013**, 54, 2250. (e) Teasdale, I.; Brüggemann, O., *Polymers* **2013**, 5, 161. (f) Wilfert, S.; Iturmendi, A.; Schoefberger, W.; Kryeziu, K.; Heffeter, P.; Berger, W.; Brüggemann, O.; Teasdale, I. J., *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 287. (g) Teasdale, I.; Wilfert, S.; Nischang, I.; Brüggemann, O., *Polym. Chem.* **2011**, 828.

2. Síntesis de Polifosfacenos: Polimerización mediante Reacciones de Condensación

Aunque los métodos para preparar polifosfacenos son muy numerosos, siendo la ROP el método más ampliamente utilizado, en esta sección nos centraremos en aquellas polimerizaciones que utilizan como precursores a las fosforaniminas.

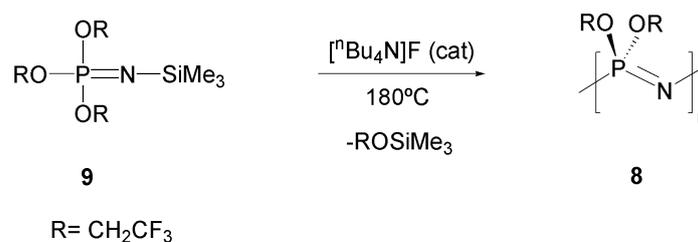
Este tipo de polimerizaciones surgen como consecuencia de las limitaciones que presenta la polimerización térmica del ciclo $[N=PCl_2]_3$ (**7**, Esquema 8)^{28,30} como son entre otras: (1) las altas temperaturas de reacción (aprox. 250 °C); (2) la imposibilidad de sintetizar (aril/alquil)-polifosfacenos y (3) el bajo control sobre el peso molecular y los índices de polidispersidad (IPD) de los polifosfacenos resultantes.

A continuación, vamos a describir los métodos de preparación de polifosfacenos basados en fosforaniminas, agrupándolos: a) Polimerizaciones Aniónicas y b) polimerizaciones catiónicas.

2.1. Polimerización Aniónica.

El bis(trifluoroetoxipolifosfaceno) $[(CF_3CH_2O)_2P=N]_n$ (**8**) puede ser preparado a partir de la ROP térmica del ciclo $[Cl_2P=N]_3$ (**7**), seguida de la sustitución de los enlaces P-Cl en el $[N=PCl_2]_n$ (**6**) resultante utilizando $NaOCH_2CF_3$. Una alternativa es la polimerización aniónica de la fosforanimina $[(CF_3CH_2O)_3P=NSiMe_3]$ (**9**) a 180 °C.³⁴ (Esquema 10).

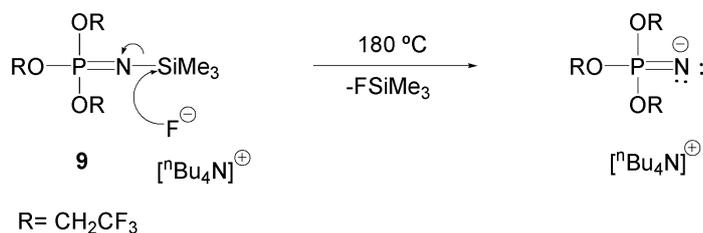
³⁰ Allcock, H. R., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2006**, 16.



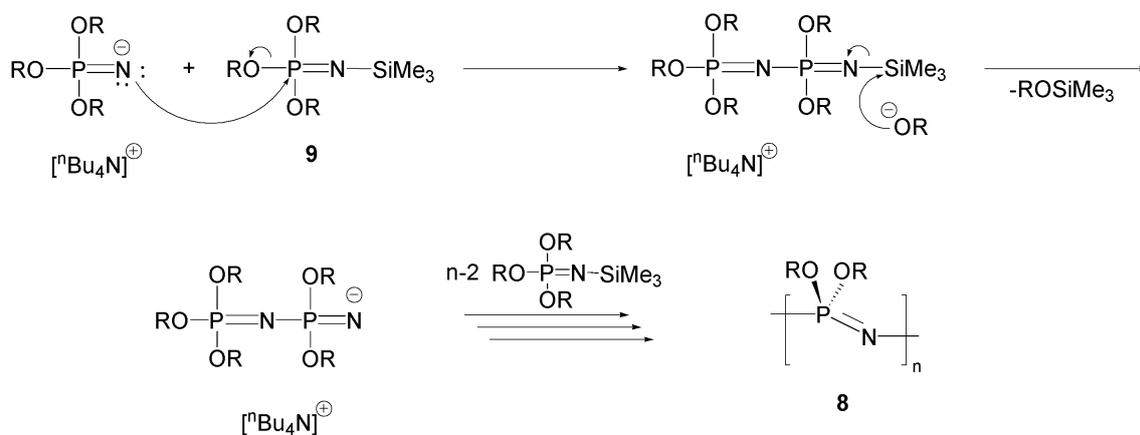
Esquema 10: Polimerización aniónica de la fosforanimina [(CF₃CH₂O)₃P=NSiMe₃] (**9**).

La polimerización está catalizada por [nBu₄N]F, donde el anión fluoruro favorece la eliminación de F-SiMe₃ dando lugar al intermedio aniónico [(CF₃CHO)₃P=N]⁻. Éste es capaz de atacar al átomo de fósforo de otro monómero desprendiendo una molécula de CF₃CH₂O⁻ que puede regenerar la especie activa responsable de la propagación de la cadena polimérica ([[(CF₃CHO)₃P=N]⁻]) por ataque al enlace N-Si de otro monómero y pérdida de una molécula de CF₃CH₂O-SiMe₃ (Esquema 11).³¹

Iniciación:



Propagación:



Esquema 11: Mecanismo de la polimerización aniónica de la fosforanimina [(CF₃CH₂O)₃P=NSiMe₃] (**9**).

³¹ (a) Matyjaszewski, K.; Moore, M. K.; White, M. L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6741. (b) Matyjaszewski, K.; Moore, M. K.; White, M. L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6741.

2.2. Polimerización Catiónica por Condensación Térmica

Aunque las reacciones de sustitución de los enlaces P-Cl en el polidiclorofosfaceno (**6**) dan acceso a más de 700 polifosfacenos distintos mediante un proceso de sustitución macromolecular,^{26,28a, 32} como ya se ha comentado anteriormente los alquil y aril polifosfacenos son inaccesibles a través de esta ruta. El tratamiento de $[N=PCl_2]_n$ (**6**) con reactivos organolíticos y de Grignard da como resultado la degradación de la cadena polimérica en vez de la sustitución macromolecular sobre el fósforo. Los (alquil/aril)-polifosfacenos fueron preparados por primera vez por R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson y colaboradores a principios de 1980 mediante la condensación térmica (180 °C) de fosforaniminas con fórmula general $[(CF_3CH_2O)R_2P=NSiMe_3]$ (**10**) (R = Alquilo o arilo).³³

El mecanismo por el cual transcurre esta polimerización aún no se conoce con exactitud, pero se propone que procede a través fosforaniminas catiónicas del tipo $[R_2P=NSiMe_3]^+$ (**[11]**⁺). Éstas puede actuar como iniciador de la polimerización de $[(CF_3CH_2O)R_2P=NSiMe_3]$ (**10**, R = Alquilo o arilo, Esquema 12).^{34,35}

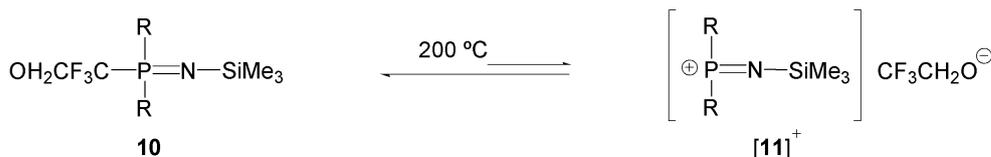
³² (a) Allcock, H. R.; Connolly, M. S.; Sisko, J. T.; Al-Shali, S., *Macromolecules* **1988**, 21, 323. (b) Allcock, H. R.; Pucher, S. R., *Macromolecules* **1994**, 27, 1071. (c) Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R., *Inorganic Polymers*, 2nd Ed.; Oxford University Press: New York, **2005**. (d) Cho, S.-Y.; Allcock, H. R., *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6338. (e) Phosphazenes: A World Wide Insight; Gleria, M., De Jaeger, R., Eds.; Nova Science: Hauppauge, NY, **2004**. (f) Carriedo, G. A.; Garcia-Alonso, F. J.; Gomez-Elipe, P.; Ignacio Fidalgo, J.; Garcia-Alvarez, J. L.; Presa-Soto, A., *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3833.

³³ Flindt, E. P.; Rose, H. Z., *Inorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 204.

³⁴ Presa Soto, A.; Thomas J. Taylor, T. J.; Huynh, K.; Lough, A. J. ; Swain, A.C.; Norman, N. C.; Russell, C.A.; Manners, I., *Macromolecules*, **2010**, 43, 7446.

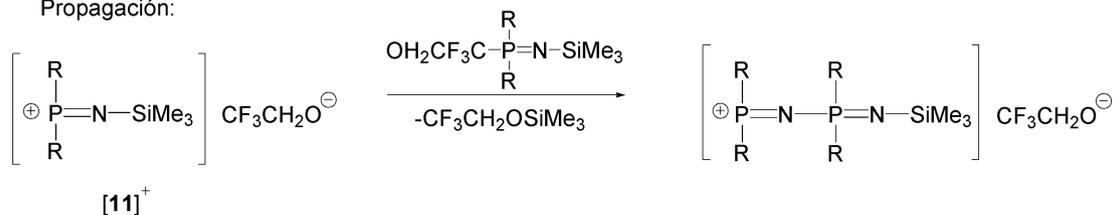
³⁵ (a) Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; Nelson, J. M.; Crane, C. A.; Manners, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 2213. (b) Nelson, J. M.; Primrose, A. P.; Hartle, T. J.; Allcock, H. R.; Manners, I. *Macromolecules* **1998**, 31, 947. (c) Prange, R.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **1999**, 32, 6390. (d) Chang, Y.; Prange, R.; Allcock, H. R.; Lee, S. C.; Kim, C. *Macromolecules* **2002**, 35, 8556.

Iniciación:



R= Alquilo o Arilo

Propagación:

**Esquema 12:** Mecanismo propuesto para la polimerización por condensación térmica.

2.3. Polimerización Cationica Viva a Temperatura Ambiente.

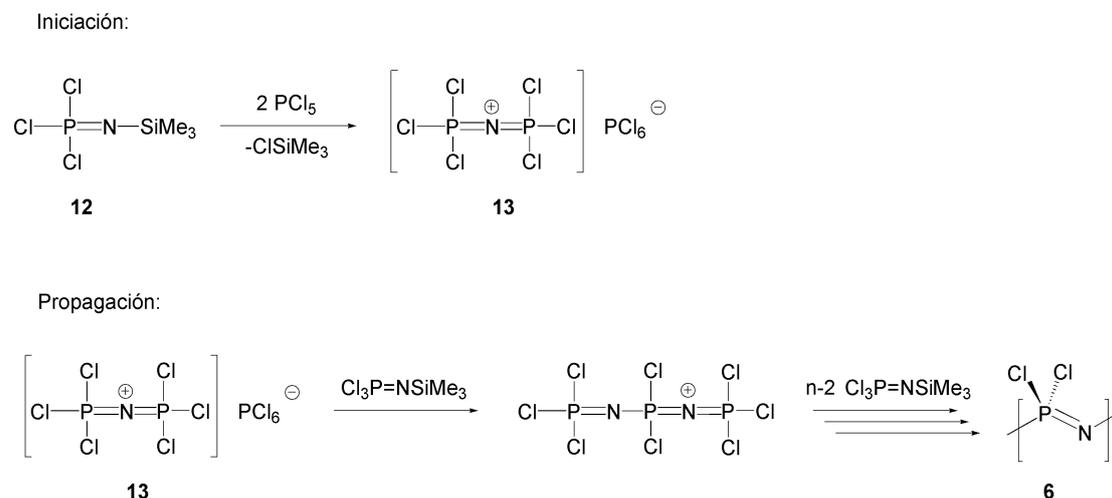
Además de las altas temperaturas de reacción, la polimerización por apertura del ciclo $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ (**7**) da lugar a polidiclorofosfaceno con un bajo control sobre el peso molecular e índices de polidispersidad altos ($\text{IPD} \geq 2$). Un método alternativo para la obtención de $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$ (**6**) consiste en la polimerización cationica *viva* a temperatura ambiente de tricloro-*N*-(trimetilsilil)fosforanimina $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3]$ (**12**) promovida por PCl_5 .^{36,37} Este tipo de polimerización proporciona $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$ (**6**) con un perfecto control del peso molecular e IPDs muy bajos (≤ 1.2). El mecanismo propuesto para esta polimerización implica la reacción de dos equivalentes de PCl_5 con una molécula de **12** para dar el iniciador cationico $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ (**13**)^{38,39}. Éste reacciona con más

³⁶ Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 541.

³⁷ (a) Niecke, E.; Bitter, W. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 127. (b) Wang, B.; Rivard, E.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1690.

