

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE (I) CON LIGANDOS
FOSFORADOS TRIVALENTES DEL TIPO AMINO-FOSFINA Y FOSFOL”

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Neskaly Katania
Ríos Cesarano, para optar al título de
Licenciada en Química

Caracas, febrero, 2018

Yo Dr. Yohar A. Hernández, Investigador del Laboratorio de Síntesis Organometálica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Juan García, Investigador del Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:


“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE (I) CON LIGANDOS FOSFORADOS TRIVALENTES DEL TIPO AMINO-FOSFINA Y FOSFOL”

Que presenta la Br. Neskaly Katania Ríos Cesarano, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, bajo nuestra dirección, durante el año 2017, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, febrero de 2018



Dr. Yohar A. Hernández



Dr. Juan García

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE (I) CON LIGANDOS FOSFORADOS TRIVALENTES DEL TIPO AMINO-FOSFINA Y FOSFOL". Presentado por la Br. Neskaryl Katania Ríos Cesarano, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.



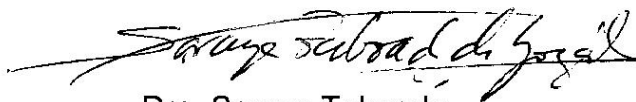
Dr. Yohar A. Hernández

(Tutor académico)



Dr. Juan García

(Tutor externo)



Dra. Soraya Taboada

(Jurado)



Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

RESUMEN

El conocimiento creciente de la química de los metales de transición ha dado lugar a un enorme avance de la catálisis homogénea como una herramienta esencial tanto en el campo académico como en el industrial. En particular los complejos formados por metales de bajo costo, abundantes, poco tóxicos y ambientalmente benignos, como es el caso del cobre (I) juegan un rol muy importante en la química verde. Además de las destacadas aplicaciones catalíticas, los complejos de cobre (I) derivados de ligandos fosforados pueden presentar actividad biológica muy importante en el campo de la bioquímica así como también aplicaciones fotoluminiscentes que permitan ser aprovechadas en dispositivos electrónicos.

En este sentido, el presente trabajo fijó su interés científico en el desarrollo de complejos de cobre (I) con los ligandos fosforados bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1) y 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2). Una vez sintetizados los ligandos L^1 y L^2 se hicieron reaccionar con las sales CuCl, CuBr y CuI. Particularmente, las reacciones de L^1 y L^2 con las sales CuCl y CuI en una relación estequiométrica 1:1 y 2:1 respectivamente, bajo las mismas condiciones de solvente ($CHCl_3$), temperatura (ambiente) y tiempo de reacción (24 h), condujeron a la formación de los complejos $[CuClL^1]$ (**11**), $[CuL^1]$ (**12**), $[CuCl(L^2)_2]$ (**13**) y $[CuI(L^2)_2]$ (**14**), los cuales fueron caracterizados por técnicas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P , 1H y ^{13}C (RMN-1D y 2D) y espectrometría de Masas (ESI-MS). Cuando la misma reacción se llevó a cabo con CuBr no se observó la formación de los complejos metálicos esperados. Adicionalmente, las propiedades fotofísicas de los ligandos y complejos sintetizados fueron estudiadas.

Los resultados indicaron que el ligando fosfol (L^2) y los complejos (**13**) y (**14**) presentaron propiedades luminiscentes, del tipo fluorescencia, por lo que son

considerados compuestos fluoróforos, los cuales podrían exhibir aplicaciones ópticas y electrónicas interesantes.

Palabras Claves:

Compuestos organometálicos, fosfinas, fosfoles, complejos de cobre (I), espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectroscopia UV-Visible y fluorescencia, espectrometría de masas, técnica de Schlenck.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Lenorman Cesarano y Nestor Ríos, quienes amo con todo mi corazón y respeto profundamente, les quiero agradecer su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera, además de enseñarme a ser una mejor persona cada día con gran humildad.

A mi novio Samuel Chirinos, a quien amo infinitamente y estoy orgullosa de él, le doy gracias por apoyarme en todo momento y sacarme sonrisas en los momentos difíciles.

A mi abuela Angélica, a quien amo muchísimo, le doy gracias por apoyarme a lo largo de mi carrera y por estar ahí cuando lo necesito.

A mi hermosa Universidad Central de Venezuela por ayudarme a “vencer las sombras” a través de una excelente formación académica y humana, de la cual estoy sumamente orgullosa, así como también a todos los profesores de la carrera, que no solo contribuyeron en mi formación académica sino también a nivel personal, entre los cuales puedo destacar a la Prof. Mary Lorena Araujo y al Prof. Julio Osuna, quienes con su gran pasión por la docencia me llevaron a amar la Química.

A mi tutor académico Yohar Hernández por su apoyo, comprensión y por dar aportes necesarios para realizar este trabajo de manera exitosa, así como también a mi jurado, la Prof. Marisol Ortega y la Prof. Soraya Taboada.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por darme la oportunidad llevar a cabo un proyecto con tanto alcance y ofrecerme los recursos necesarios para la elaboración de este trabajo, en especial a mi tutor Juan Manuel García, gracias por el aprendizaje brindado durante el desarrollo de este proyecto, así como también a mi co-tutora Yomaira Otero, quien no solo dio su apoyo en la realización de este trabajo, sino que además, desde mis primeros semestres, me dio el apoyo y la confianza para aprender y crecer en mi carrera.

A mi amiga Anny Reinosa, le doy gracias por su apoyo y por todas las experiencias que hemos compartido juntas.

A las personas que compartieron este tiempo conmigo en el Laboratorio de FQO y en el Laboratorio de Metales de transición (IVIC), Kimberly Cuenca, Betzabeth Briceño, Jeremy Guaramato, Edmanuel Lucena, Willianny Paredes y Franmerly Fuentes, gracias por sus enseñanzas y amistad.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Fosfinas.....	17
2.1.1. Síntesis de Fosfinas.....	19
2.1.1.1. Síntesis por Reactivo de Grignard	19
2.1.1.2. Síntesis por Reactivo Organolitio.....	20
2.1.2. Química de coordinación de los ligandos fosfinas	20
2.2. Fosfoles.....	23
2.2.1. Síntesis de Fosfoles.....	26
2.2.2. Química de coordinación de los ligandos fosfoles	27
2.3. Complejos de cobre (I).....	28
2.3.1. Complejos de cobre (I) con ligandos fosfina	30
2.3.2. Complejos de cobre (I) con ligandos fosfol	34
3. OBJETIVOS.....	38
3.1. Objetivo general	38
3.2. Objetivos específicos	38
4. METODOLOGÍA.....	39
4.1. Condiciones generales.....	39
4.2. Síntesis de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina.....	41
4.3. Síntesis de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L ¹).....	42
4.4. Síntesis de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L ²)	43
4.5. Estudio de reactividad de los ligandos L ¹ y L ² frente a sales de cobre (I)	44
4.5.1. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L ¹) con CuCl	44
4.5.2. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L ¹) con CuBr.....	45
4.5.3. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L ¹) con CuI	45
4.5.4. Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L ²) con CuCl.....	46
4.5.5. Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L ²) con CuBr.....	47

4.5.6.	Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2) con CuI ..	47
4.6.	Estudio de propiedades fotofísicas para los ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados	49
5.	DISCUSION DE RESULTADOS.....	50
5.1.	Síntesis y caracterización de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina y bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1).....	50
5.1.1.	Ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina	51
5.1.2.	Ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1)	53
5.2.	Síntesis y caracterización del ligando L^2	58
5.3.	Estudio de la reactividad de los ligandos L^1 y L^2 frente a sales de cobre (I)	62
5.3.1.	Reacción del L^1 frente a las sales CuX (X = Cl, Br y I)	62
5.3.1.1.	Caracterización de los complejos [CuX(L^1)] [X = Cl (11); I (12)].....	63
5.3.2.	Reacción de L^2 frente a la sales CuX (X = Cl, Br y I).....	71
5.3.2.1.	Caracterización de los complejos [CuX(L^2) ₂] [X = Cl (13); I (14)].....	72
5.4.	Estudio de absorción y fluorescencia UV-Vis.....	79
6.	CONCLUSIONES	84
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	86

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis del reactivo de Grignard.....	19
Esquema 2. Síntesis de fosfinas por reactivo de Grignard.....	19
Esquema 3. Síntesis de fosfinas por reactivo de Organolitio.....	20
Esquema 4. Síntesis del reactivo de Organolitio.....	20
Esquema 5. Reacción de cicloadición McCormack.....	26
Esquema 6. Síntesis de 2,5-diarilfosfoles por el método de Fagan-Nugent.....	27
Esquema 7. Reacciones de los complejos $[\text{PEt}_3\text{CuCl}]_4$ (1) y $[\text{PEt}_3\text{CuBr}]_4$ (2).....	31
Esquema 8. Reacción del complejo $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]_4$ (3).....	32
Esquema 9. Reacción del complejo $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Cy})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).....	33
Esquema 10. Reacción del complejo $[\text{CuI}(\text{PPhCy}_2)_2]$ (5).....	34
Esquema 11. Reacción del complejo $[\text{Cu}\{1\text{-fenil-2,5-bis(2-tionil)fosfol}\}_2\text{Cl}]$ (6).....	35
Esquema 12. Reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol (7) con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$	37
Esquema 13. Síntesis del derivado litiado (III).....	50
Esquema 14. Síntesis de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina y bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1).....	50
Esquema 15. Reacción general de hidrólisis del enlace P–N.....	53
Esquema 16. Síntesis del ligando 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2).....	58
Esquema 17. Síntesis de los complejos $[\text{CuClL}^1]$ (11) y $[\text{CuL}^1]$ (12) ($\text{L}^1 = \text{bis}[2\text{-}[(\text{dimetilamino})\text{metil}]\text{fenil}]\text{fenilfosfina}$).....	63
Esquema 18. Síntesis de los complejos $[\text{CuCl}(\text{L}^2)_2]$ (13) y $[\text{CuL}(\text{L}^2)_2]$ (14) ($\text{L}^2 = 2,5\text{-bis}(2\text{-quinolil})[3,4]\text{ciclohexano-1-fenilfosfol}$).....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (L¹) y bis-quinolilfosfol (L²).....	16
Figura 2. Enlace metal-fosfina: donación σ (a) y π retrodonación (b).....	21
Figura 3. Ángulo de cono definido por Tolman.....	22
Figura 4. Fosfol.....	23
Figura 5. Posibles estructuras de resonancias para los fosfoles.....	23
Figura 6. Orden decreciente de aromaticidad respecto a criterios estructurales.....	24
Figura 7. Barrera de inversión piramidal de un fosfol (a) y un fosfolano (b).....	24
Figura 8. Orden creciente de habilidad donadora.....	25
Figura 9. Tipos de coordinación de un fosfol a un centro metálico.....	28
Figura 10. Estructuras de especies monucleares de Cu(I).....	29
Figura 11. Estructuras de especies binucleares de Cu(I).....	29
Figura 12. Estructuras de especies polinucleares de Cu(I).....	30
Figura 13. Estructuras de los complejos [PEt ₃ CuCl] ₄ (1) y [PEt ₃ CuBr] ₄ (2).....	31
Figura 14. Estructura del complejo [Ph ₃ PCuCl] ₄ (3).....	32
Figura 15. Estructura del complejo [Cu ₄ I ₄ (PPh ₂ Cy) ₄].2H ₂ O (4).....	33
Figura 16. Estructura del complejo [CuI(PPhCy ₂) ₂] (5).....	34
Figura 17. Coordinación monodentada en el complejo [Cu{1-fenil-2,5-bis (2-tionil)fosfol} ₂ Cl] (6).....	35
Figura 18. Estructura del complejo [Cu ₂ (CH ₃ CN) ₄ (7)] (PF ₆) ₂] (8).....	37
Figura 19. Línea vacío-gas inerte (Técnica de Schlenk).....	40
Figura 20. Ligando L¹	43
Figura 21. Ligando L²	44
Figura 22. Complejo [CuCl(L¹)] (11).....	45
Figura 23. Complejo [CuI(L¹)] (12).....	46
Figura 24. Complejo [CuCl(L²) ₂] (13).....	47

Figura 25. Complejo $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (14).....	48
Figura 26. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina en THF, en el crudo de reacción (superior) y en CDCl_3 , luego de la purificación por columna (inferior).....	52
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina en CDCl_3 , luego de la purificación por columna.....	53
Figura 28. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando L^1 en CDCl_3	54
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H del ligando L^1 en CDCl_3	55
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C del ligando L^1 en CDCl_3	57
Figura 31. Espectro de masas del ligando L^1 en CH_2Cl_2	57
Figura 32. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando L^2 en CDCl_3	59
Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del ligando L^2 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	60
Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C del ligando L^2 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	61
Figura 35. Espectro de masas del ligando L^2 en CH_2Cl_2	62
Figura 36. Espectro de masas del complejo $[\text{CuClL}^1]$ (11) en CH_2Cl_2	64
Figura 37. Espectro de masas del complejo $[\text{CuL}^1]$ (12) en CH_2Cl_2	65
Figura 38. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (11) en CDCl_3	65
Figura 39. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (12) en CDCl_3	66
Figura 40. Espectro de RMN de ^1H del complejo (11) en CDCl_3	68
Figura 41. Espectro de RMN de ^1H del complejo (12) en CDCl_3	69
Figura 42. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (11) en CDCl_3	70
Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (12) en CDCl_3	71
Figura 44. Espectro de masas del complejo $[\text{CuCl}(\text{L}^2)_2]$ (13) en CH_2Cl_2	73
Figura 45. Espectro de masas del complejo $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (14) en CH_2Cl_2	73
Figura 46. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (13) en CDCl_3	74
Figura 47: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (14) en CDCl_3	75
Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del complejo (13) en CDCl_3	75

Figura 49. Espectro de RMN de ^1H del complejo (14) en CDCl_3	76
Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (13) en CDCl_3	77
Figura 51. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (14) en CDCl_3	78
Figura 52. Estructura tetramérica del tipo cubano y dinucleares de Cu(I)	81

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Espectros de absorción y de emisión (200 a 800 nm) a 25°C para el ligando L^1 y los complejos (11) y (12) a una longitud de onda máxima de excitación de 274, 229 y 245 nm respectivamente.....	80
Gráfico 2. Espectros de absorción (200 a 800 nm) a 25°C para el ligando L^2 y los complejos (13) y (14).....	82
Gráfico 3. Espectros de emisión en la región Visible (400 a 700 nm) a 25°C, a una longitud de onda máxima de excitación de 240 nm, para el ligando L^2 y los complejos (13) y (14).....	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de ángulos de enlace para fosfinas y aminas.....	17
Tabla 2. Estabilidad al aire y a la humedad tanto en estado sólido como en solución y solubilidad a 25°C de ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados.....	48
Tabla 3. Longitudes de onda máxima de absorción y emisión para los ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados.....	49
Tabla 4. Desplazamientos químicos del ligando L¹ y los complejos (11) y (12) en los espectros RMN de ³¹ P{ ¹ H} respectivos.....	67
Tabla 5. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento del ligando L¹ y los complejos (11) y (12) en los espectros RMN de ¹ H respectivos.....	67
Tabla 6. Desplazamientos químicos del ligando L¹ y los complejos (11) y (12) en los espectros RMN de ¹³ C respectivos.....	69
Tabla 7. Desplazamientos químicos del ligando L² y los complejos (13) y (14) en los espectros RMN de ³¹ P{ ¹ H} respectivos.....	74
Tabla 8. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento del ligando L² y los complejos (13) y (14) en los espectros RMN de ¹ H respectivos.....	76
Tabla 9. Desplazamientos químicos del ligando L² y los complejos (13) y (14) en los espectros RMN de ¹³ C respectivos.....	78

1. INTRODUCCIÓN

Los complejos de cobre (I) han sido objeto de estudio en el campo de la química inorgánica debido a sus múltiples aplicaciones. La abundancia, bajo costo, baja toxicidad y reactividad que presenta este metal de transición, hace atractivos a estos complejos en campos como la bioinorgánica, fotoquímica y/o catálisis, ya que estos podrían presentar actividad biológica, propiedades luminiscentes, o ser potenciales catalizadores en la activación de enlaces C–H y en reacciones de acoplamiento, obteniéndose así moléculas orgánicas de alto valor agregado.¹⁻⁶

Es importante destacar que la estabilidad, reactividad y selectividad de los complejos de cobre (I) dependen de las propiedades de los ligandos coordinados al ion metálico. En este sentido, los ligandos de fósforo trivalente son de particular interés, puesto que, sus propiedades estéricas, electrónicas y estereoquímicas pueden ser modificadas fácilmente mediante la selección adecuada de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo.⁷ Además los ligandos fosforados formados por grupos dadores químicamente diferentes, podrían exhibir propiedades hemilábiles, dando lugar así a sitios activos sobre el centro metálico y estabilizando intermediarios reactivos; estas características han mostrado mejorar la selectividad y reactividad en las reacciones catalíticas homogéneas.¹⁻⁶

La creciente necesidad de desarrollar metodologías sintéticas más eficientes y amigables con el medio ambiente ha conducido al desarrollo de novedosos catalizadores empleando complejos metálicos con ligandos fosforados que presentan propiedades estéricas, electrónicas y estereoquímicas modulables. Recientemente se han estudiado las aplicaciones catalíticas de complejos de Cu(I) con ligandos fosfoles y dialilfosfinas, los cuales presentan interesantes propiedades electrónicas, estéricas y hemilábiles. Estos complejos resultaron ser catalizadores eficientes para promover reacciones de triple acoplamiento (aldehídos, aminas y alquinos terminales) y conducir

a la síntesis de diversas propargilaminas, las cuales fueron obtenidas con buenos rendimientos, utilizando baja carga catalítica, una temperatura moderada de reacción y en ausencia de solvente.^{8,9}

En este sentido y con la finalidad de desarrollar potenciales catalizadores capaces de ofrecer procesos catalíticos homogéneos más eficientes y amigables con el ambiente, en este trabajo de investigación nos planteamos la síntesis y caracterización de nuevos complejos de cobre (I) basados en ligandos fosforados trivalentes del tipo bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (**L**¹) y bis-quinolilfosfol (**L**²) (Figura 1).