³⁸ (a) Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7035. (b) Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1996**, 29, 7740. (c) Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 50. (d) Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; de Denu, C. R.; Crane, C. A. *Macromolecules* **2001**, 34, 748. (e) Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Maher, A. E.; Prange, R. L.; de Denu, C. R. *Macromolecules* **2004**, 37, 3635.

equivalentes de **12** (propagación) para dar lugar a **6** en un proceso *vivo* de crecimiento en cadena donde se genera Cl-SiMe₃ como subproducto (Esquema 13).



Esquema 13: Polimerización catiónica viva de Cl₃P=NSiMe₃ (**12**) promovida por PCl₅.

3. λ⁵-P-Ciclo-fosforaniminas

Una familia particular de fosforaniminas la componen aquellas que cierran un ciclo incluyendo al átomo de P(V), son las denominadas λ⁵-P-ciclofosforaniminas (Figura 6a). Los ejemplos de este tipo de fosforaniminas son muy escasos, siendo más numerosos aquellos en los que el ciclo incluye el enlace P=N (Figura 6b).^{40,41}

³⁹ Rivard, E.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2765.

⁴⁰ (a) Wilburn, J. C.; Neilson, R.H., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2. (b) Ford, R. R.; Goodman, M. A.; Neilson, R.H.; Roy, A. K.; Wettermark, U. G.; Wisian-Neilson, P., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*,14. (c) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Linnolahti, M.; Severn, J.R.; Uiterweerd, P. G. H.; Wang, Z. X., *J. of Organometallic Chem.*, **2009**, 694, 3487.

⁴¹ (a) Glemser, O.;Schöning, G., *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 1148. (b) Klingebiel, U.; Meyer, M., *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 627.

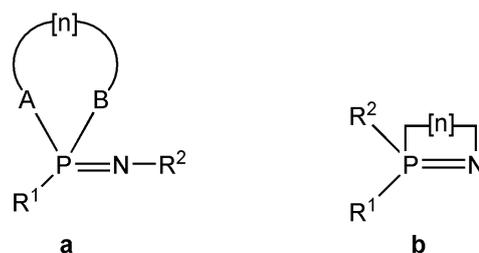


Figura 6: (a) Estructura general de λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas. (b) Estructura general de λ^5 -*P-N*-ciclofosforaniminas.

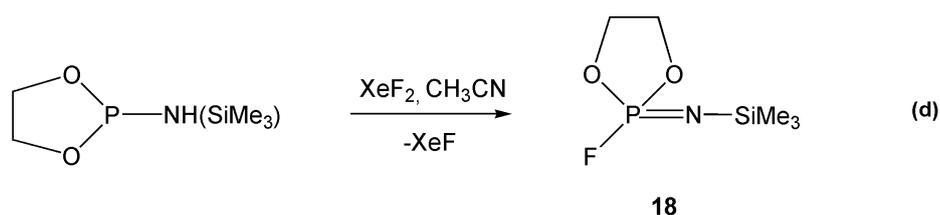
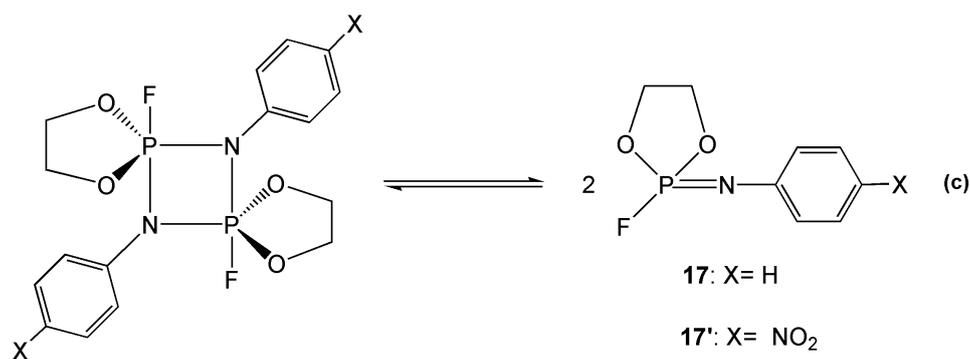
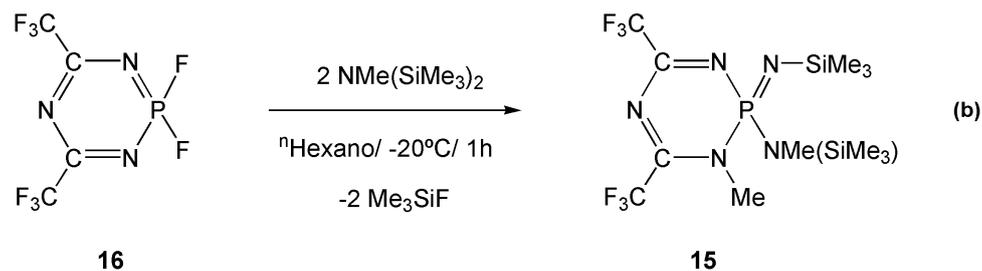
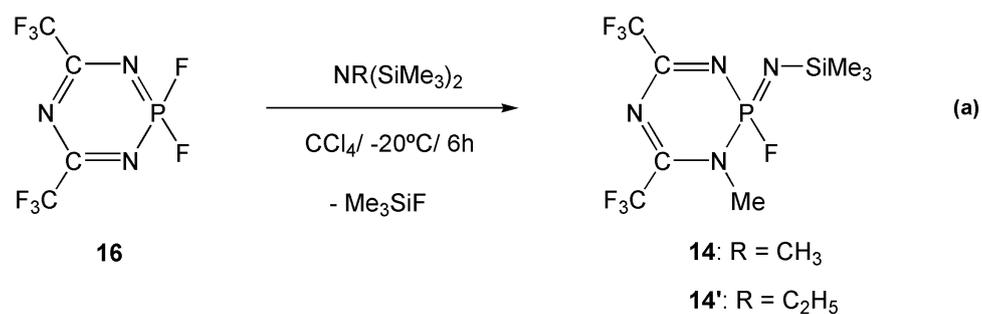
Los ejemplos bibliográficos de λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas se discuten a continuación. Las λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas **14**, **14'** y **15** (Esquema 14)⁴¹ fueron aisladas y caracterizadas mientras se llevaban a cabo estudios de sustitución e isomerización del compuesto cíclico **16** (Esquema 14a y b).

L. Riesel y colaboradores sintetizaron las λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas **17** y **17'** durante el estudio por RMN del equilibrio de intercambio intramolecular entre una diazadifosfetidina y su forma monomérica (Esquema 14 c).⁴²

Una λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas análoga a la anterior (**18**) fue sintetizada por S. A. Lermontov y colaboradores mientras llevaban a cabo la fluoración de un aminofosfonito con XeF₂ (Esquema 14 d).⁴³

⁴² Riesel, L.; Sturm, D.; Zschunke, A.; Thomas, B., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 544, 225.

⁴³ Lermontov, S. A.; Popov, A.V.; Zavorin, S.I.; Sukhojenko, I. I.; Kuryleva, N.V.; Martynov, I. V.; Zefirov, N.S., *J. of Fluorine Chem.*, **1994**, 66, 223.



Esquema 14: Ejemplos de λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas

Dada la escasez de ejemplos en la literatura de esta familia de λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas y a que nuestro grupo de investigación lleva años trabajando en la síntesis y reactividad de los denominados poliespirofosfacenos (polifosfacenos que poseen ciclos λ^5 -*P* en las

unidades repetidas) (Figura 7),^{17,44} se decidió abordar la síntesis de nuevas λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas que, además de ser compuestos muy interesantes por su reactividad, podrían servir como precursores monoméricos hacia la síntesis de poliespirofosfacenos tanto ya conocidos, como de otros que no han sido accesibles hasta la fecha por los métodos de polimerización existentes (Esquema 15).

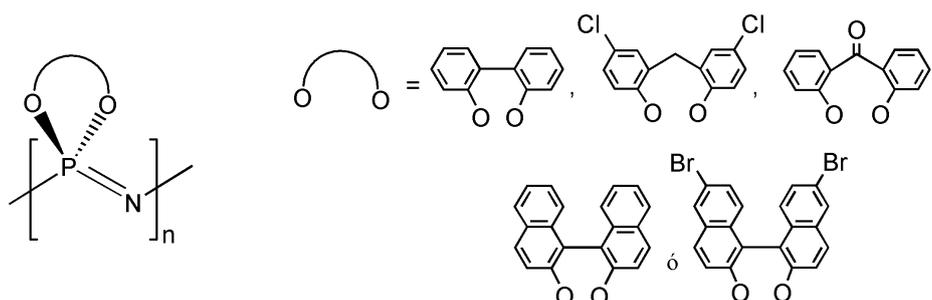
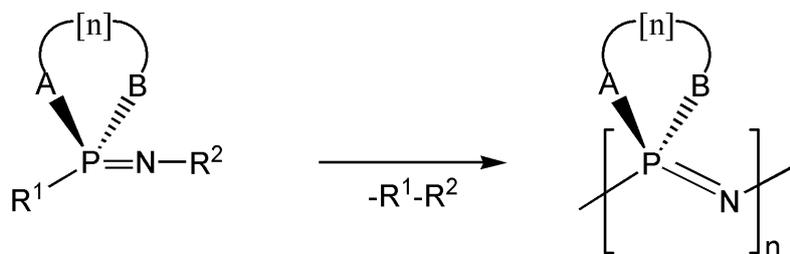


Figura 7: Estructura molecular de los poliespirofosfacenos conocidos.



Esquema 15: Método general de síntesis de poliespirofosfacenos a partir de λ^5 -*P*-ciclofosforaniminas.

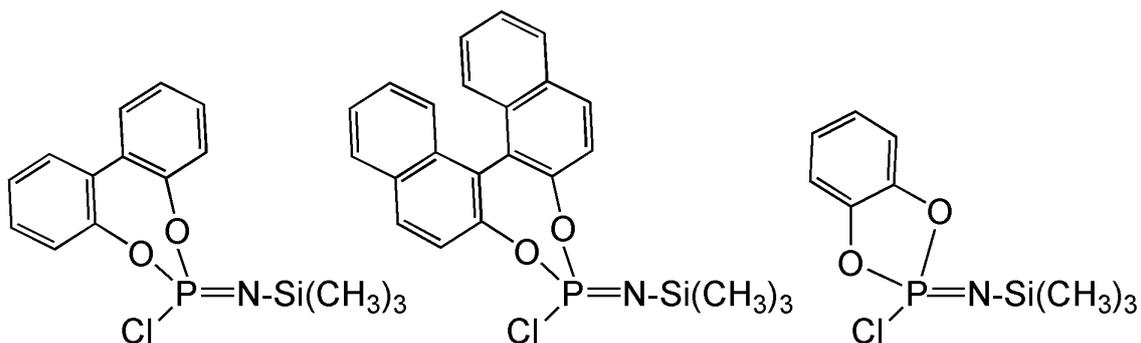
⁴⁴ (a) Carriedo, G.A.; Fernández-Catuxo, L.; García Alonso, F. J.; Gómez-Elipe, P., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5320. (b) Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; González, P.A.; García-Alvarez, J. L., *Macromolecules*, **1998**, 31, 3189. (c) Carriedo, G. A., *J. Chil. Chem. Soc.*, **2007**, 52, 1191. (d) Carriedo, G. A.; Presa Soto, A.; Valenzuela, M. L., *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 5.

II. OBJETIVOS

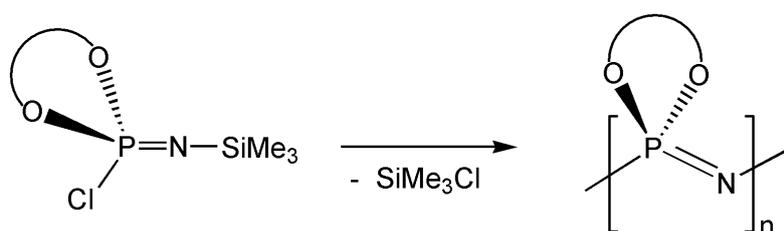
II. Objetivos

En vista a todo lo expuesto en la Introducción, los objetivos del presente trabajo son,

1. La síntesis de tres nuevas λ^5 -*P-N*-silil-ciclofosforaniminas.



2. El estudio de la estabilidad y reactividad que presentan estas λ^5 -*P-N*-silil-ciclofosforaniminas con el fin de evaluar su potencial como precursoras en reacciones de polimerización catiónica viva que proporcionen nuevos métodos de síntesis de poliespiro fosfacenos.