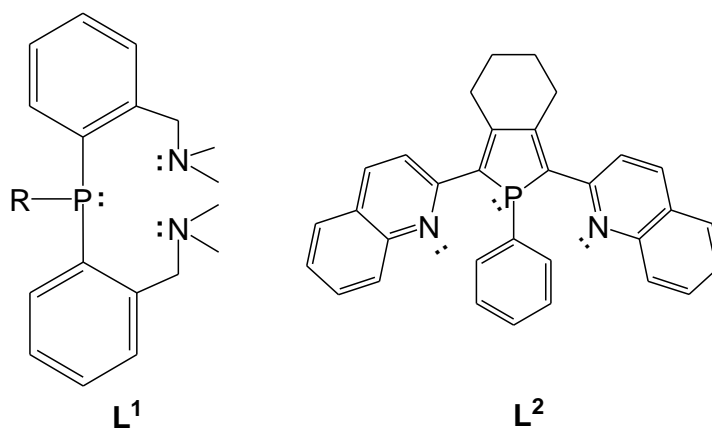


Figura 1. Ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (**L**¹) y bis-quinolilfosfol (**L**²).

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fosfinas

El átomo de fósforo presente en la fosfina, posee tres orbitales *p* ocupados individualmente en su capa de valencia, los cuales están disponibles para la unión σ a tres donantes de un electrón (por ejemplo, un átomo de H o un fragmento $-\text{CR}_3$). Adicionalmente, tiene un par de electrones libres dispuesto en un orbital *s*, el cual es apreciablemente nucleofílico y está disponible para la unión σ , en consecuencia, la fosfina (PH_3) presenta una geometría piramidal con un ángulo de enlace H–P–H de 93.5° , menor al ángulo de enlace H–N–H de 107° en el NH_3 (Tabla 1), lo que permite que la barrera de inversión de la PH_3 (155 kJ/mol) sea mayor que la del NH_3 (24 kJ/mol).¹⁰

Tabla 1. Comparación de ángulos de enlace para fosfinas y aminas.

Fosfina	Ángulo ($^\circ$)	Amina	Ángulo ($^\circ$)
PH_3	93,5	NH_3	107
PMe_3	98,3	NMe_3	106
PF_3	97,3	NF_3	102

Considerando que la fosfina y el amoniaco pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica y presentan similitudes estructurales, es de esperarse que su reactividad sea semejante. Sin embargo, el momento dipolar de la fosfina (0.58 D) es más bajo que el del NH_3 (1.47 D), aunque éste pueda verse incrementado por sustitución de grupos metilos en la serie: MePH_2 , 1.10 D; $(\text{Me})_2\text{PH}$, 1.23 D; $(\text{Me})_3\text{P}$, 1.19 D. Por otro lado, la PH_3 se disuelve más fácilmente en solventes no polares que en agua, debido al carácter menos polar de los enlaces P–H en comparación con el enlace N–H, ambas propiedades son consecuencia de la menor electronegatividad que posee el fósforo, lo que genera que la solubilidad en agua de la PH_3 sea más baja que la correspondiente al

NH_3 , siendo ésta de 0,22 mL del gas por 1 mL de agua. La PH_3 es técnicamente anfotérica en agua, vía un ión fosfonio (PH_4^+) en solución ácida y vía PH_2^- a pH altos, con constantes de equilibrio $K_a = 41.6 \times 10^{-29}$ y $K_b = 4 \times 10^{-28}$ respectivamente.¹⁰

En comparación al nitrógeno, la baja electronegatividad del fósforo le confiere una menor disponibilidad del par de electrones libres para la formación de un nuevo enlace con el hidrógeno, lo que resulta en una menor basicidad en las fosfinas, incrementándose ésta al aumentar el número de sustituyentes R (grupos donadores de densidad electrónica), debido al efecto inductivo que estos pueden producir, así por ejemplo, el orden de basicidad para los derivados de metil fosfinas es:¹¹



En cuanto a las propiedades generales de la fosfina (PH_3), la misma es un gas reactivo, nocivo y altamente peligroso, la cual se oxida fácilmente al aire, encendiéndose y formando mezclas explosivas, debido a la presencia de trazas de P_2H_4 o vapor de P_4 . A diferencia del NH_3 , la atracción intermolecular es más débil, por tanto, su punto de fusión y ebullición son mucho más bajos que los valores para el amoníaco (-133.5°C y -87.5°C para PH_3 frente a -77.8°C y -34.5°C para NH_3). Además, la fosfina (PH_3), puede obtenerse por reacción del agua sobre fosfuro de calcio o aluminio, por pirólisis de H_3PO_4 o por reacción de KOH en PH_4I . Mientras que a escala industrial la PH_3 es obtenida por acción de NaOH o KOH sobre P_4 , dando hipofosfito como subproducto.¹¹

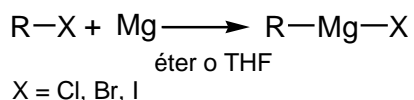
Por otro lado, las organofosfinas son compuestos con fórmula $\text{PR}_n\text{H}_{3-n}$, clasificadas de acuerdo al valor de n, siendo n = 1, 2 y 3 para una fosfina primaria, secundaria y terciaria respectivamente. Todas adoptan una estructura piramidal y su reactividad es similar, ya que pueden ser oxidadas a fósforo (V). Además, estas pueden ser protonadas o alquiladas para dar una sal de fosfonio, mientras que las fosfinas primarias y secundarias, pueden ser desprotonadas mediante una base fuerte para dar derivados organofosfuro.¹¹

2.1.1. Síntesis de Fosfinas

Existen numerosos métodos para la síntesis de fosfinas orgánicas, sin embargo, los métodos más utilizados se fundamentan en la reacción de halofosfinas con reactivos organometálicos tales como reactivos de Grignard (RMgX) o compuestos organolitio.¹²

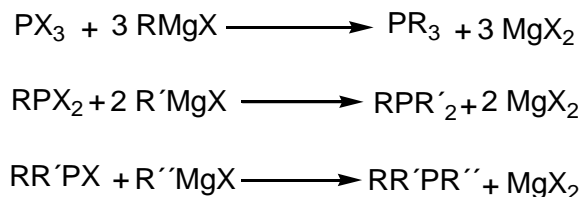
2.1.1.1. Síntesis por Reactivo de Grignard

Los reactivos de Grignard son sintetizados mediante la reacción de un haluro alquílico con magnesio metálico (Esquema 1), utilizando solventes coordinantes como Et₂O y THF.¹³



Esquema 1. Síntesis del reactivo de Grignard.

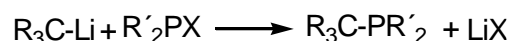
Estos reactivos sirven como fuente para la transferencia de sustituyentes alquílicos al fósforo, mediante sustituciones sucesivas de los halógenos de las halofosfinas por los grupos sustituyentes (Esquema 2). Para llevar a cabo estas reacciones es necesaria la adición lenta del reactivo de Grignard, una atmósfera inerte, baja temperatura (-78°C) y agitación constante.¹²



Esquema 2. Síntesis de fosfinas por reactivo de Grignard.

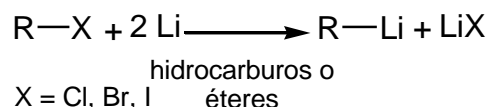
2.1.1.2. Síntesis por Reactivo Organolitio

Al igual que los derivados organomagnesio, los derivados organolitio sirven como fuente de transferencia alquílica al átomo de fósforo (Esquema 3). Sin embargo, los compuestos organolitio no presentan problemas ante el impedimento estérico de los reactivos a diferencia de los reactivos de Grignard.¹³



Esquema 3. Síntesis de fosfinas por reactivo de Organolitio.

El mayor inconveniente al trabajar con este tipo de compuestos es su manipulación debido a su alta reactividad, por lo que el manejo de los mismos se debe llevar a cabo en atmósfera libre de oxígeno y humedad (Esquema 4).¹⁴



Esquema 4. Síntesis del reactivo de Organolitio.

Por otro lado, los compuestos organolitio también se pueden utilizar en la preparación de aminofosfinas, cuando la amina que se desea adicionar tiene impedimentos estéricos. Sin embargo, el método típico para la síntesis de las mismas es la reacción directa de la amina con la halofosfina, en presencia de una base orgánica para atrapar el ácido generado. Un método alternativo es el uso de aminosilano en lugar de la amina o la base, generándose así clorotrimetilsilano (Me₃SiCl).¹²

2.1.2. Química de coordinación de los ligandos fosfinas

Aunque los complejos con ligandos fosfinas no son considerados compuestos organometálicos,¹⁵ debido a que el ligando no se enlaza a través de un átomo de

carbono; este tipo de ligandos son de enorme importancia dentro de la química organometálica y la catálisis. La posibilidad de modificar fácilmente sus propiedades estéricas o electrónicas a través de la adecuada selección de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo, los convierten en ligandos versátiles capaces de modular la estabilidad y reactividad del centro metálico.⁷

Las fosfinas tienen un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo que lo hace apreciablemente básico y nucleofílico, por lo que puede actuar como un donador de densidad electrónica vía σ . Adicionalmente los orbitales d vacíos del átomo de fósforo pueden aceptar densidad electrónica de los orbitales d llenos de simetría apropiada del metal, formando así un enlace π por retrodonación (Figura 2). La formación del enlace sinérgico σ - π es análogo al enlace de coordinación del ligando CO a un metal de transición.¹⁵

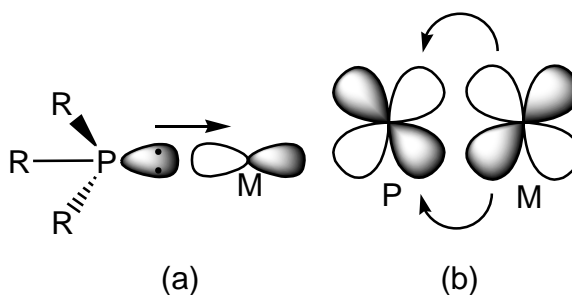
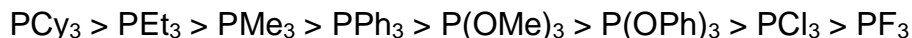


Figura 2. Enlace metal-fosfina: donación σ (a) y π retrodonación (b).

Las habilidades tanto donadora σ como aceptora π de las fosfinas están relacionadas con la naturaleza de los grupos sustituyentes unidos al fósforo. Fosfinas con sustituyente dadores de electrones como PMe_3 , son buenos dadores vía σ , pero pobres aceptores π , mientras que fosfinas con sustituyentes electroattractores como PF_3 , son débiles dadores σ , pero excelentes aceptores π .¹⁰ Así la basicidad de Lewis puede ser normalmente utilizada como una escala sencilla para indicar su habilidad dadora/aceptora. El orden de basicidad para algunas fosfinas es:¹⁰



Además de la basicidad de la fosfina, otro parámetro para establecer la fortaleza del enlace M–P en un complejo es la característica del metal, ya que un átomo metálico pobre en electrones, requerirá una fosfina más rica en electrones (básica), mientras que un metal rico en electrones formará enlaces más fuertes con fosfinas más pobres en electrones.¹⁵

Por otro lado, una característica estructural útil de un ligando fosfina en un complejo es su ángulo cónico (Figura 3), parámetro propuesto por Chad Tolman¹⁶ que introduce los efectos estéricos de las fosfinas de manera semicuantitativa. Tolman plantea el ángulo cónico como aquel que se encuentra en el ápice de un cono, en donde el centro del átomo metálico del complejo está a una distancia de enlace al fósforo de 2,28 Å, y donde la superficie del cono abarca los ligandos, pasando a una distancia de los átomos exteriores del ligando igual a los radios de Van der Waals efectivos de esos átomos.¹²

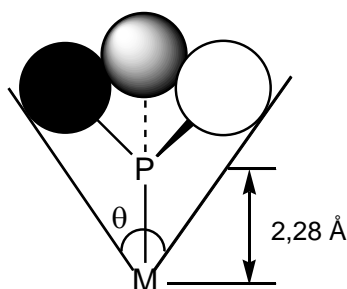


Figura 3. Ángulo de cono definido por Tolman.

En consecuencia, es de esperar que fosfinas con ángulos de cono más pequeños ofrezcan un menor impedimento estérico y por tanto sean consideradas como mejores ligandos. Sin embargo, esto no es definitivo, debido a los factores electrónicos, que no se desligan de la estabilidad y reactividad del complejo final.⁷

2.2. Fosfoles

Son considerados como una fosfina cíclica insaturada de 5 miembros (Figura 4), cuya estructura es análoga a los pirroles.¹¹ Los fosfoles presentan un átomo de fósforo tricoordinado con una geometría piramidal y un par de electrones libre con un alto carácter s, esta característica previene la efectiva interacción entre el par de electrones libre y el sistema π endocíclico, como consecuencia los fosfoles son conocidos básicamente como un heterociclo débilmente aromático.¹⁷

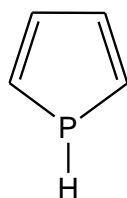


Figura 4. Fosfol.

Sin embargo, ya que estos poseen una estructura similar a otros heterociclos aromáticos, las posibles estructuras de resonancia del fosfol (Figura 5) se basan en las propuestas para sus heterociclos análogos.¹⁸

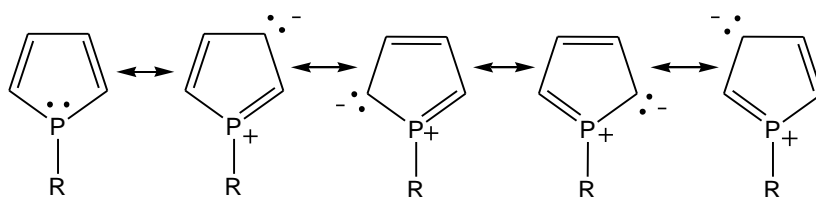


Figura 5. Posibles estructuras de resonancias para los fosfoles.

En términos comparativos los fosfoles poseen un carácter aromático más bajo que sus análogos furano, pirrol y tiofeno observando así el orden decreciente de aromaticidad mostrada (Figura 6).^{17,19-21}

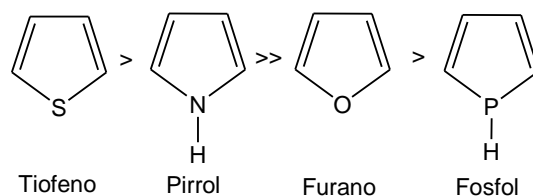


Figura 6. Orden decreciente de aromaticidad respecto a criterios estructurales.

La barrera de inversión del átomo de fósforo en los fosfoles es muy baja (ca 16 Kcal/mol) en comparación con la calculada para fosfolanos saturados análogos (ca 36 Kcal/mol), esto es debido a que la configuración plana para el fosfol en el estado de transición está altamente estabilizada por deslocalización electrónica (Figura 7).²² Sin embargo, un incremento del valor en la barrera de inversión, ha sido observado para el benzofosfol y el dibenzofosfol (ca 24 y 26 Kcal/mol respectivamente), producto de la conjugación de los sustituyentes aromáticos sobre el sistema diénico, lo que disminuye la hiperconjugación del sistema dieno con el enlace exocíclico P–R.²³

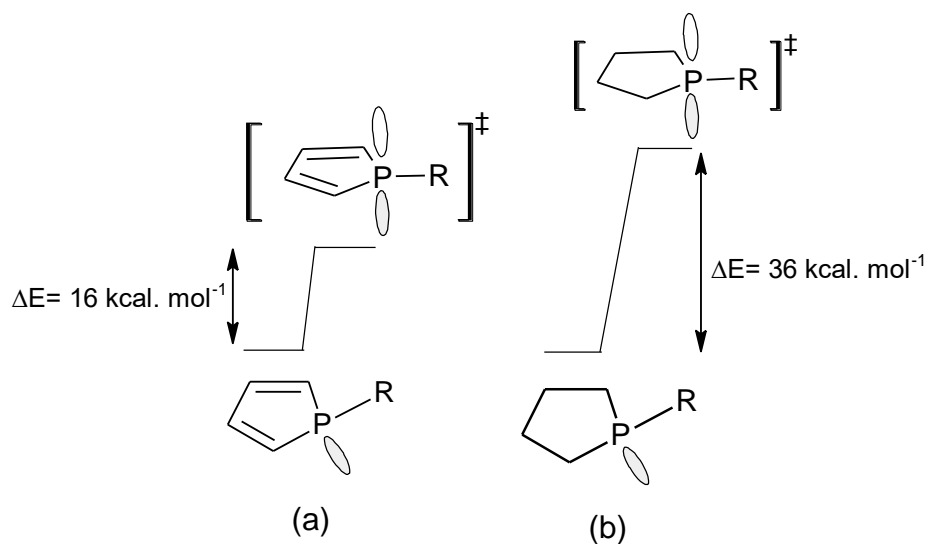


Figura 7. Barrera de inversión piramidal de un fosfol (a) y un fosfolano (b).

El grado de aromaticidad de los fosfoles es determinado por varios factores, tales como la adición de sustituyentes sobre el sistema diénico, la piramidalización del átomo de fósforo y, más importante, la naturaleza del sustituyente sobre el átomo de fósforo. Los sustituyentes en el fósforo determinan la magnitud del solapamiento entre el sistema dieno π y el enlace σ P–R (efecto de hiperconjugación) lo cual tiende a afectar la aromaticidad de los fosfoles. Así, sustituyentes voluminosos sobre el fósforo inducen un aplanamiento del átomo de fósforo tricoordinado, lo cual aumenta la hiperconjugación entre el sistema dieno y el enlace P–R exocíclico, como consecuencia, incrementa la aromaticidad y la tendencia a sufrir reacciones de sustitución electrofílica.²⁴ En cambio, sustituyentes electronegativos sobre el fósforo casi suprimen la deslocalización en el heterociclo, debido a una disminución de la eficiencia de la hiperconjugación, y un aumento de la tendencia del fosfol a experimentar reacciones de cicloadición.²⁵⁻²⁹

Por otra parte, sustituyentes en las posiciones 2 y 5 del anillo, tales como aromáticos y vinílicos, dan lugar a una conjugación con el sistema dieno disminuyendo la hiperconjugación del sistema dieno con el enlace exocíclico P–R y en consecuencia decrece la aromaticidad del fosfol. Mientras que sustituyentes tales como metilos ofrecen una mayor densidad electrónica sobre el orbital del par de electrones libre del fósforo, lo que aumenta la habilidad dadora de densidad electrónica del fosfol (base Lewis);¹¹ experimentalmente ha sido observado el siguiente orden respecto a la habilidad donadora de algunos derivados fosfoles (Figura 8).³⁰

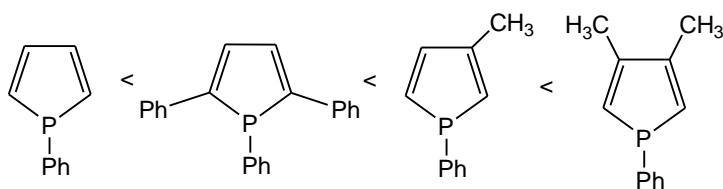
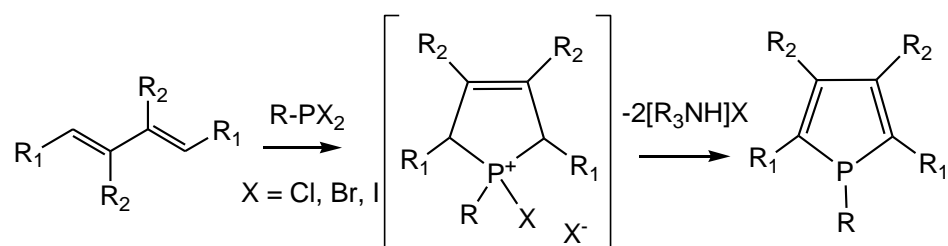


Figura 8. Orden creciente de habilidad donadora.