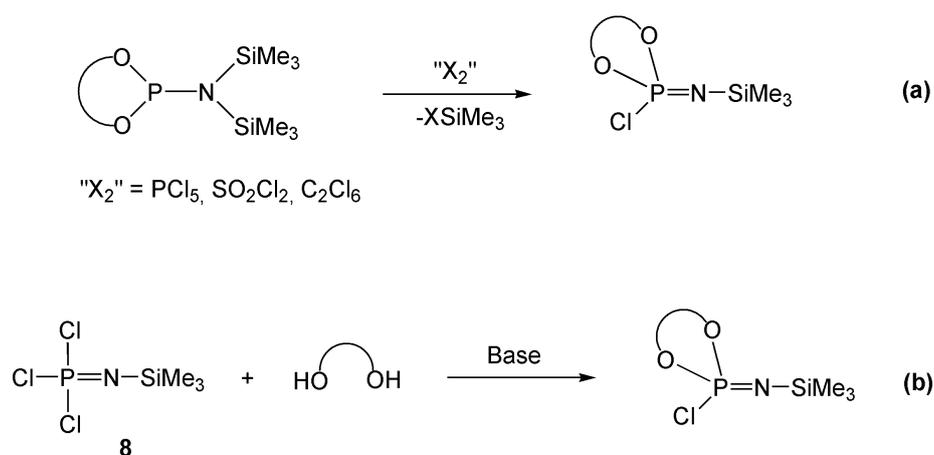


III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III. Discusión de Resultados

1. Síntesis de λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas

Como queda recogido en la introducción y objetivos de la presente memoria de Máster, en el presente trabajo se pretende llevar a cabo la síntesis de λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas. Se realizará un estudio de la reactividad y estabilidad que presentan, para poder determinar si verdaderamente serían unas buenas candidatas para su empleo como monómeros en reacciones de polimerización catiónica viva, proporcionando los poli(espiro)fosfacenos correspondientes. Debido a la escasez de ejemplos de λ^5 -*P*-fosforaniminas en la bibliografía (ver Introducción) se estudiarán dos metodologías distintas, una basada en reacciones de halogenación selectiva de aminofosfinas (Esquema 1a), y otra basada en reacciones de sustitución directa de los cloros presentes en la tricloro-*N*-trimetilsilil-fosforanimina, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**), utilizando el nucleófilo bifuncional adecuado (Esquema 1b). Las λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas seleccionadas para el presente trabajo de investigación (Figura 1) incorporan los grupos derivados de los dioles 1,1'-bifenil-2,2'-diol (bifenol), (*rac*)- y (*R*)-1,1'-binaftil-2,2'-diol (binaftol) y 1,2-bencenodiol (catecol).



Esquema 1. (a) Halogenación oxidante de aminofosfinas. (b) Síntesis directa a partir de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**).

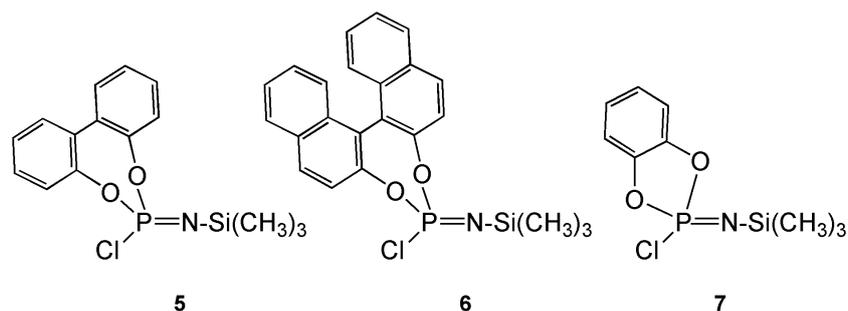


Figura 1: λ^5 -P-N-trimetilsilil-fosforaniminas que se pretenden preparar en este trabajo.

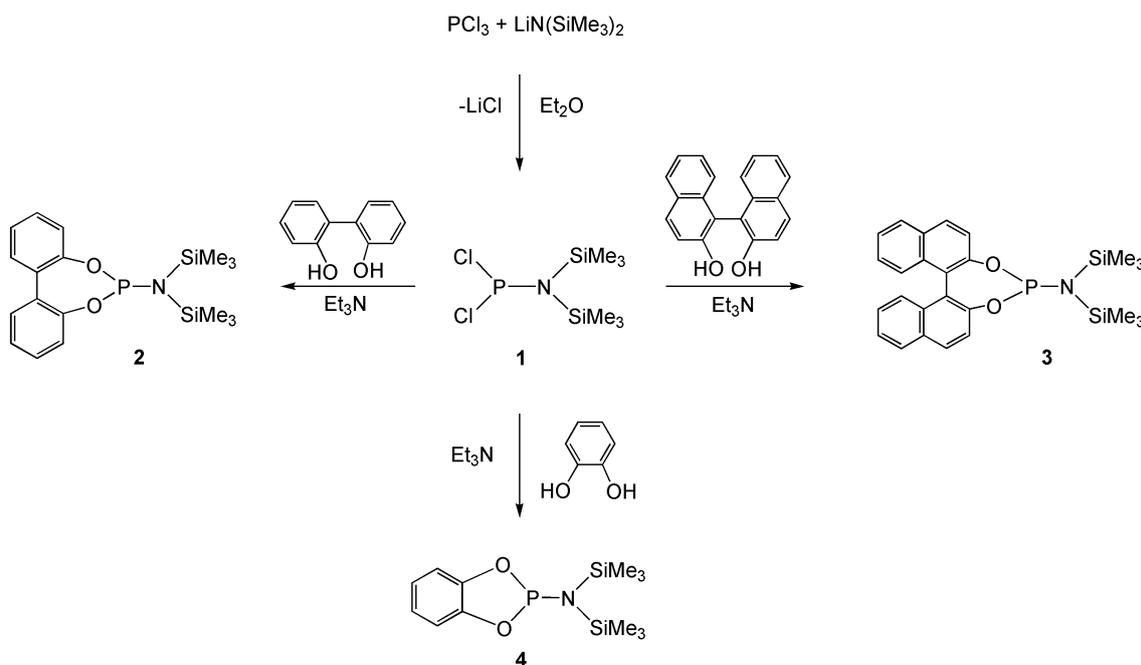
1.1 Síntesis de λ^5 -P-N-trimetilsilil-fosforaniminas mediante halogenación oxidante de λ^5 -P-N-bis(trimetilsilil)-aminofosfinas.

La halogenación oxidante de aminofosfinas para generar fosforaniminas, fue desarrollado por Schmutzler y colaboradores en 1965 (Esquema 1a).^{14,15} La ruta sintética consta de dos etapas, una de sustitución nucleófila de los dos halógenos situados sobre el fósforo de la aminofosfina, $\text{X}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, y una segunda etapa de halogenación oxidante utilizando una fuente adecuada de "X₂" (siendo "X₂" principalmente un agente de cloración: PCl_5 , SO_2Cl_2 , C_2Cl_6).

1.1.a. Síntesis de las aminofosfinas λ^5 -P-(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilo)-N,N'-bis(trimetilsilil)fosfina (2), λ^5 -P-(rac/R-2,2'-dioxi-1,1'-binaftilo)-N,N'-bis(trimetilsilil) fosfina (rac-3 / R-3) y λ^5 -P-(1,2-dioxifenilo)-N,N'-bis(trimetilsilil)fosfina (4).

Las aminofosfinas **2**, **3** y **4** fueron preparadas a partir de dicloro-N,N'-bis(trimetilsilil)fosfina, $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) (preparada siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía^{15f} a partir de bis(trimetilsilil)amiduro de litio, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ y PCl_3 en Et_2O , ver Esquema 2). Debido a la baja estabilidad térmica e hidrolítica, la aminofosfina **1** no fue aislada y se utilizó in situ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = 185.4 ppm y una pureza mayor del 98 % de acuerdo al ^{31}P -RMN). Sobre la disolución de **1** se adicionó

una mezcla de cada uno de los dioles, 1,1'-bifenil-2,2'-diol (bifenol), (*rac*)- y *R*-1,1'-binaftil-2,2'-diol (binaftol) y 1,2-bencenodiol (catecol), con NEt₃ como base en THF a -30° C (estequiometría [Cl₂P-N(SiMe₃)₂/diol/NEt₃] = [1: 1: 2.4]). El avance de la reacción se estudió mediante ³¹P-RMN observándose a las 2 horas la aparición de una nueva señal a 172.3 (**2** integral relativa 67%) ppm, 173.7 (*rac*-**3** y *R*-**3**, integral relativa 63%) y 177.1 ppm (**4**, integral relativa 72%), junto con la de 185.44 ppm correspondiente al compuesto de partida **1**. Al cabo de 8 horas, en los tres casos, el espectro de ³¹P{¹H}-RMN mostró una única señal correspondiente a las aminofosfinas **2**, *rac*- y *R*-**3**, y **4**.



Esquema 2: Síntesis de la aminofosfina precursora Cl₂P-N(SiMe₃)₂ (**1**) y las λ⁵-P-aminofosfinas **2**, **3** y **4**.

Tras filtrar la suspensión para eliminar las sales de amonio (NH₄Et₃Cl) y LiCl, los compuestos **2** y *rac*-/*R*-**3** se aislaron como sólidos blancos por evaporación de los disolventes a presión reducida con unos rendimientos del 82.5 % y 71.0 % respectivamente, mientras que el compuesto **4** se aisló como un líquido transparente e incoloro por destilación a presión reducida (T = 109° C) con un rendimiento del 62.4 % (ver Tabla 1).

Los espectros de ^1H -RMN de las aminofosfinas **2**, **3** y **4** mostraron una señal entre 0.19 y 0.22 ppm correspondiente a los protones del $-\text{CH}_3$ pertenecientes a los grupos trimetilsililo, además de las señales esperadas en el intervalo 6-8 ppm correspondientes a los protones aromáticos de los grupos bifenóxido, binaftóxido y catecóxido (ver parte experimental). Las integrales relativas así como la multiplicidad de las mismas, avalan la fórmula molecular propuesta para las aminofosfinas **2**, **3** y **4**, donde los dioles cierran un ciclo de 7 (**2** y **3**) y 5 (**4**) eslabones incluyendo el átomo de fósforo. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostraron las señales esperadas de acuerdo con la fórmula molecular propuesta para las aminofosfinas **2**, **3** y **4**. El compuesto activo ópticamente *R*-**3** mostró un valor de $[\alpha]_{\text{D}}(293\text{ K}) = -263\text{ }^\circ\text{ mL dm}^{-1}\text{ g}^{-1}$ (Tabla 1)

Tabla 1. Datos de caracterización de las aminofosfinas **2**, **3** y **4**.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (ppm)	Rendimiento (%)	$[\alpha]_{\text{D}}(^\circ\text{ mL dm}^{-1}\text{ g}^{-1})^a$
2	173.2	82.5	-
3	172.7	71.0	-263
4	177.1	62.4	-

^a Realizado en CHCl_3 a la concentración de 10 mg/ml

1.1.b. Halogenación oxidante de *2*, *rac*- / *R*-3** y **4**: Síntesis de las fosforaniminas λ^5 -*P*-(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilo)-*N*-trimetilsililfosforanimina (**5**), *rac*- y *R*- λ^5 -*P*-(2,2'-dioxi-1,1'-binaftilo)-*N*-trimetilsililfosforanimina (*rac*-**6** y *R*-**6**) y λ^5 -*P*-(1,2-dioxifenilo)-*N*-trimetilsililfosforanimina (**7**).**

Utilizando la cloración de la aminofosfina **2** como **reacción modelo**, se realizó un estudio de las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo la reacción de halogenación oxidante (Esquema 1a) variando el agente de halogenación (PCl_5 , SO_2Cl_2

ó C₂Cl₆), el disolvente (Et₂O y CH₂Cl₂), la temperatura, el tiempo y la estequiometría de la reacción (ver Tabla 2)

Tabla 2: Estudio de las condiciones de cloración de la aminofosfina **2**.

Entrada	Agente de cloración (eq)	Disolvente	T (° C)	t (h)	³¹ P{ ¹ H}-RMN (%) ^a			
					Ciclos ^b	Polímero ^c	5 -9 ppm	11 ppm
1	SO ₂ Cl ₂ (1)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	75	25	-	-
2	SO ₂ Cl ₂ (2)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	85	15	-	-
3	SO ₂ Cl ₂ (1)	CH ₂ Cl ₂	t.a	0.5	82	18	-	-
4	SO ₂ Cl ₂ (1)	CH ₂ Cl ₂	-50	1	78	22	-	-
5	SO ₂ Cl ₂ (1)	Et ₂ O	t.a	1	83	17	-	-
6	SO ₂ Cl ₂ (1)	Et ₂ O	-50	1	75	25	-	-
7	PCl ₅ (1)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	65	35	-	-
8	PCl ₅ (2)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	60	40	-	-
9	PCl ₅ (1)	CH ₂ Cl ₂	-50	1	73	27	-	-
10	PCl ₅ (1)	Et ₂ O	t.a	1	65	35	-	-
11	PCl ₅ (1)	Et ₂ O	-50	1	75	25	-	-
12	C ₂ Cl ₆ (1)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	60	15	5	10
13	C ₂ Cl ₆ (2)	CH ₂ Cl ₂	t.a	1	50	15	10	15
14	C ₂ Cl ₆ (1)	CH ₂ Cl ₂	t.a	72	65	15	5	15
15	C ₂ Cl ₆ (1)	CH ₂ Cl ₂	-50	60	60	10	15	15
16	C ₂ Cl ₆ (1)	Et ₂ O	t.a	60	80	-	5	15
17	C ₂ Cl ₆ (1)	Et ₂ O	-50	60	82	-	6	12

^a De los crudos de reacción en el disolvente indicado y utilizando una referencia externa de D₂O para fijar el campo magnético. ^b El tanto por ciento se refiere a la integral de la señal correspondiente a los ciclos de 6 eslabones (26 ppm) y de 8 eslabones (4 ppm). ^c El tanto por ciento se refiere a la integral de la señal ancha a -5 ppm ([N=P(O₂C₁₂H₁₂)_n]) y las señales agudas correspondientes a oligómeros lineales (0 a -3 ppm).