En cuanto a las propiedades generales de los fosfoles, éstos son sustancias no polares, con muy poca o ninguna solubilidad en agua, por lo que los solventes usados frecuentemente para su extracción son: cloroformo, cloruro de metileno, benceno, hexano, tolueno. Debido a la facilidad de oxidación, estos requieren un mayor cuidado en su manipulación. Por otro lado, los fosfoles de estructuras más simples generalmente son líquidos incoloros, de olor desagradable que se purifican por destilación bajo atmósfera inerte y utilizando presión reducida para evitar la descomposición térmica; mientras los de estructuras más complejas son sólidos estables al aire, menos volátiles y oxidables y se purifican por cromatografía en columna.¹⁸

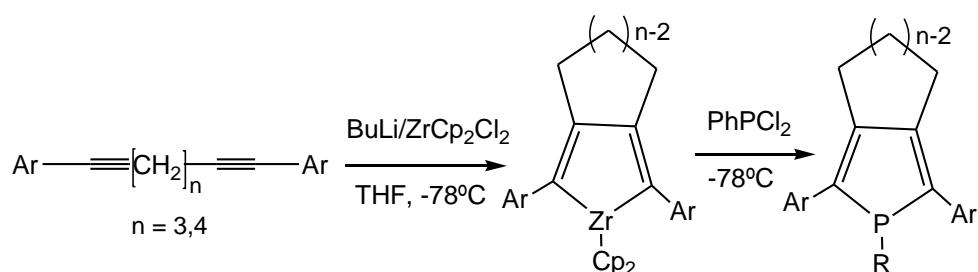
2.2.1. Síntesis de Fosfoles

Uno de los métodos para la síntesis de los fosfoles es la reacción de McCormack, la cual consiste en la cicloadición de un dieno conjugado con una alquil- o aril-dihalogenofosfina, para generar la correspondiente sal de halogenofosfonio, y posteriormente deshidrohalogenarla utilizando como base una amina terciaria (Esquema 5).²² Este método es poco eficiente debido a su baja selectividad, generando diversos subproductos de reacción. Sin embargo, es un método que ha permitido obtener un gran número de fosfoles inaccesibles mediante otras rutas sintéticas.¹⁷



Esquema 5. Reacción de cicloadición McCormack.

Otro método que se emplea para la síntesis de derivados 2,5-diarilfosfol, es el de Fagan-Nugent, que involucra metales de transición para asistir la ciclación.³¹ Éste método consta de dos etapas: la primera consiste en la formación de un intermediario organometálico cíclico a partir de sistemas diénicos y derivados de metales de transición activados; en la segunda etapa, este intermediario altamente reactivo reacciona con una determinada dihalogenofosfina para dar lugar al anillo fosfol final (Esquema 6).³²



Esquema 6. Síntesis de 2,5-diarilfosfoles por el método de Fagan-Nugent.

2.2.2. Química de coordinación de los ligandos fosfoles

La posible interacción del par libre del fósforo con el sistema π del anillo podría afectar en mayor o menor medida el carácter dador σ del átomo de fósforo hacia el metal. Es por esto, que el patrón de sustitución alrededor del anillo juega un papel fundamental en la reactividad hacia los metales, lo que le concederá el carácter dador al fosfol, para que se lleve a cabo un determinado tipo de coordinación.³²

Los fosfoles son ligandos muy versátiles debido a que pueden coordinarse a los metales de diferentes maneras, ya sea a través del átomo de fósforo o por la unidad dieno. Estos anillos son considerados principalmente como donadores de dos, cuatro y seis electrones: Donando dos electrones cuando sólo el par de electrones libres del fósforo toma parte en la coordinación (k^1), cuatro electrones con el sistema dieno (η^4) o con el átomo de fósforo y un doble enlace ($k^1: \eta^2$), y seis electrones cuando ambos tipos de coordinación se presentan simultáneamente ($k^1 \eta^2: \eta^2$ o $k^1: \eta^2$) (Figura 9).¹⁷ En este

mismo orden de ideas, los fosfoles con sustituyentes heterocíclicos en las posiciones 2 y 5 del anillo fosfol pueden exhibir un modo de coordinación bidentada, involucrando además el par de electrones del heteroátomo del sustituyente.³³⁻³⁷

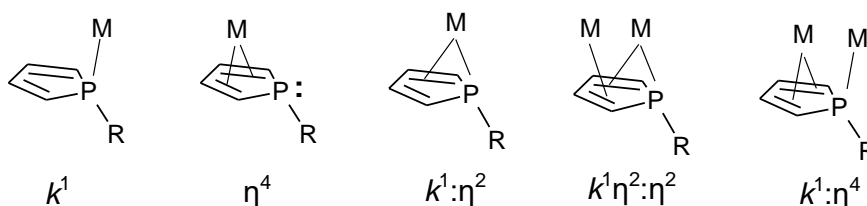


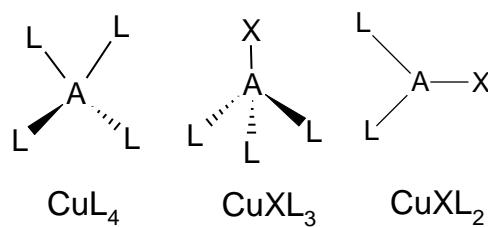
Figura 9. Tipos de coordinación de un fosfol a un centro metálico.

Los complejos de metales de transición con fosfinas terciarias cíclicas han sido objeto de estudio durante la última década debido a que muestran actividad en reacciones catalíticas tales como: alilación e hidroformilación de olefinas y epóxidos, entre otras.³⁸⁻⁴⁸ Además poseen propiedades electrónicas particulares que pueden ser aprovechadas en dispositivos electrónicos, tales como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz orgánicos o basados en polímeros (OLEDs, PLEDs), dispositivos ópticos no lineales, o sensores poliméricos.⁴⁹⁻⁵³ Esto ha permitido la recopilación de una gran cantidad de información sobre la química de coordinación de los fosfoles y sus derivados. El carácter químico y estructural de varios de estos compuestos cíclicos ha permitido la formación de muchos complejos organometálicos interesantes, algunos con estructuras inusuales y números de coordinación poco comunes.³²

2.3. Complejos de cobre (I)

Existe una gran cantidad de complejos estables de cobre (I) en una variedad de estequiometrías. Sin embargo, ésta no proporciona los suficientes indicios sobre las estructuras de estos complejos, las cuales pueden llegar a ser muy complicadas.⁵⁴

Las estructuras en los complejos de cobre (I) pueden ser del tipo mononucleares, binucleares formando dímeros, o polinucleares formando trímeros o tetrámeros. En el caso de las especies mononucleares se pueden presentar las siguientes estructuras (Figura 10):⁵⁴

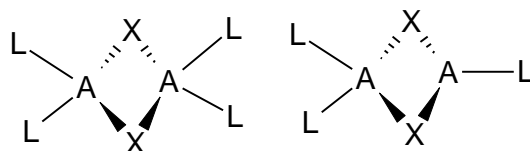


A = Cu, X = Ligando halógeno, L = Ligando neutro

Figura 10. Estructuras de especies mononucleares de Cu(I).

Para las estructuras CuL_4 y CuXL_3 se forman tetraedros, mientras que en el caso de CuXL_2 se pueden formar compuestos con geometría trigonal plana. Sin embargo, algunos compuestos como los del tipo CuXL_3 o CuXL_2 pueden tener más de una estructura, dependiendo de la naturaleza de X y L.⁵⁴

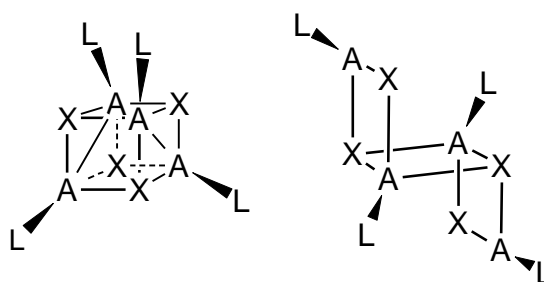
Por su parte las especies binucleares tienen fórmulas $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$ y $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_3$ y tienden a formar dímeros presentando las siguientes estructuras (Figura 11):⁵⁴



A = Cu, X = Ligando halógeno, L = Ligando neutro

Figura 11. Estructuras de especies binucleares de Cu(I).

Finalmente, las especies polinucleares, en particular las estructuras tetraméricas, presentan cuatro átomos de cobre que, aunque son parte de un anillo, forman entre ellos un paralelogramo, un rectángulo o un cuadrado. Usualmente los centros de Cu(I) se ubican en los vértices de un tetraedro regular o ligeramente distorsionado y, en una estructura escalonada con puentes halógenos como se muestra a continuación (Figura 12):⁵⁴



A = Cu, X = Ligando halógeno, L = Ligando neutro

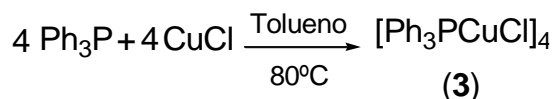
Figura 12. Estructuras de especies polinucleares de Cu(I).

Para los compuestos con estructura cúbica, se forma un tetraedro con triple puente de halogenuros y un ligando en cada átomo de cobre tetracoordinado. De igual forma, los compuestos con estructura escalonada presentan puentes de halogenuros dobles y triples; dos átomos de cobre tetracoordinados de geometría tetraédrica y dos átomos trigonales tricoordinados de cobre. Sin embargo, estas estructuras dependen del tamaño del centro metálico, de los halogenuros y del volumen estérico del ligando.⁵⁴

2.3.1. Complejos de cobre (I) con ligandos fosfina

La estructura de los complejos de cobre (I) con ligandos fosfina dependen fuertemente de las propiedades estéricas del ligando y la relación estequiométrica Cu/R₃P. De esta forma, para la relación estequiométrica 1:1, tienden a formarse dímeros, tetrámeros o pseudocubos. Mientras que, para el caso de una relación estequiométrica 1:1.5, tienden

mientras que los vértices del cubo están formados por átomos de cobre y cloro dispuestos de forma alternada (Figura 14).⁵⁷



Esquema 8. Reacción del complejo $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]_4$ (3).

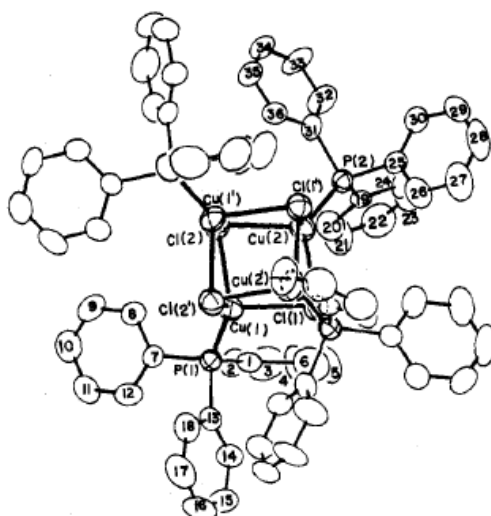
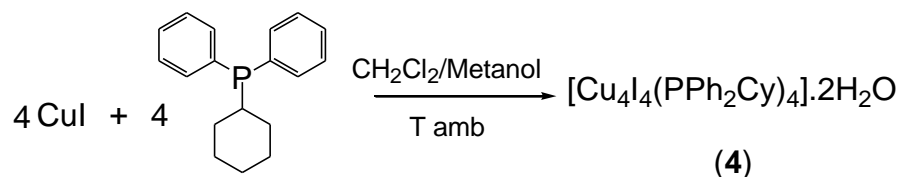


Figura 14. Estructura del complejo $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]_4$ (3).

Por su parte Altaf y Stoeckli-Evans sintetizaron en el año 2010, complejos de Cu(I) con ligandos ciclohexildifenilfosfina, variando las relaciones estequiométricas. Así, al emplear una relación estequiométrica 1:1, se obtuvo el complejo $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Cy})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), en forma de cristales incoloros, con un rendimiento del 75% (Esquema 9). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P , donde se evidenció el desplazamiento de la señal desde -3,9 ppm correspondiente a la fosfina de partida hasta -9,3 ppm para la fosfina coordinada. El análisis por difracción de rayos X mostró la formación de un complejo con una

estructura pseudocúbica similar a la observada para los complejos a partir de Et₃P y Ph₃P (Figura 15).⁵⁵



Esquema 9. Reacción del complejo [Cu₄I₄(PPh₂Cy)₄].2H₂O (4).

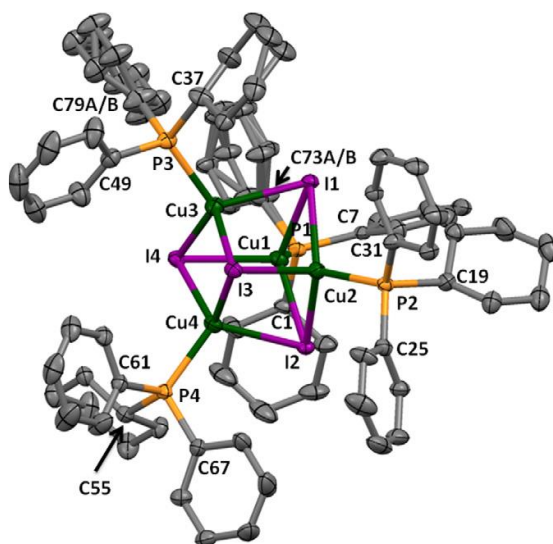
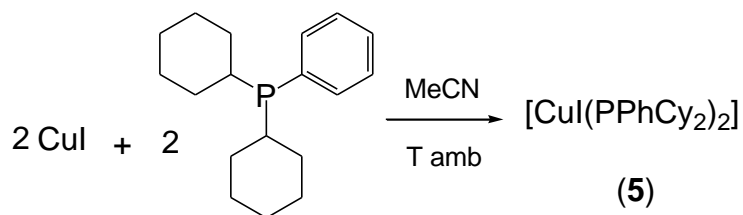


Figura 15. Estructura del complejo [Cu₄I₄(PPh₂Cy)₄].2H₂O (4).

Cuando la relación estequiométrica es 1:2 y a partir del ligando dicitclohexilfenilfosfina se obtiene el complejo [CuI(PPhCy₂)₂] (5) en forma de cristales incoloros, con un rendimiento del 67% (Esquema 10). De manera análoga a la relación anterior, se observa en el RMN de ³¹P un desplazamiento de la señal del ligando libre de 6,3 a 2,7 ppm indicativo de la coordinación al átomo de cobre. El análisis por difracción de rayos X reveló que este complejo presenta una geometría trigonal plana alrededor del centro metálico (Figura 16).⁵⁵



Esquema 10. Reacción del complejo $[\text{CuI}(\text{PPhCy}_2)_2]$ (5).

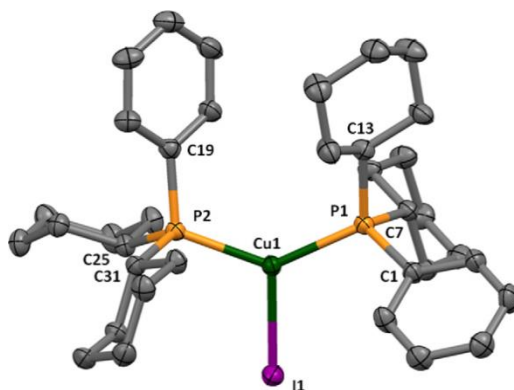
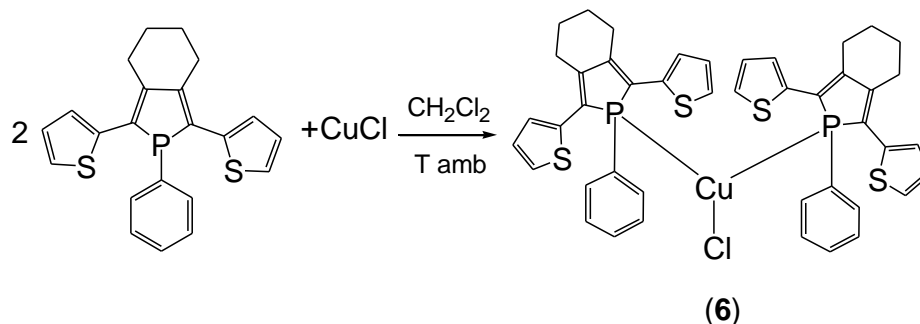


Figura 16. Estructuras del complejo $[\text{CuI}(\text{PPhCy}_2)_2]$ (5).

2.3.2. Complejos de cobre (I) con ligandos fosfol

Alfonso y colaboradores, en el año 2016, sintetizaron el complejo mononuclear $[\text{Cu}\{1\text{-fenil-2,5-bis(2-tionil)fosfol}\}_2\text{Cl}]$ (6) a partir de la reacción a temperatura ambiente del 1-fenil-2,5-bis(2-tionil)fosfol con CuCl en relación estequiométrica 2:1 empleando diclorometano como solvente (Esquema 11), el cual fue aislado como un sólido estable al aire con un rendimiento del 55%.³³



Esquema 11. Reacción del complejo $[\text{Cu}\{1\text{-fenil-2,5-bis(2-tionil)fosfol}\}_2\text{Cl}]$ **(6)**.