En ninguna de las condiciones descritas en la Tabla 2 se obtuvo las *N*-sililfosforanimina deseada **5** como único producto de reacción. El análisis de los espectros de ³¹P{¹H}-

RMN de las mezclas de reacción (crudos de reacción) mostró en todos los casos la desaparición de la señal correspondiente a la aminofosfina **2** (173.2 ppm). Cuando se utilizó un agente de cloración fuerte, como SO₂Cl₂ o PCl₅ (entradas 1-11), el espectro de ³¹P{¹H}-RMN de los crudos de reacción, en todas las condiciones estudiadas, mostró la presencia de señales correspondientes a la formación de los conocidos ciclo(espiro)fosfacenos de 6 eslabones (26 ppm [NP(O₂C₁₂H₁₀)₃]), de 8 eslabones (5 ppm [NP(O₂C₁₂H₁₀)₄]) y una señal ancha a -5 ppm que podrían corresponder a la formación del poli(espiro)fosfaceno [NP(O₂C₁₂H₁₀)_n]. Además se observan varios dobletes y tripletes superpuestos en la zona de 0 a -4 ppm que podrían asignarse a la formación de oligómeros lineales de 2, 3 y 4 unidades repetidas. Con el fin de determinar la longitud de las cadenas poliméricas formadas, las mezclas de reacción fueron precipitadas en *n*-hexano para eliminar los ciclos de 6 y 8 eslabones, y los oligómeros lineales (solubles en este disolvente). Los materiales insolubles en *n*-hexano se secaron a vacío y, tras comprobar mediante ³¹P{¹H}-RMN que solo presentaba una señal ancha a -5 ppm, se analizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) con el fin de determinar sus pesos moleculares promedio (*M_n*). Así, el polímero resultante de la cloración de la aminofosfina **2**, [NP(O₂C₁₂H₁₀)_n], presentó un *M_n* = 1856 Da (aprox. 10 unidades repetidas). La formación de ciclos (de 6 y 8 eslabones), oligómeros lineales y polímeros de alto peso molecular había sido previamente observada por el grupo de Ian Manners en la reacción de la Cl₃P=N-SiMe₃ (**8**) con diferentes sales que contienen el anión Cl⁻ en cantidades catalíticas (NH₄Cl y [Ph₃P=N=Ph₃][Cl])⁴⁵ La formación de aniones cloruro durante el proceso de halogenación oxidante de la aminofosfina **2** con los reactivos de cloración fuerte SO₂Cl₂ y PCl₅ podría explicar la observación de estos productos cíclicos y poliméricos. Con el

⁴⁵ Manners, I.; Blackstone, V.; Lough, A. J.; Murray, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3658.

objetivo de detener la reacción en la formación de las fosforanimina **2**, se decidió utilizar un agente de cloración más suave como el C_2Cl_6 . Cuando la aminofosfina **2** fue tratada con C_2Cl_6 en diferentes condiciones de reacción (entradas 12-17), los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de los crudos de reacción mostraron de nuevo la presencia de señales correspondientes a los ciclos de 6 eslabones, una nueva señal a 11 ppm y una señal aguda a -9 ppm. Por el desplazamiento químico, la multiplicidad, la anchura y en base a los resultados que se mostrarán en el apartado 1.2 (página 35 de la presente memoria), se puede asignar la señal de -9 ppm a la fosforanimina **5**. Sin embargo, el rendimiento de esta reacción, con respecto a la formación de **5**, es muy bajo (menor del 15%) por lo que parece que la halogenación oxidante de aminofosfinas no es un método sintético conveniente para la preparación de λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas.

La cloración de las aminofosfinas *rac*- y *R*-**3** y **4** se estudió en las condiciones descritas en las entradas 1, 7 y 12 de la Tabla 2. Los resultados obtenidos, de acuerdo con las señales de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de los crudos de reacción son análogos a los descritos anteriormente para la aminofosfina **2**.

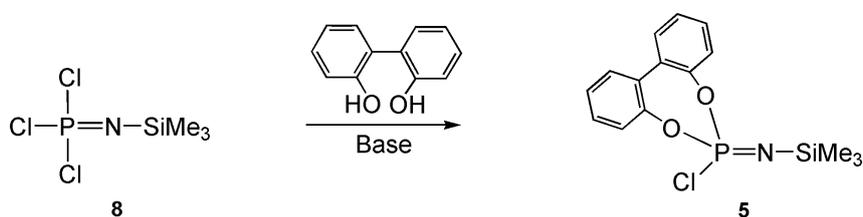
La aparición de ciclos y polímeros entre los productos de reacción pone de manifiesto que es posible que se formen las fosforaniminas pero que en esas condiciones y en presencia de halógenos conducen a la formación espontánea de ciclos y de polímero de manera descontrolada y poco eficiente.

A la vista de los resultados de la halogenación oxidante de aminofosfinas, se decidió abordar la síntesis de las λ^5 -*P-N*-trimetilsililfosforaniminas mediante la reacción directa de los dioles correspondientes (bifenol, *rac*- y *R*-binaftol y catecol) con la tricloro-*N*-trimetilsililfosforanimina, $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**8**), en presencia de una base.

1.2. Síntesis de λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas mediante reacción directa de los dioles 1,1'-bifenil-2,2'-diol, *R*-1,1'-binaftil-2,2'-diol y 1,2-bencenodiol con tricloro-*N*-trimetilsilifosforanimina, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (8**).**

La reacción directa de los dioles con $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**) se optimizó utilizando el 1,1'-bifenil-2,2'-diol (bifenol), THF como disolvente y diferentes bases que actúan como abstractoras de protones (ver Tabla 3).

Tabla 3: Estudio de las condiciones para sintetizar la fosforanimina **5**.



Entrada	Base (eq)	$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (eq)	Bifenol (eq)	T (°C)	t (h)	5 (%) ^a
1	K_2CO_3 (2)	1	1	t.a	1	10
2	K_2CO_3 (3)	1	1	t.a	1	30
3	K_2CO_3 (3)	1	1	t.a	2	10
4	K_2CO_3 (3)	1	1.2	t.a	1	15
5	K_2CO_3 (3)	1	1	Reflujo	12	75
6	Cs_2CO_3 (3)	1	1	t.a	1	90
7	NEt_3 (2)	1	1	t.a	216	100
8	NEt_3 (3)	1	1	t.a	72	100

^a Porcentajes calculados de acuerdo a la integración relativa de las señales de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los crudos de reacción.

Debido a que nuestro grupo de investigación había empleado con éxito carbonatos alcalinos como bases sólidas para la sustitución directa de los cloros presentes en el polidiclorofosfaceno, $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$, utilizando bifenol, se decidió utilizar K_2CO_3 y Cs_2CO_3 como bases en la reacción de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**) con bifenol (entradas 1-6 de la Tabla

3). Cuando se utilizó K_2CO_3 como base (entradas 1-5 de la Tabla 3), el $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de los crudos de reacción mostró la total desaparición de la señal de la $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**8**) de partida (-54.3 ppm) y la aparición de varias señales entre las que se encuentra un singulete a -11.7 ppm que podría corresponder, de acuerdo con el desplazamiento químico, a la fosforanimina deseada **5**. Sin embargo, la integración relativa de las señales mostró que dicha señal representa, como máximo y solamente cuando se somete a reflujo, un 75 % (entrada 5) de la totalidad de las especies de fósforo presentes en el crudo de reacción. De entre el resto de señales presentes en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN, destaca la presencia del ciclo de 6 eslabones $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_3$ (26 ppm, integración relativa 30 %), de 8 eslabones $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_4$ (5 ppm, integración relativa 10 %) y de la señal a 11 ppm (integración relativa 15 %) que se mencionó en el apartado anterior. Por otro lado, cuando se empleó Cs_2CO_3 como base, el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN al cabo de 1 hora de reacción mostró la presencia de únicamente dos señales a -11.7 ppm (integración relativa 90%) y 11 ppm (integración relativa 10%). Sin embargo todos los intentos por aislar el producto cuyo $^{31}P\{^1H\}$ -RMN aparece a -11 ppm fueron infructuosos. Cualquier manipulación de la mezcla de reacción resultó en la total desaparición de la señal a -11 ppm y la presencia exclusiva de la señal entorno a 11 ppm. No obstante, cuando se utilizó como base NEt_3 (2 equivalentes, entrada 7 de la Tabla 3), el $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró al cabo de 216 horas la presencia de una única señal a -11 ppm. Cuando se utilizaron 3 equivalentes de NEt_3 (entrada 8) la reacción se completó en 72 horas. El producto de reacción se aisló como un sólido blanco por filtración bajo atmósfera inerte y eliminación de los disolventes a presión reducida. Los datos de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN (-11 ppm), 1H -RMN y $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (ver parte experimental) avalan la fórmula molecular propuesta para el compuesto **5**, donde el grupo bifenóxido ha sustituido dos de los cloros de la $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**8**) y cierra un ciclo de 7 eslabones

sobre el átomo de fosforo. El ^1H -RMN mostró la presencia de un 17 % (mol) de la sal de amonio formada en el transcurso de la reacción (Et_3NHCl , δ (ppm) = 12 (s, N-H), 3.5 (m, N- CH_2), 1.4 (t, $-\text{CH}_3$)).

La fosforanimina **5** mostró ser inestable, en estado sólido y, especialmente, en disolución, incluso cuando se guardó bajo atmósfera inerte de argón o nitrógeno. Al cabo de unos días en estado sólido o unas horas en disolución (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF o tolueno) la señal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a -11 ppm del compuesto **5** va desapareciendo hasta degradarse por completo, apareciendo, en primer lugar una señal a 11 ppm tras las primeras horas, seguida de, durante las primeras 24 horas, la formación del ciclo de 6 eslabones (25.7ppm) y, finalmente, tras 48 horas la reacción genera productos de descomposición insolubles que no han podido identificarse, observándose únicamente en disolución pequeñas cantidades de ciclos de 6 y 8 eslabones. Se llevaron a cabo estudios de estabilidad en estado sólido y disolución utilizando distintos disolventes (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF o tolueno) y aditivos (NEt_3 , DMAP, piridina o carbonatos alcalinos) esperando encontrar diferencias, mostrándose la fosforanimina **5** perfectamente estable (incluso tras varias semanas), tanto en estado sólido como en disolución, solamente en presencia de NEt_3 . Este resultado en principio, parecía indicar una alta inestabilidad a la presencia de protones ácidos en el medio que, sumado a la presencia mayoritaria del producto cuyo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN aparece a 11 ppm junto con el trímero, hizo que se plantease la posibilidad de que esa señal a 11ppm fuera un intermedio de tipo N-H en la formación del trímero.⁴⁶ El espectro de ^1H -RMN además mostraba la ausencia de señales asignables a los protones de los grupos $-\text{CH}_3$ de una N-trimetilsililfosforanimina (0.2-0.1 ppm) y se observaba la presencia de $\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_3$ (0.4 ppm) además de una señal ancha a 3.5 ppm que podría ser un (=N-H) y las señales de

⁴⁶ Wisian-Nelison, P.; Johnson, R. S.; Jung, J-H.; Zhang, H. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4775.

los protones aromáticos correspondientes al grupo bifenóxido. Sin embargo no se pudieron encontrar más evidencias que permitieran asignar a la presencia de enlaces de tipo $R_3P=N-H$, que ya el grupo de P. Wisian-Neilson proponía como intermedios de la reacción de ciclación de $R_3P=N-SiMe_3$ para dar lugar a cicl trifosfacenos cíclicos de 6 eslabones, $[R_2P=N]_3$, si bien tampoco ellos muestran evidencia espectroscópica o analítica alguna que avale dicha propuesta.

Los intentos por cristalizar de la mezclas de reacción el compuesto cuya señal se presenta a 11 ppm, por evaporación lenta de una disolución diluida del compuesto en $CHCl_3$ bajo atmósfera de nitrógeno, dieron lugar a cristales aptos para su análisis por difracción de rayos X (RX). Los cristales obtenidos corresponden al conocido cicl trifosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_3$ (**9**) (ver Figura 1) cuya estructura de RX había sido anteriormente publicada por H. R. Allcock en 1972 si bien con menor precisión R (0.068).⁴⁷ Los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (26 ppm) y 1H -RMN (6,85-8,15 ppm) de los cristales obtenidos, confirman la formación del ciclo $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_3$ (**9**).