El espectro de RMN de ^{31}P para este complejo mostró una señal singlete a 5,1 ppm, la cual se encuentra desplazada a campo alto con relación al ligando libre. Por su parte, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C mostraron muy pocas diferencias comparadas con los correspondientes espectros del ligando libre, sugiriendo así la presencia del enlace P–Cu de los fosfoles, tomando parte una coordinación (k^1) en la cual el átomo de fósforo dona el par de electrones libres al átomo de cobre. Adicionalmente, un análisis de difracción de rayos X reveló que el complejo **(6)** presenta una geometría trigonal plana formada por un ligando cloruro y dos ligandos fosfoles simétricos (Figura 17).³³

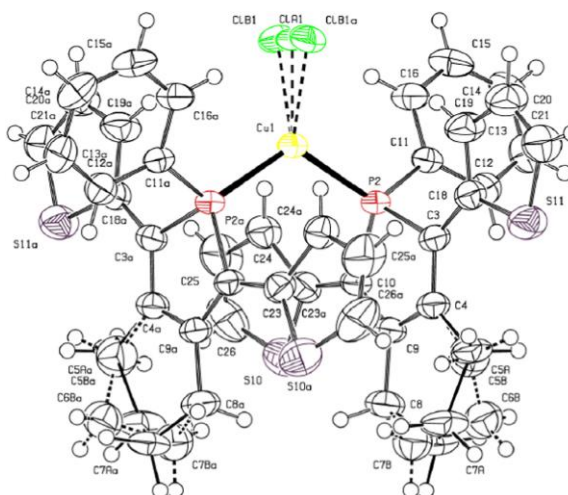
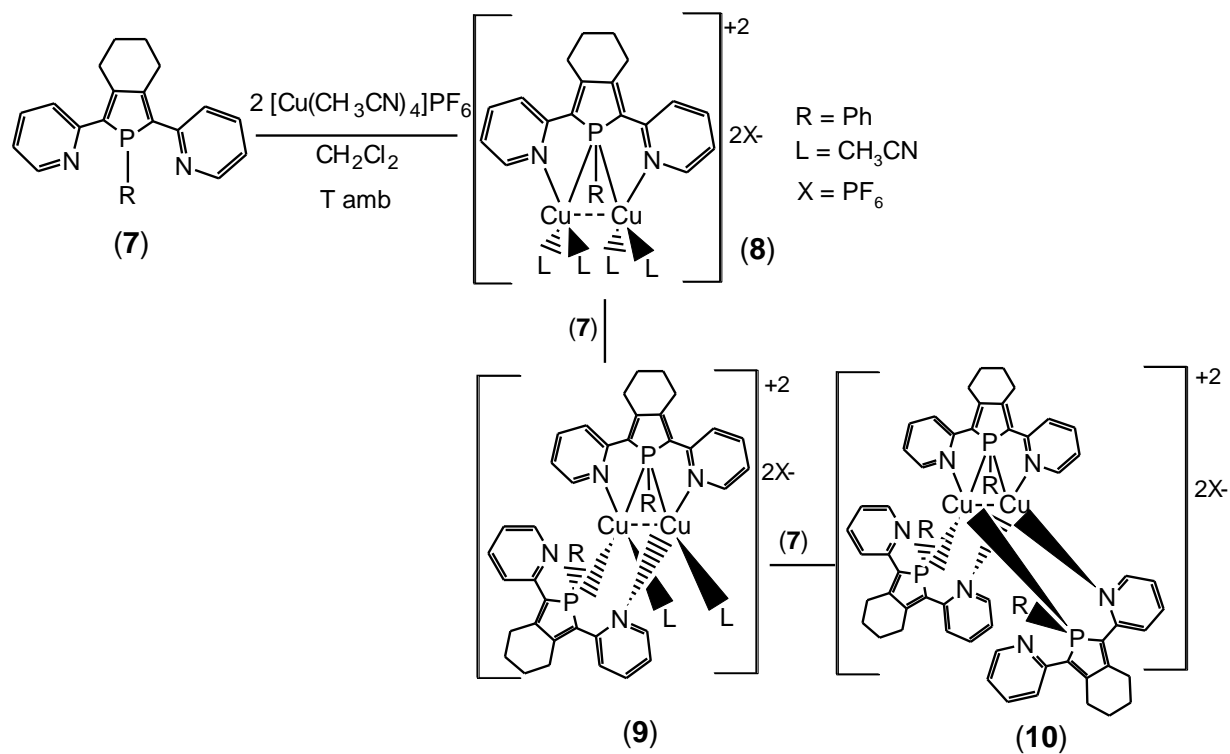


Figura 17. Coordinación monodentada en el complejo $[\text{Cu}\{1\text{-fenil-2,5-bis(2-tionil)fosfol}\}_2\text{Cl}]$ **(6)**.

Los derivados fosfoles 2,5-disustituídos también pueden actuar como ligandos polidentados para dar lugar a complejos bimetálicos de cobre (I). Por ejemplo, la reacción de **(7)** con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (en relación estequiométrica 1:2) en diclorometano y a temperatura ambiente condujo a la formación del complejo bimetálico de cobre **(8)** obtenido por Leca y colaboradores en el año 2005, el cual fue aislado como un sólido estable al aire con un rendimiento del 95%.⁵⁸ El espectro de RMN de ^{31}P para este complejo reveló una señal singlete a -0,1 ppm. Un análisis de difracción de rayos X revela que el compuesto tiene una estructura bimetálica $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\mathbf{7})](\text{PF}_6)_2$, en el cual dos átomos de Cu(I) están unidos cada uno a un ligando 2,5-bis(2-piridil)fosfol, que actúa como un dador de 6 electrones $1k\text{N}:1,2k\text{P}:2k\text{N}$ (Figura 18). Los átomos de cobre (I) tienen una geometría tetraédrica distorsionada debido al ángulo de enlace del quelato P,N ($\text{N1-Cu1-P1}=85.29(12)^\circ$; $\text{N2-Cu2-P1}=85.55(14)^\circ$), y una corta distancia intermetálica (2.568(10) Å). Por su parte, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C mostraron las señales características del ligando fosfol y los ligandos acetonitrilo, indicando una estructura simétrica para el complejo.

Los ligandos acetonitrilo son desplazados en una solución de diclorometano por uno o dos equivalentes del fosfol **(7)** para dar los complejos **(9)** y **(10)** con rendimientos de 85 y 81% respectivamente; estos complejos fueron aislados como sólidos estables al aire (Esquema 12). El análisis de difracción de rayos X para los compuestos **(9)** y **(10)**, reveló en ambos casos que el ligando fosfol original mantiene su coordinación actuando como un ligando dador $1k\text{N}:1,2k\text{P}:2k\text{N}$, mientras que los nuevos ligandos fosfol exhiben un modo de coordinación quelato $1k\text{P}:2k\text{N}$.⁵⁸



Esquema 12. Reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol (7) con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.

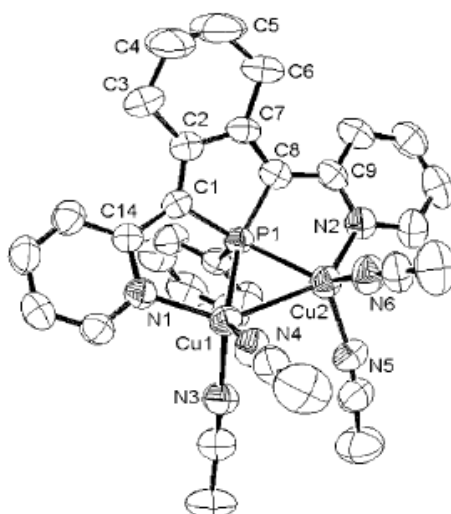


Figura 18. Estructura del complejo $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(7)](\text{PF}_6)_2$ (8).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar complejos de cobre (I) con ligandos fosforados trivalentes del tipo bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (L^1) y bis-quinolilfosfol (L^2).

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P , ^1H y ^{13}C (RMN-1D y 2D) ligandos del tipo bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (L^1) y bis-quinolilfosfol (L^2).
- Estudiar la reactividad de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fosfina (L^1) frente a sales de cobre (I).
- Estudiar la reactividad del ligando bis-quinolilfosfol (L^2) frente a sales de cobre (I).
- Caracterizar los complejos de cobre (I) sintetizados mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P , ^1H y ^{13}C (RMN-1D y 2D), espectrometría de Masas (ESI-MS), espectroscopia de absorción molecular UV-Vis y fluorescencia.

4. METODOLOGÍA

4.1. Condiciones generales

La síntesis del ligando 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2) se realizó en el Laboratorio de Química de los Metales de Transición del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), bajo la supervisión de la Dra. Yomaira Otero. Mientras que la síntesis de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina y bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1), así como el estudio de la reactividad de los ligandos L^1 y L^2 frente a diferentes sales de Cu(I), se realizaron en el Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del mismo instituto bajo la supervisión del Dr. Juan Manuel García.

Todas las reacciones fueron realizadas en atmósfera inerte de argón o nitrógeno, utilizando una línea de vacío/gas inerte, bajo la metodología de Schlenk (Figura 19). Además, la manipulación de reactivos y productos se llevó a cabo en caja seca marca Unilab y fueron pesados empleando una balanza analítica marca Ohaus Explorer Pro.