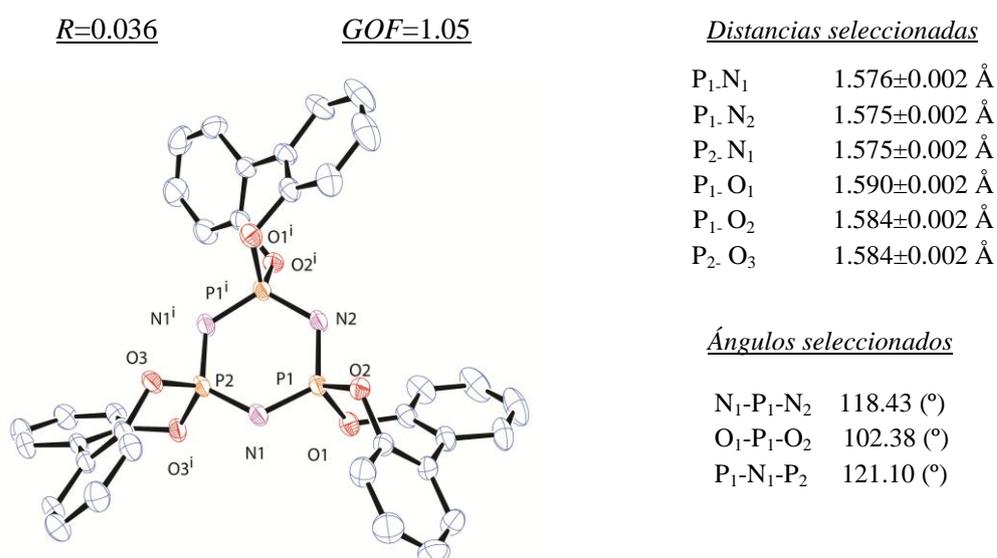
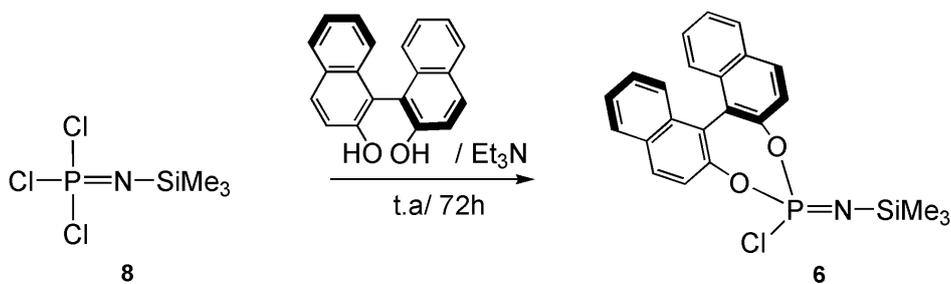


Figura 2: Estructura de RX de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_3$ (**9**).

⁴⁷ Allcock, H. R.; Stein, M. T.; Stanko, J. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3171.

Sin embargo, cuando se llevó a cabo el seguimiento mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR de la reacción de descomposición de **5** pudo comprobarse que aunque en un primer momento no lo parecía, el proceso formación del ciclo de 6 eslabones $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3$ (**9**) era independiente de la señal situada a +11 ppm.

Cuando la reacción de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**8**) se llevó a cabo con *R* y *rac*-1,1'-binaftil-2,2'-diol en las condiciones descritas en la entrada 8 de la Tabla 3, como era de esperar, se obtuvo la correspondiente fosforanimina *rac*- y *R*-**6** (Esquema 3). Los datos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (-13 ppm), ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (ver parte experimental) avalan la fórmula molecular propuesta para el compuesto **6**, donde el grupo binaftóxido ha sustituido dos de los cloros de la $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**) y cierra un ciclo de 7 eslabones sobre el átomo de fósforo. Al igual que con el bifenóxido, el ^1H -RMN mostró la presencia de un 16 % (mol) de la sal de amonio formada en el transcurso de la reacción (Et_3NHCl). El compuesto *R*-**6** presenta un valor de $[\alpha]_{\text{D}}(\text{CHCl}_3, 10 \text{ mg/mL}) = -293.05^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$.



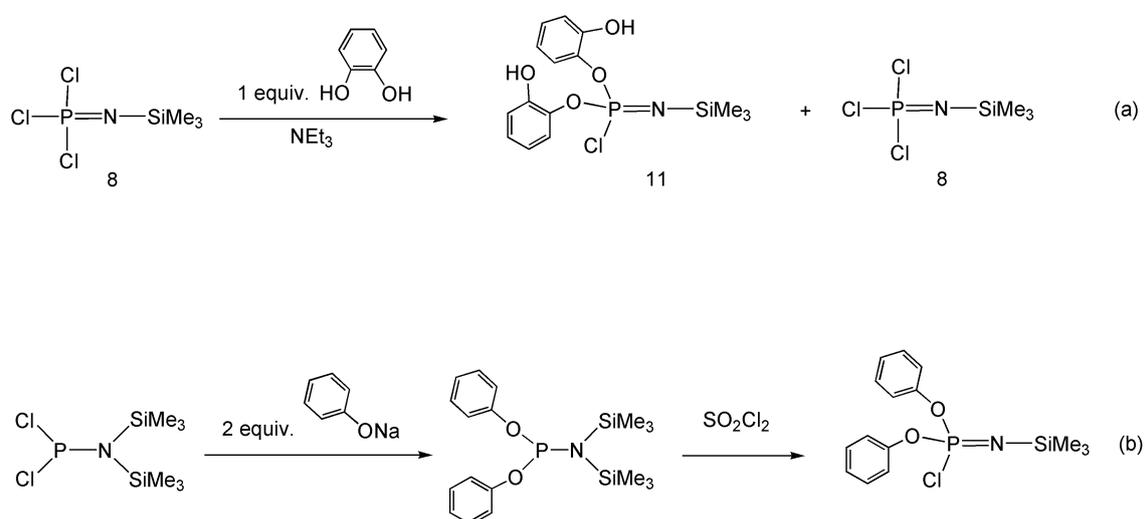
Esquema 3: Síntesis de la fosforanimina $\text{Cl}(\text{R}-\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (*R*-**6**).

Las fosforaniminas *rac*- y *R*-**6** también se mostraron inestables, en estado sólido y, especialmente, en disolución (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF o tolueno). La señal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a -13 ppm de los compuestos *rac*- y *R*-**6** desaparece, apareciendo en primer lugar una señal a 12 ppm, seguida de la formación del trímero *ra*- y *R*- $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_3$ (*rac*- y *R*-**10**) (27.8 ppm) ya conocido por nuestro grupo,^{44b} además de, como en el caso

anterior, la formación de compuestos de descomposición insolubles no identificados tras 3 días de reacción. Como ocurría en el caso anterior, *rac*- y *R*-**6** muestran ser perfectamente estables durante semanas en estado sólido y en disolución en presencia de NEt₃ (seguimiento ³¹P{¹H} y ¹H-RMN). La adición de otras bases nitrogenadas (DMAP) y carbonatos alcalinos (K₂CO₃, Cs₂CO₃) para ver si la presencia de éstas también resultaba en una mayor estabilidad de la fosforanimina pero quedó patente que solo ocurre con Et₃N.

La reacción de Cl₃P=N-SiMe₃ (**8**) con 1,2-bencenodiol en presencia de NEt₃ (condiciones descritas en la entrada 8 de la Tabla 3) resultó ser diferente que en el caso del bifenol y el binaftol. El espectro de ³¹P{¹H}-RMN tras una hora de reacción mostró la presencia de dos señales a -54 ppm (Cl₃P=N-SiMe₃) y a -23 ppm, con una integral relativa del 50 %. La integral relativa de ambas señales no varía aumentando el tiempo de reacción (24 horas) o la temperatura (reflujo de THF). La adición de otro equivalente de catecol conduce a la desaparición de la señal del compuesto de partida en el espectro de ³¹P{¹H}-RMN y solo se observa una única señal a -23 ppm. La estequiometría de la reacción (Cl₃P=N-SiMe₃ / Catecol = 1 / 2), unido al desplazamiento químico donde aparece la señal del producto de reacción (-23 ppm), a campos sensiblemente más altos a los observados para las otras dos λ⁵-*P*-*N*-trimetilsilil-fosforaniminas derivadas de bifenol (**5**) y binaftol (*rac*- y *R*-**6**), induce a pensar en un tipo diferente de sustitución en el caso de la reacción con catecol (Esquema 4a). Efectivamente, la fosforanimina con grupos fenóxido Cl(PhO)₂P=N-SiMe₃, que fue preparada por el método de halogenación oxidante (descrito en el capítulo anterior) de la aminofosfina (PhO)₂P-N-(SiMe₃)₂ con SO₂Cl₂ (Esquema 4b), presenta una señal en el ³¹P{¹H}-RMN a -24 ppm, similar a la observada en la reacción de Cl₃P=N-SiMe₃ (**8**) con catecol. El espectro de ¹H-RMN del compuesto aislado (ver parte experimental) mostró la presencia de una señal a 0.2 ppm

correspondiente a los $-\text{CH}_3$ de los grupos trimetilsililo y un grupo de señales aromáticas (intervalo de 7-9 ppm) correspondiente a los grupos catecóxico. La integración relativa de estas dos señales resultó ser de 9 a 8 protones respectivamente, apoyando la presencia de dos unidades de catecol por unidad $\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ en la estructura final de la fosforanimina **11**. Además, se observa una señal ancha a 3.5 ppm que podría ser asignada a la presencia de grupos $-\text{OH}$. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN presentó 6 señales en la zona aromática, siendo una de ellas un doblete ($^2J_{\text{C-P}} = 18 \text{ Hz}$), lo que indica una disposición no simétrica del anillo de catecol en la fosforanimina **11** (la sustitución simétrica del 1,2-bencenodiól sobre la $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**), de forma análoga al bifenos o el binaftol en **5** y **6**, daría lugar a tres señales en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN). Esto unido a la presencia de una banda ancha a 3300 cm^{-1} en el espectro de IR-FT ($\nu_{\text{O-H}}$), confirma la fórmula propuesta para la fosforanimina **11** donde dos unidades de catecol han sustituido dos cloros de la $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**).



Esquema 4: (a) Reacción de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**8**) con un equivalente de catecol. (b) Síntesis de la fosforanimina $\text{Cl}(\text{PhO})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mediante cloración oxidante de $(\text{PhO})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ con SO_2Cl_2 .

Curiosamente, cuando se utilizan 3 equivalentes de catecol por equivalente de **8**, la reacción da lugar a la fosforanimina **11** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = -23 ppm). La adición de un exceso de catecol no conduce al producto de tri-sustitución.

Al igual que en el caso de las fosforaniminas **5** y **6**, el compuesto **11** se aisló en presencia de un 17 % de Et_3NHCl (determinado por ^1H -RMN) y se mostró inestable tanto en estado sólido como en disolución. Transcurridas unas horas en disolución (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF o tolueno) o unos días en estado sólido, se observó la desaparición de la señal a -23 ppm y la aparición de una nueva señal a 13 ppm.

2. Estudio de la Reacción de Polimerización catiónica viva de las λ^5 -*P-N*-trimetilsililfosforaniminas **5**, *rac*- y *R*-**6**.

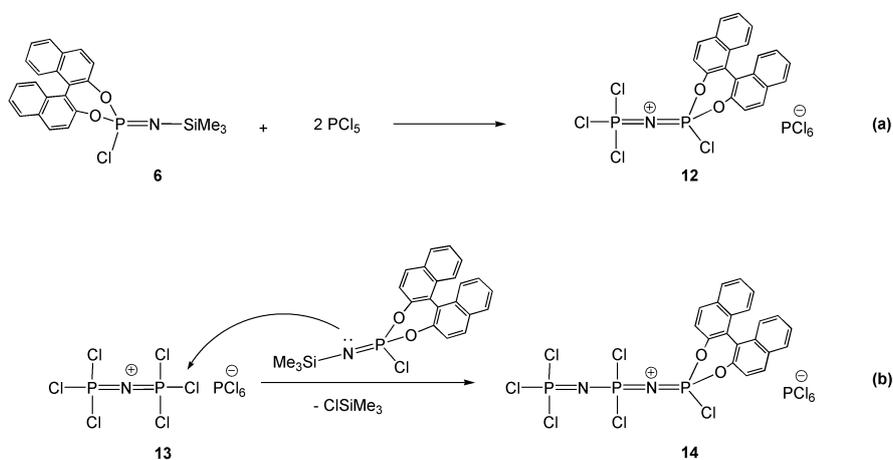
En primer lugar, se decidió estudiar la polimerización de la fosforanimina *rac*- y *R*-**6** (por considerarse más interesante ya que *R*-**6** aportaría helicidad al polímero formado). Para ello, se probaron varios iniciadores de la polimerización catiónica viva (Tabla 4).

Tabla 4: Condiciones para la polimerización catiónica de **6**

Entrada	Iniciador	Disolvente	6 /Iniciador (eq.)	12 ^{a,b}	$[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{12})_n]^c$
1	PCl_5	CH_2Cl_2	1 / 2	Si	-
2	PCl_5	Tolueno	1 / 2	Si	-
3	PCl_5	THF	1 / 2	Si	-
4	PCl_5	CH_2Cl_2	1 / 1	Si	-
5	PCl_5	CH_2Cl_2	10 / 1	Si	-
6	$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$	CH_2Cl_2	1 / 1	Si ^c	-
7	$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$	CH_2Cl_2	10 / 1	Si ^c	-

^a $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{12})][\text{PCl}_6]$ (**12**). ^b $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = 19,47 ppm (*d*) y 14,74 ppm (*d*) ($J = 54,4$ Hz). ^c $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = -4 ppm. ^c $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)][\text{PCl}_6]$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = 12,07 ppm (*d*) ($J = 65,1$ Hz), 11,10 ppm (*d*) ($J = 41,5$ Hz) y -10,35 ppm (*dd*) ($J = 65,1$ Hz; 41,5 Hz).

Utilizando como precursor de la polimerización PCl_5 (2 equivalentes, entradas 1-3) sí se observó, mediante el análisis de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los crudos de reacción transcurridas 2 horas, la formación del iniciador de la polimerización $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})][\text{PCl}_6]$ (**12**) (dobletes a 19,47 y 14,74 ppm) (Esquema 5a) junto con señales correspondientes a los cicl trifosfacenos de 6 eslabones $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_3$ (27,8 ppm) y de ocho eslabones $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_4$ (5 ppm). Cuando se utilizó CH_2Cl_2 como disolvente (entrada 1) se obtuvo un mayor porcentaje relativo de iniciador **12** (40 %) respecto a los cicl trifosfacenos por lo que las pruebas de polimerización se llevaron a cabo en este disolvente. Cuando se empleó un exceso de la fosforanimina *R-6* con respecto al PCl_5 (entradas 4 y 5), se observó ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) la formación del iniciador (**12**) y los cicl trifosfacenos de 6 y 8 eslabones, pero no se observó la formación del polímero $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$. El empleo de otro iniciador $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ (**13**), mostró ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) de nuevo la formación de cicl trifosfacenos de 6 y 8 eslabones (70 % integral relativa) y el producto de adición de una molécula de **6** sobre el iniciador $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ (**13**), $([\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})][\text{PCl}_6]$ (**14**): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = 12,07 ppm (*d*) ($J = 65,1$ Hz), 11,10 ppm (*d*) ($J = 41,5$ Hz) y -10,35 ppm (*dd*) ($J = 65,1$ Hz; 41,5 Hz) (Esquema 5b). En ninguno de los casos se observó la formación del polímero $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{10})]_n$ señal ancha a -4ppm.



Esquema 5: Formación del iniciador de la polimerización catiónica viva de fosforaniminas **12** y el trímero lineal **14** por reacción de *R-6* con PCl_5 (a) y con $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ (**13**) (b).

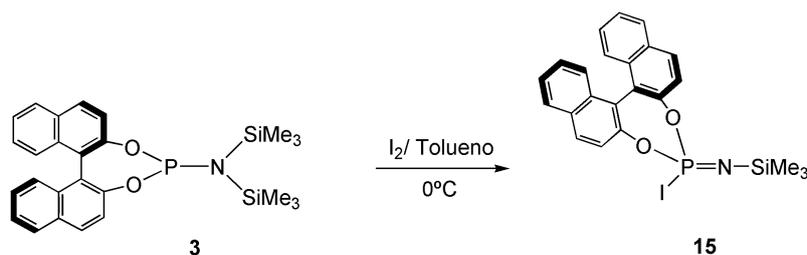
Los resultados indican que las reacciones de polimerización catiónica viva y de ciclación ocurren a la vez, siendo esta última más rápida y por lo tanto la que inhibe la formación de polímeros a pesar de observarse las especies responsables de la iniciación de la polimerización catiónica viva.

Los intentos de polimerizar la fosforanimina **5** bajo las estas mismas condiciones fueron análogos a los descritos anteriormente para *R-6* y no se pudo obtener el polímero $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ en ninguno de los casos.

En vista de estos resultados y suponiendo que en presencia de un mejor grupo saliente la reacción de polimerización podría transcurrir con mayor éxito, se decidió preparar la fosforanimina análoga a *R-6* pero portando iodo en lugar de cloro como sustituyente sobre el fósforo, $I(O_2C_{20}H_{12})P=N-SiMe_3$ (*R-15*).

Para ello se siguió un método análogo al descrito en la bibliografía para la yodación de aminofosfinas,⁴⁸ (Esquema 6). Sobre una disolución de *R-3* en tolueno se adicionó gota a gota una disolución diluida de I_2 (un equivalente por *R-3*) en el mismo disolvente a 0° C, como si de una valoración se tratase, se adiciona hasta que la disolución pasa a ser de color ligeramente anaranjado (y se torna un poco turbia). El crudo de reacción se estudió mediante $^{31}P\{^1H\}$ -RMN observándose inmediatamente una nueva señal a -66.7 ppm (integral relativa >90%) que dado el desplazamiento químico se puede asignar a la fosforanimina *R-15*.

⁴⁸ Neilson, R. H.; Engenito, J. S. *Organometallics* **1982**, 1, 1270.



Esquema 6: Síntesis de la fosforanimina $\text{I}(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (*R-15*).

Sin embargo, al tratar de aislar la $\text{I}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ fosforanimina (*R-15*) formada (-66.7 ppm), el resultado era un sólido amarillo que mostraba multitud de señales no identificadas por análisis de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Dicho sólido dio lugar a materiales insolubles trascurridas 24 horas en estado sólido. En vista a la incapacidad de aislarlo, el compuesto *R-15* se utilizó in situ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN = -66.7 ppm y una pureza mayor del 90% de acuerdo al ^{31}P -RMN) para llevar a cabo la reacción de polimerización. De nuevo sobre una disolución de *R3* en tolueno se adicionó gota a gota una disolución de I_2 en tolueno a 0°C (aproximadamente un equivalente) hasta que la disolución se torna naranja. El crudo de reacción se mantuvo a 0°C y comprobando mediante ^{31}P -RMN que la reacción ha tenido lugar (señal a -66,7 ppm, integral relativa >90%). Inmediatamente después y ya a temperatura ambiente, se llevó a cabo la adición de una disolución conteniendo 10% mol de PCl_5 en THF. Se realizó un seguimiento de la reacción ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) transcurridos 60 minutos, no mostrando el espectro ningún avance significativo de la reacción (solo se observó la señal del compuesto de partida *R-15*). El seguimiento ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) a las 16, 24, 40 y 72 horas, mostró la degradación progresiva de *R-15* en multitud de señales desconocidas hasta la total desaparición de la señal principal de partida a -66,7 ppm.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento pero esta vez con la adición de una cantidad mayor de PCl_5 20% (20 %mol), observando, de nuevo, que la reacción de

polimerización no tuvo lugar y la degradación completa del compuesto esta vez se adelantó a las primeras 16 horas. Parece, en vista de los resultados experimentales, que la reacción de polimerización catiónica viva tampoco es viable con este tipo de espirofosforaniminas iodadas.

3. Estudio teórico de la Reacción de Polimerización catiónica viva de las λ^5 -*P-N*-trimetilsililfosforaniminas **5 y *rac-6* mediante cálculos DFT.**

Con el objetivo de explicar el comportamiento observado en las pruebas de polimerización, se llevaron a cabo cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) para las fosforaniminas **5** y *rac-6*. Estudios teóricos y experimentales previos realizados en nuestro grupo, ya habían puesto de manifiesto la complejidad que envuelve a las polimerizaciones secuenciales catiónicas de las *N*-sililfosforaniminas. En ellos, utilizando el programa Gaussian 09 a nivel de cálculo B3LYP, empleando una base 6-31G(d),⁴⁹ se demostró como la incorporación de una segunda *N*-sililfosforaniminas sobre el extremo una cadena fosfacénica viva, en este caso sería el iniciador, está sujeto a limitaciones energéticas importantes, concluyendo con que, la naturaleza de la nucleofilia de una fosforanimina influye significativamente en la reacción de polimerización.⁵⁰ Se ha observado como la geometría presente el átomo de nitrógeno determina el tipo de enlace *P-N*. Cuando el ángulo *P-N-Si* es lineal, el nitrógeno presenta una hibridación de tipo *sp* en el enlace *N-Si*, de manera que, los orbitales *p* se solapan con el fósforo dando lugar a una especie de enlace triple *P-N* (Figura 3a) que

⁴⁹ (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys. Rev. B: Condens Matter Phys.* **1988**, 37, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (c) Stephens, P.J.; Devlin, F.J.; Chabalowsky, C.F.; Frisch, M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.

⁵⁰ Carriedo, G. A.; Presa Soto, A.; Suárez Suárez, S.; Presa Soto, D. *Organometallics* **2012**, 31, 2571.

resulta en una fosforanimina poco dadora. Sin embargo, cuanto más cerca esté ese ángulo de una hibridación sp^2 (120°), el enlace $P-N$ será más similar al de una imina dejando un doble enlace $P-N$ y el par de electrones libres sobre el nitrógeno, lo que hará que la fosforanimina sea un buen nucleófilo (Figura 3b). Podría resumirse como, cuanto más centrado esté el HOMO sobre el nitrógeno tanto mejor será la nucleofilia y más favorable la propagación en la polimerización.



Figura 3: Estructura electrónica de las N -trimetilsililfosforaniminas en función del ángulo $P-N-Si$.

En los cálculos llevados a cabo para las λ^5 - $P-N$ -trimetilsililfosforaniminas **5** y *rac*-**6**, los ángulos $P-N-Si$ fueron de 165.63° y 164.23° respectivamente, lo que supone una geometría alejada de los 120° para una hibridación sp^2 en el nitrógeno. Además, cuando se observa la distribución de sus HOMOs, puede comprobarse cómo la densidad electrónica se encuentra centrada en los anillos en ambos casos (Figura 4).

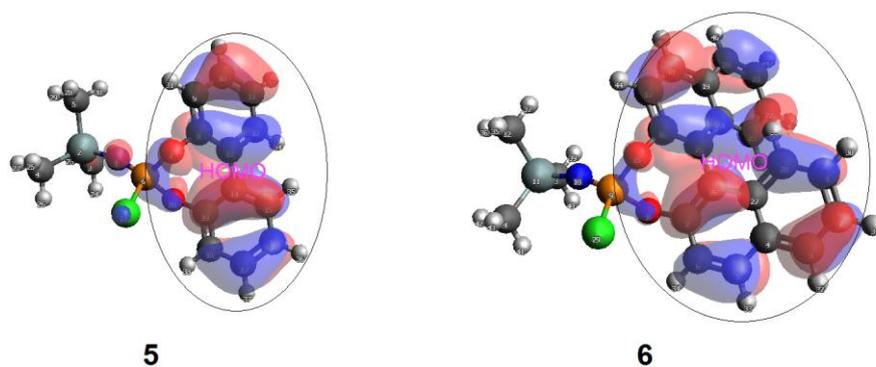


Figura 4: Geometría optimizada y HOMO de las λ^5 -*P-N*-trimetilsililfosforaniminas **5** y *rac*-**6**.

Este resultado apoya los datos experimentales observados e indica que en estos casos el nitrógeno es un nucleófilo pobre y por tanto poco capaz de llevar a cabo el ataque nucleofílico necesario en la propagación.

IV. CONCLUSIONES

IV. Conclusiones

1. La halogenación de las aminofosfinas $[(C_{12}H_8O_2)P-N(SiMe_3)_2]$ (**2**), $[(C_{20}H_{12}O_2)P-N(SiMe_3)_2]$ (*rac*- y *R*-**3**) y $[(C_6H_4O_2)P-N(SiMe_3)_2]$ (**4**) con PCl_5 , SO_2Cl_2 ó C_2Cl_6 , conduce a ciclo(espiro)fosfacenos de 6 y 8 eslabones y de poli(espiro)fosfacenos de muy bajo peso molecular ($M_n = 2000$ Daltons) en bajos rendimientos.

2. La reacción de $Cl_3P=NSi(CH_3)_3$ (**8**) con los dioles 1,1'-bifenil-2,2'-diol y *rac* y *R*-1,1'-binaftil-2,2'-diol en presencia de NEt_3 conduce a las λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas $[(C_{12}H_8O_2)ClP=N-SiMe_3]$ (**5**) y $[(C_{20}H_{12}O_2)ClP=N-SiMe_3]$ (*rac*- y *R*-**6**). La reacción con 1,2-bencenodiol conduce al producto **11** con dos catecoles actuando como monodentados.

3. La adición de un iniciador de polimerización catiónica viva como PCl_5 ó $[Cl_3P=N=PCl_3][PCl_6]$ (**13**) a las λ^5 -*P-N*-trimetilsilil-fosforaniminas **5** y *R*-**6** conduce mayoritariamente a la formación de ciclos de 6 y 8 eslabones, no siendo posible su transformación en polímeros lineales de alto peso molecular.

4. Los cálculos teóricos sobre modelos estructurales de las fosforaniminas **5** y *rac*-**6**, predicen ángulos P-N-Si del orden de 165° lo que explica las dificultades de estas fosforaniminas para polimerizar limpiamente en polímeros lineales de alto P_M .

5. Como resultado adicional se ha mejorado significativamente la estructura cristalina por difracción de rayos X del ciclo $[NP(C_{12}H_8O_2)]_3$ (**9**).

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. Parte Experimental

1. Condiciones Generales de Reacción

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón, usando técnicas convencionales de línea de vacío, o utilizando una caja seca M-Braun.

Los disolventes se secaron por destilación bajo atmósfera inerte utilizando distintos agentes de deshidratación: el THF (Merk), previamente tratado con KOH, se destiló sobre Na en presencia de benzofenona como indicador, el Et₂O (Merk), se destiló sobre Na en presencia de benzofenona. El CH₂Cl₂ (Merk), se destiló sobre CaH₂. El C₂Cl₆ (Aldrich) y el C₆H₆O₂ (Aldrich) fueron purificados por sublimación y guardados convenientemente bajo atmósfera inerte de N₂. El PCl₃ (Aldrich) y el SO₂Cl₂ (Aldrich), fueron destilados y recogidos bajo atmósfera inerte de N₂ antes de usarse. El LiN(SiMe₃)₂ (99%) (Aldrich), el 2,2'-bifenildiol (C₁₂H₁₀O₂) (Aldrich), el (*R*)-(+)-1,1'-binaftaleno-2,2'-diol (*R*-C₂₀H₁₄O₂) (Merck), el *rac*- (C₂₀H₁₄O₂) (Merck) y el 1,2-benzenodiol (C₁₂H₁₀O₂) (Aldrich), fueron usados tal cual fueron recibidos.

La tierra de diatomeas (Panreac), el KBr (Aldrich), el K₂CO₃ (Panreac) y el Cs₂CO₃ (Aldrich) fueron secados en la estufa a 140 °C antes de ser usados.

2. Instrumentación

2.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, fueron realizados en los espectrómetros Bruker DPX-300, AV-300 y NAV-400. Los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN fueron calibrados utilizando como referencia la señal del disolvente deuterado utilizado. Los valores utilizados fueron: CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H -RMN) y 77.36 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN); CD_2Cl_2 : 5.30 ppm (^1H -RMN) y 53.52 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN). Para los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN se utilizó como referencia externa una disolución acuosa de ácido fosfórico al 85 %.

En los experimentos de RMN de los seguimientos de reacción el disolvente utilizado no era deuterado, por tanto se realizaron en presencia de capilares de D_2O como referencia externa para fijar el campo magnético. El disolvente deuterado utilizado para el resto de espectros se indica en cada caso.

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se dan en partes por millón (ppm), y las constantes de acoplamiento (J) en Hertzios. La multiplicidad de las señales se indica con las siguientes abreviaturas: *s* (singulete), *d* (doblete), *t* (triplete), *c* (cuatriplete) y *m* (multiplete).

2.2. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los espectros FT-IR se han obtenido en un espectrómetro Perkin-Elmer Paragon 1000, siendo el error en la determinación de bandas de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras sólidas se prepararon en pastillas de KBr (previamente secado a 140°C) y utilizando pastillas de NaCl y Nujol como dispersante en el caso de muestras líquidas. Los espectros se registraron entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Los valores indicados se corresponden con números de onda a los que la absorbancia es un máximo relativo y se expresan en cm^{-1} . Las vibraciones de tensión se indican como ν y las de flexión como δ . La intensidad relativa de las señales se indica mediante las siguientes abreviaturas: *mf* (muy fuerte), *f* (fuerte), *m* (media), *d* (débil), *md* (muy débil), *a* (ancha), *ma* (muy ancha) y *h* (hombro).

2.3. Cromatografía de Exclusión por Tamaño (GPC).

Para el estudio del peso molecular medio de los polímeros obtenidos en las pruebas de reactividad, se utilizó un equipo de cromatografía de exclusión de tamaño marca Perkin-Elmer, constituido por una bomba isocrática modelo LC-250 y un detector del índice de refracción modelo LC-30.

Las muestras fueron preparadas en THF (Aldrich) de calidad HPLC, con 0.1 % en peso (*w/w*) de bromuro de tetra-*n*-butilamonio, a una concentración de 1-2 mg/ml. Las muestras fueron eluidas con la misma disolución a través de columnas Perkin-Elmer PL-Gel (Protección, 105, 104 y 103 \AA) a 30°C usando un flujo constante de 1 ml / min.

2.4 Polarimetría

La rotación óptica específica $[\alpha]$ fue medida en un polarímetro modelo Perkin-Elmer modelo 343 a la longitud de onda de la línea D del sodio (589 nm). La temperatura de medida fue de 295 K y el disolvente utilizado CHCl_3 a una concentración $c = 10 \text{ mg / mL}$. La exactitud de las medidas fue contrastada usando una muestra patrón de (-)-cinconidina en CHCl_3 .

2.5 Estudios de difracción de Rayos X

La toma de datos para la resolución estructural del compuesto **9** se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova, usando radiación de $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los datos cristalográficos fueron recogidos con una distancia fijada entre el cristal y el detector de 63 mm, usando un método de oscilación de 1.2° y un intervalo de tiempo de exposición variable de entre 5.73-14.86 s. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando XABS2 y SCALE3 ABSPACK-CrysAlisPro RED. Las estructuras se resolvieron utilizando el programa SIR-97. Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL. Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente y todos los átomos de hidrógeno se fijaron en posiciones calculadas sobre los átomos correspondientes antes del refinamiento. Las estructuras fueron dibujadas mediante el paquete de programas PLATON. El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento. Los datos cristalográficos y la información relevante sobre el refinamiento de la estructura, vienen recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1.

mol formula	C ₃₆ H ₂₄ N ₃ O ₆ P ₃
mol wt	687.49
cryst syst	Monoclinic
space group	C 2/c
radiation (λ , Å)	1.54184
a , Å	15.4636(2)
b , Å	10.8384(10)
c , Å	20.1556(3)
α , deg	90
β , deg	108.9090(10)
γ , deg	90
V , Å ³	3195.79(7)
Z	4
calcd density, gcm ⁻³	1.429
absorpt. coeff., mm ⁻¹	2.157
temperature, K	293.0(2)
θ range (deg)	5.079 to 69.241
index ranges	-18, 16; -12, 13;
(h , k , l)	-24, 20
no. of reflns collected	8033
no. of indep reflns (R_{int})	2941 (0.0165)
reflns with $I > 2\sigma(I)$	2805
R indexes [data with $I > 2\sigma(I)$] ^a	$R_1 = 0.0369$ $wR_2 = 0.106^b$
R indexes (all data) ^a	$R_1 = 0.0379$ $wR_2 = 0.1068^b$
GOF	1.051
no. of restraints/params	0 / 218
$\Delta\rho$ (max, min), e Å ⁻³	0.3, -0.334

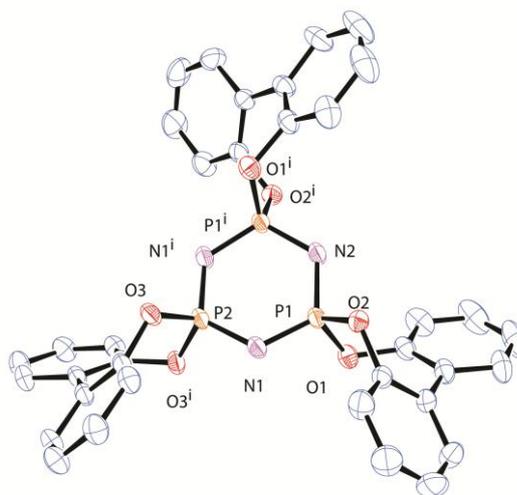
^a $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. ^b $a = 0.0618$, $b = 2.0093$.

Distancias seleccionadas

P ₁ -N ₁	1.5763(16) Å
P ₁ -N ₂	1.5748(11) Å
P ₂ -N ₁	1.5752(16) Å
P ₁ -O ₁	1.5900(15) Å
P ₁ -O ₂	1.5840(12) Å
P ₂ -O ₃	1.5842(13) Å

Ángulos seleccionados

N ₁ -P ₁ -N ₂	118.43 (°)
O ₁ -P ₁ -O ₂	102.38 (°)
P ₁ -N ₁ -P	121.10 (°)

**3. Síntesis de Cl₂P-N(SiMe₃)₂ (1)**

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 1.80 g (0.01 mol) de LiN(SiMe₃)₂ y 30 mL de Et₂O. La suspensión resultante se enfría a 0° C y se adicionan con agitación lentamente (aprox. 10 min.) 0.94 mL (0.01 mol) de PCl₃. Una vez concluida la adición la suspensión se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se realiza un espectro de ³¹P{¹H}-RMN observándose una única señal a 185.44 ppm correspondiente al compuesto **1**. El compuesto **1** no fue aislado en ninguna de las preparaciones y se utiliza *in situ*. La pureza del compuesto fue analizada por ³¹P{¹H}-RMN, siendo en todos los casos mayor del 99 %.

RMN (Et₂O/ D₂O):

³¹P{¹H}(δ ppm):

185.4 (s)

4. Síntesis de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**8**)

La *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina [$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$] (**8**), se preparó siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la bibliografía.⁵¹

En un matraz de 500 mL y dos bocas se introducen 34.63 g (0.20 mol) de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ y 330 mL de Et_2O bajo atmósfera inerte. La suspensión resultante se enfría a 0° C y se adicionan lentamente (aprox. 10 min.) con agitación 17.86 mL (0.20 mol) de PCl_3 . La suspensión resultante se agitar durante 1 hora a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se realiza un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN observándose una única señal a 185.44 ppm correspondiente al compuesto **1**. En este punto se adicionan lentamente (aprox. 20 min) 16.56 mL (0.20 mol) de SO_2Cl_2 a 0° C. La suspensión se agita a 0° C durante 1 hora y otros 30 minutos a temperatura ambiente. Se realiza un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN observándose la desaparición de la señal de 188.44 ppm y una nueva señal a -57.93 ppm correspondiente al compuesto **8**.

La suspensión se filtra para eliminar LiCl y el producto **8** se aísla como un líquido incoloro por destilación a temperatura ambiente y presión controlada (120 mbar Et_2O ; 33 mbar ClSiMe_3).

Rendimiento: 73.1 %

Caracterización:

RMN (CDCl_3):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm):

-54.5 (s)

^1H (δ ppm):

0.2 (s, 9 H, N-Si(CH_3)₃)

⁵¹ Bing Wang, E. R.; Manners, I., *Inor. Chem.* **2002**, 41, 1690

5. Síntesis de $C_{12}H_8O_2P-N(SiMe_3)_2$ (**2**)

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera se introducen 2.72 g (0.01 mol) de $Cl_2P-N(SiMe_3)_2$ (**1**) y 30 mL de Et_2O . A continuación se adiciona a $-30^\circ C$ una mezcla previamente preparada que contiene 2.02g de $C_{12}H_{10}O_2$ (0.01mol), 3.3 mL de NEt_3 (0.02 mol) y 30 mL de THF. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 8 horas. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró una única señal a 172.32 ppm correspondiente al compuesto **2**. La suspensión se filtra para eliminar $LiCl$ y el producto **2** se aísla como un sólido blanco por evaporación de los disolventes a presión reducida.

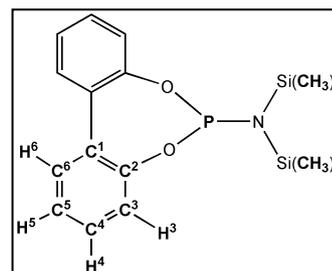
Rendimiento: 82.5 %

Caracterización:

RMN:

$^{31}P\{^1H\}(CDCl_3, \delta \text{ ppm}):$

172.5 (s)



$^1H(CD_2Cl_2, \delta \text{ ppm}):$

0.2 (s, 18 H, $N-(Si(CH_3)_3)_2$)

7.2 (d, 2 H, H^3)

7.3 (c, 2 H, H^5)

7.4 (td, 2 H, H^4)

7.5 (dd, 2 H, H^6)

$^{13}C\{^1H\}(CDCl_3, \delta \text{ ppm}):$

4.2 (s, $N-(Si(CH_3)_3)_2$)

122.8 (s, C^3)

125.1 (s, C^5)

129.4 (*s*, C^4)130.4 (*s*, C^6)132.4 (*d*, C^2)151.3 (*d*, C^1)FT-IR (KBr, cm^{-1})

3059 (*m*, *a*, ν_{C-Hsp2}); 2961 (*m*, *a*, ν_{C-Hsp3}); 2896 (*m*, *a*, ν_{C-Hsp3}); 2102 (*md*, *a*); 2024 (*md*); 1950 (*md*, *a*); 1914 (*md*); 1703 (*d*); 1687 (*d*); 1634 (*f*, *ma*); 1615 (*m*, *ma*); 1557 (*d*); 1498 - 1435 (*f*, $\nu_{C=C}$ aromático); 1403 (*m*); 1256 (*mf*, *ma*, ν_{C-OP}), 1203 (*f*); 1189 (*f*); 1155 (*m*, *a*); 1097 (*mf*, ν_{P-OC}); 1038 (*f*); 1015 (*f*, *a*); 936 (*mf*, *a*); 882 (*mf*, *a*); 848 (*mf*, *ma*); 771 (*mf*, *a*); 727 (*mf*); 673 (*mf*); 540 (*mf*); 428 (*f*).

6. Síntesis de *rac* y *R*- $C_{20}H_{12}O_2P-N(SiMe_3)_2$ (*rac*-3** y *R*-**3**).**

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 2.72 g (0.01 mol) de $Cl_2P-N(SiMe_3)_2$ (**1**) y 30 mL de Et_2O . Sobre esta disolución se adiciona a $-30^\circ C$ una mezcla previamente preparada que contiene 2.86 g de $C_{20}H_{14}O_2$ (0.01mol), 3.3 mL de NEt_3 (0.02 mol) y 30 mL de THF. La suspensión resultante se agita durante 8 horas a temperatura ambiente. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró una única señal a 173.7 ppm correspondiente al compuesto **3**.

La suspensión se filtra para eliminar $LiCl$ y el producto **3** se aísla por eliminación de disolventes a presión reducida como un sólido blanco.

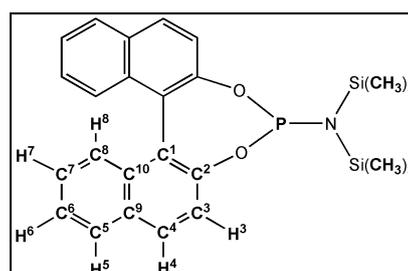
Rendimiento: 71.0 %

Caracterización:

RMN:

$^{31}P\{^1H\}(CDCl_3, \delta \text{ ppm}):$

173.6 (*s*)



^1H (CD_2Cl_2 , δ ppm):

0.1 (*s*, 18 H, N-(Si(CH₃)₃)₂)

7.2 – 7.5 (*m*, ancho, 8 H, **H**,³ **H**⁶, **H**⁷, **H**⁸)

7.9 – 8.0 (*m*, ancho, 4H, **H**⁴, **H**⁵)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ ppm):

1.8 (*s*, N-(Si(CH₃)₃)₂)

120.0 (*s*, **C**¹)

120.8 (*s*, **C**³)

124.0 (*s*, **C**⁶)

125.7 (*s*, **C**⁷)

126.9 (*s*, **C**⁸)

128.1 (*s*, **C**⁵)

130.1 (*s*, **C**⁴)

130.6 (*s*, **C**⁹)

133.9 (*s*, **C**¹⁰)

152.3 (*d*, **C**²)

FT-IR (KBr, cm^{-1})

3068 (*m*, *a*, $\nu_{\text{C-Hsp}2}$); 2957 (*m*, *a*, $\nu_{\text{C-Hsp}3}$); 1504 (*f*); 1463 - 1403 (*f*, $\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1359 (*m*); 1329 (*m*); 1252 - 1230 (*mf*, *a*, $\nu_{\text{C-OP}}$); 1154 (*m*); 1070 (*mf*, *a*, $\nu_{\text{P-OC}}$); 983 (*f*); 923 (*mf*); 881 (*mf*); 817 (*mf*, *a*); 787 (*mf*); 763 y 748 (*mf*, $\delta_{\text{C-H}}$ fuera del plano); 645 (*mf*); 586 (*f*); 567 (*mf*); 552 (*mf*); 528 (*mf*); 498 (*f*).

$[\alpha]_{\text{D}}(293\text{ K}) = -263^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

7. Síntesis de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P-N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4**)

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 2.72 g (0.01 mol) de $\text{Cl}_2\text{P-N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) y 30 mL de Et_2O . A continuación se adiciona a -30°C una mezcla previamente preparada que contiene 1.10 g de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (0.01 mol), 3.3 mL

de NEt_3 (0.02 mol) y 30 mL de THF. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 8 horas. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostró una única señal a 177.1 ppm correspondiente al compuesto **4**.

La suspensión se filtra para eliminar LiCl y el producto **4** se aísla como un líquido transparente e incoloro por destilación a presión reducida a una temperatura de 109°C .

Rendimiento: 62.4 %

Caracterización:

RMN:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ ppm):

177.6 (s)

^1H (CDCl_3 , δ ppm):

0.3 (s, 18 H, $\text{N}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$)

6.9 – 7.0 (m ancho, 4 H, **H aromáticos**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ ppm):

3.9 (s, $\text{N}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$)

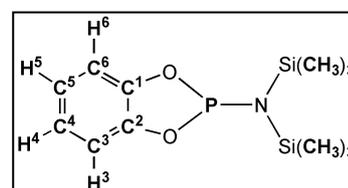
112.0 (s, C^4 , C^5)

121.6 (s, C^3 , C^6)

147.1 (d, C^1 , C^2)

FT-IR (Nujol, cm^{-1})

3066 (f, $\nu_{\text{C-Hsp}2}$); 2926 (mf, $\nu_{\text{C-Hsp}3}$); 2853 (f, $\nu_{\text{C-Hsp}3}$); 1595 - 1481 (f, $\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1407 (md); 1334 (md); 1287 (m, a); 1256 - 1234 (mf, $\nu_{\text{C-OP}}$); 1102 (d); 991 (m, a, $\nu_{\text{P-OC}}$); 935 (m, a); 874 (f); 848 (mf, a); 813 (f); 753 y 739 (m, $\delta_{\text{C-H}}$ fuera del plano); 726 (d); 686 (d); 652 (md).



8. Síntesis de $(C_{12}H_8O_2)ClP=N(SiMe_3)$ (**5**)

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 1.5 g (6.55 mmol) de $Cl_3P=NSiMe_3$ (**8**) y 30 mL de THF. Sobre esta disolución se adiciona lentamente (aprox. 30 min) y a $-30^\circ C$ una mezcla previamente preparada que contiene 1.22 g de $C_{12}H_{10}O_2$ (6.55 mmol), 2.00 mL de NEt_3 (14.35 mmol) y 20 mL de THF. La suspensión formada se agita 15 minutos a $-30^\circ C$ y 3 días a temperatura ambiente. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN muestra una única señal a -12.0 ppm correspondiente al compuesto **5**.

La suspensión se filtra para eliminar las sales de amonio formadas y el producto **5** se aísla por eliminación de disolventes a presión reducida como un sólido pastoso de color pardo.

Rendimiento: 66.3 %

Caracterización:

RMN:

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ ppm):

-8.9 (s)

1H (CD_2Cl_2 , δ ppm):

0.2 (s, 9 H, N-($Si(CH_3)_3$))

7.3 (d, 2 H, H^3)

7.4 (t, 2 H, H^5)

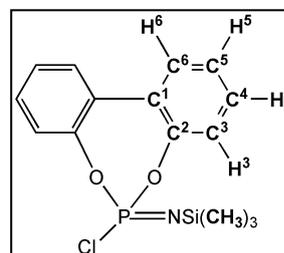
7.5 (t, 2 H, H^4)

7.6 (dd, 2 H, H^6)

$^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ ppm):

4.0 (s, N-($Si(CH_3)_3$))

126.1 (s, C^3)



126.7 (*s*, C^5)129.7 (*s*, C^4)130.0 (*s*, C^6)131.8 (*d*, C^1)148.2 (*d*, C^2)FT-IR (KBr, cm^{-1})

3131 (*m*, *a*, ν_{C-Hsp2}); 3064 (*m*, *a*, ν_{C-Hsp2}); 2958 (*m*, ν_{C-Hsp3}); 1569 (*d*); 1500 - 1437 (*f* y *mf*, $\nu_{C=C}$ aromático); 1377 (*d*, *ma*); 1273 y 1247 (*mf*, *ma*, ν_{C-OP}); 1177 (*mf*, *ma*, $\nu_{P=N}$); 1118 (*d*); 1094 (*mf*, ν_{P-OC}); 1044 (*mf*); 1014 (*mf*); 983 (*f*); 973 (*f*); 927 (*mf*, *a*); 885 (*mf*); 843 (*f*); 787 y 751 (*mf*, *a*, δ_{C-H} fuera del plano); 717 (*mf*); 610 (*mf*); 591 (*m*); 535 (*f*); 522 (*f*); 451 (*m*); 432 (*d*); 409 (*d*).

9. Síntesis de *rac*- y *R*-($C_{20}H_{12}O_2$)CIP=N(SiMe₃), (*rac*-6 y *R*-6)

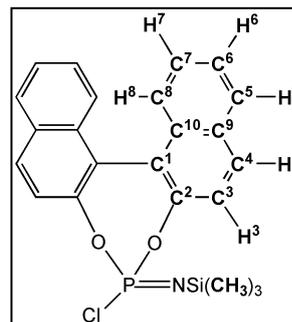
En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 1.5 g (6.55 mmol) de $Cl_3P=NSiMe_3$ (**8**) y 30 mL de THF. Sobre esta disolución se adiciona lentamente (aprox. 30 min) y a $-30^\circ C$ una mezcla previamente preparada que contiene 1.88 g de *rac*- ó *R*- $C_{20}H_{14}O_2$ (6.55 mmol), 2.00 mL de NEt_3 (14.35 mol) y 20 mL de THF. La suspensión formada se agita 15 minutos a $-30^\circ C$ y 3 días a temperatura ambiente. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN muestra una única señal a -11.7 ppm correspondiente al compuesto **6**.

La suspensión se filtra para eliminar las sales de amonio formadas y el producto **6** se aísla por eliminación de disolventes a presión reducida como un sólido de color pardo.

Rendimiento: 86.4 %

Caracterización:RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, δ ppm):

-9.8 (s)

 ^1H (CDCl₃, δ ppm):0.2 (s, 9 H, N-(Si(CH₃)₃))7.3 – 7.6 (m ancho, 8 H, **H³**, **H⁶**, **H⁷**, **H⁸**)8.0 (d, 2H, **H⁵**)8.0 (dd, 2H, **H⁴**) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, δ ppm):3.3 (s, N-(Si(CH₃)₃))120.5 (s, **C¹**)121.8 (s, **C³**)125.7 (s, **C⁶**)126.8 (s, **C⁷**)127.2 (s, **C⁸**)128.5 (d, **C⁵**)131.1 (s, **C⁴**)131.7 (s, **C⁹**)132.3 (s, **C¹⁰**)146.7 (d, **C²**)FT-IR (KBr, cm⁻¹)

3073 (f, a, $\nu_{\text{C-Hsp}2}$); 2986 (f, $\nu_{\text{C-Hsp}3}$); 1621 - 1403 (m y f, $\nu_{\text{C=C}}$); 1253 (mf, a, $\nu_{\text{C-OP}}$); 1226 (mf, a, $\nu_{\text{P=N}}$); 1156 (f); 1071 (mf, a); 1031 (mf, ma, $\nu_{\text{P-OC}}$); 876 (f, a); 814 (mf, a); 773 (d); 748 (mf); 714 y 696 (d, $\delta_{\text{C-H}}$ fuera del plano); 656 (m); 632 (md); 619 (md); 585 (md);

576 (m); 562 (m); 531 (d); 501 (md); 482 (m); 465 (d); 460 (d); 456 (d); 451 (md); 448 (md).

$$\underline{R-(21')}: [\alpha]_{D,Cl}^{293} = -293.05 \text{ } ^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

10. Síntesis de $(C_6H_5O_2)_2ClP=N(SiMe_3)_2$ (**11**)

En un matraz de 100 mL y dos bocas bajo atmósfera inerte se introducen 1.50 g (6.55 mmol) de $Cl_3P=NSiMe_3$ (**8**) y 30 mL de THF. Sobre esta disolución se adiciona lentamente (aprox. 30 min) y a -30° C una mezcla previamente preparada que contiene 1.43 g de $C_6H_6O_2$ (12.99 mmol), 2.40 mL de NEt_3 (17.22 mmol) y 20 mL de THF. La suspensión formada se agita 15 minutos a -30° C y 3 días a temperatura ambiente. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró una única señal a -23.0 ppm correspondiente al compuesto **11**.

La suspensión se filtra para eliminar las sales de amonio formadas y el producto **11** se aísla por eliminación de disolventes a presión reducida como un sólido de color pardo.

Rendimiento: 85.2 %

Caracterización:

RMN:

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ ppm):

-24.3 (s)

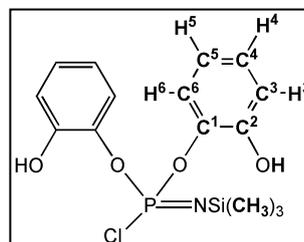
1H (CD_2Cl_2 , δ ppm):

0.2 (s, 9 H, N-($Si(CH_3)_3$))

3.0 (s, ancho, 2 H, OH)

6.9 – 8.0 (m, ancho, 8 H, **H aromáticos**)

$^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ ppm):



1.6 (*s*, N-(Si(CH₃)₃))

110.7 (*s*, C⁶)

110.9 (*s*, C³)

121.8 (*s*, C⁴)

121.8 (*s*, C⁵)

143.7 (*s*, C²)

153.2 (*d*, C¹)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹)

3393 (*d*, *ma*, ν_{O-H}); 3067 (*m*, ν_{C-Hsp2}); 3032 (*m*, ν_{C-Hsp2}); 2901 (*d*, ν_{C-Hsp3}); 2072 (*md*); 1924 (*md*); 1881 (*md*); 1768 (*md*); 1621 - 1464 (*m*, *f* y *mf*, *m*, ν_{C=C} aromático); 1418 (*d*); 1356 (*f*); 1344 (*m*); 1312 (*f*); 1281 (*f*, *m*, ν_{C-OP}); 1243 (*mf*, *a*, *m*, ν_{P=N}); 1206 (*f*); 1146 (*d*); 1104 (*f*, *a*); 1009 (*mf*, *ma*, *m*, ν_{P-OC}); 905 (*f*); 871 (*mf*, *ma*); 795 (*mf*); 781 (*f*); 762 (*f*); 743 y 724 (*mf*, δ_{C-H} fuera del plano); 696 (*mf*); 664 (*d*); 651 (*f*); 623 (*d*); 609 (*d*); 593 (*m*); 578 (*m*); 550 (*f*); 515 (*d*).

11. Cálculos DFT

Los cálculos fueron llevados a cabo al nivel de cálculo B3LYP utilizando la base de valencia polarizada 6-31G (d).⁴⁹