Por su parte, se emplearon reactivos y solventes de grado analítico y previo a su uso se secaron y destilaron bajo atmósfera inerte siguiendo los métodos descritos en la literatura para cada uno de ellos:⁵⁹ N,N-dimetilbencilamina ($C_9H_{13}N$) Merck, n-BuLi (C_4H_9Li) Sigma Aldrich, diclorofenilfosfina ($PhCl_2P$) Sigma Aldrich, cloruro de amonio (NH_4Cl) Sigma Aldrich, sulfato de sodio (Na_2SO_4) Sigma Aldrich, dicitropentadienildiclorozirconio(IV) ($[ZrCl_2Cp_2]$) Sigma Aldrich, ioduro de cobre(I) (CuI) Sigma Aldrich, tetrahidrofurano (C_4H_8O) Merck, éter dietílico ($C_4H_{10}O$) Merck, pentano (C_5H_{12}) Merck, cloroformo (CH_3Cl) Merck y diclorometano (CH_2Cl_2) Merck. Mientras que los reactivos [2-[(dimetilamino)metil]fenil]litio ($C_9H_{12}NLi$), dicloro(diisopropilamino)fosfina ($(((CH_3)_2CH)_2N)PCl_2$) y 1,8-bis(2-quinolil)octa-1,7-diino, se utilizaron a partir de síntesis previas realizadas por el grupo de laboratorio.

Por otro lado, el precursor dibromofenilfosfina (PhBr_2P) fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Finch y colaboradores,⁶⁰ mientras que las sales de CuCl y CuBr fueron obtenidas a partir de la reducción de la correspondiente sal de Cu(II) empleando el método descrito en la literatura.⁵⁹

En cuanto a la separación y purificación de los productos, se realizó mediante cromatografía por columna (CC) sobre gel de sílice (SiO_2) Merck, o alúmina básica (Al_2O_3) Merck, empleando solventes secos para su elución.

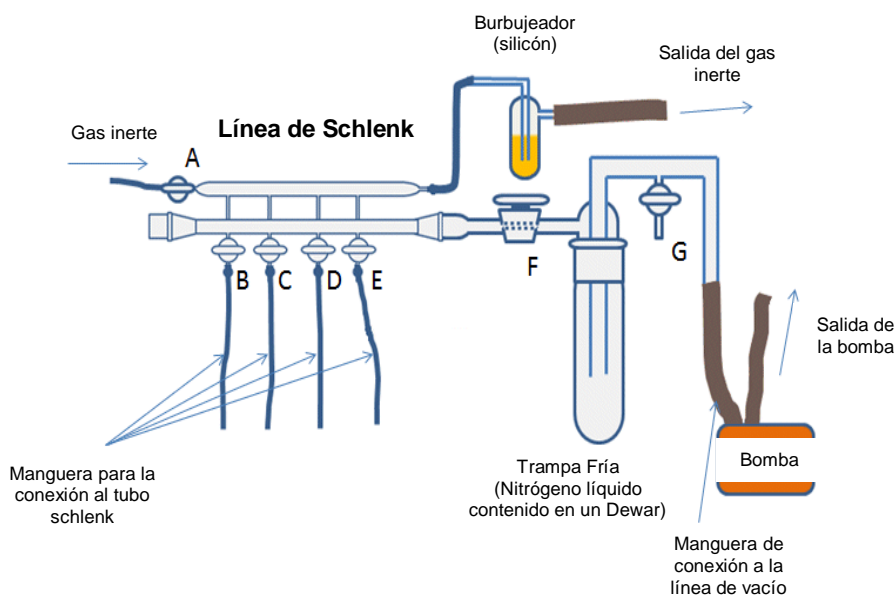


Figura 19. Línea vacío-gas inerte (Técnica de Schlenk).

La caracterización de los productos obtenidos se realizó mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P , ^1H y ^{13}C (RMN-1D y 2D) utilizando un espectrómetro Bruker Avance de 300 y/o 600 MHz; en donde los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm), utilizando como referencia interna para fósforo: ácido fosfórico, mientras que para protones y carbono: tetrametilsilano (TMS).

Abreviaturas utilizadas para la RMN de ^{31}P , ^1H y ^{13}C :

s: singlete

d: doblete

t: triplete

m: multiplete

dd: doblete de doblete

Además, se caracterizó por Espectrometría de Masas por Ionización Electro spray (ESI-MS) empleando un espectrómetro Thermo Scientific TSQ Quantum Ultra AM y por espectroscopia de absorción molecular UV-Vis y fluorescencia en un espectrómetro HP-8450A y un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS45 respectivamente, en celdas de 1 cm de paso óptico a 298 K, usando diclorometano como solvente.

4.2. Síntesis de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina

El ligando fosfina fue sintetizado a partir de la reacción del derivado [2-[(dimetilamino)metil]fenil]litio (III), junto a la correspondiente dicloro(di-isopropilamino)fosfina en relación 2:1 usando THF como solvente a -78°C .

A una solución de [2-[(dimetilamino)metil]fenil]litio (III) (0,91 g; 6,49 mmol) en THF (5 mL) enfriada a -78°C , le fue añadida una solución de dicloro(di-isopropilamino)fosfina ($((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{N})\text{PCl}_2$) (0,71 g; 3,55 mmol) en THF (5 mL). La mezcla de reacción resultante se deja en agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente y luego la agitación se mantiene por 24 horas. Transcurrido el tiempo, se hizo seguimiento de la reacción por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ observándose una señal a 15,65 ppm. Posteriormente, el solvente se evapora a sequedad y el producto es extraído con Et_2O seco (2x10 mL), filtrando la solución vía cánula y lavando el sólido resultante (LiCl) con Et_2O seco (1x10 mL). Por último, el solvente se evapora a sequedad y el producto aceitoso resultante fue purificado por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte sobre gel de sílice

como fase estacionaria y pentano seco (3x10 mL) como eluyente. Finalmente, el solvente se evapora a sequedad, pero no se logra aislar el compuesto esperado, mediante este procedimiento, observándose así la nueva señal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 12,96 ppm.

4.3. Síntesis de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1)

El ligando fosfina (L^1) fue sintetizado a partir de la reacción in situ de la N,N-dimetilbencilamina (**I**) y n-butil-litio (**II**), junto a la correspondiente diclorofenilfosfina en relación 2:1 usando Et_2O como solvente a -78°C .

A una solución de N,N-dimetilbencilamina (**I**) (4 mL; 27 mmol) en Et_2O (40 mL) le fue añadido gota a gota n-BuLi (**II**) (1,6 M hexano, 17 mL; 27 mmol) a temperatura ambiente. Luego de 24h en agitación constante, la mezcla de reacción fue enfriada a -78°C y le fue añadida una solución de diclorofenilfosfina (PhPCl_2) (2,47 g; 14 mmol) en Et_2O (20 mL). La mezcla de reacción resultante se dejó en agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente y luego la agitación se mantiene por una hora adicional. Posteriormente, la solución es filtrada vía cánula y el sólido resultante (LiCl) fue lavado dos veces con Et_2O (2x10 mL). A la mezcla filtrada le fue añadido lentamente una solución acuosa saturada de NH_4Cl a temperatura ambiente (3x10 mL) para neutralizar el reactivo n-butillitio (**II**) en exceso. El producto fue extraído de la fase orgánica a través de lavados con EtOAc (2x5 mL). Las fases orgánicas combinadas fueron secadas sobre Na_2SO_4 , filtrada y el solvente evaporado al vacío. Por último, el producto aceitoso resultante fue purificado por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte sobre gel de sílice como fase estacionaria y pentano seco (3x10 mL) como eluyente. Finalmente, el solvente se evapora a sequedad y el producto es obtenido como un sólido blanco (1,1519 g; 23%). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3): δ -25,20. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ 7,47 (2H; m; H^6); 7,27 (5H; m; H^p , H^o y H^7); 7,19 (2H; m; H^m); 7,09 (2H; t; $J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = J_{\text{H}^8-\text{H}^9} = 7,5$ Hz; H^8); 6,81 (2H; m; H^9); 3,59 (4H; dd; $^2J_{\text{HHgem}} = 5,25$ Hz; **RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$****

(121,4 MHz, CDCl₃): ⁴J_{PH}= 2,25 Hz; H²); 2,06 (12H; s; H^{3,4}). RMN ¹³C{¹H} (150,8 MHz, CDCl₃): δ 143,49 (d; ²J_{PC}= 22,8 Hz; C⁵); 137,91 (d; ¹J_{PC}= 9,4 Hz; C¹); 136,89 (d; ¹J_{PC}= 14 Hz; C¹⁰); 133,99 (s; C^m); 133,88 (s; C⁹); 128,89 (d; ³J_{PC}= 5 Hz; C⁶); 128,30 (s; C^p); 128,18 (d; ²J_{PC}= 6,7 Hz; C^o); 128,06 (s; C⁷); 126,82 (s; C⁸); 61,98 (d; ³J_{PC}= 19,7 Hz; C²); 44,97 (s; C^{3,4}). ESI-MS (CH₂Cl₂) m/z: 337,28 ([C₂₄H₂₉N₂PH]⁺).

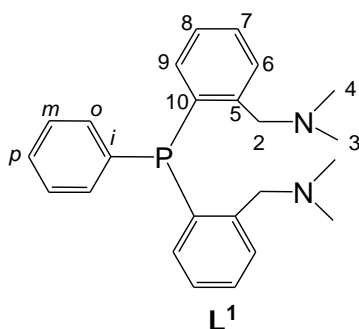


Figura 20. Ligando L¹.

4.4. Síntesis de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L²)

El ligando fosfol (L²) fue sintetizado siguiendo la metodología reportada por Fagan-Nugent.³¹

A una solución de 1,8-bis(2-quinolil)octa-1,7-diino (IV) (500,0 mg; 1,39 mmol) y [Cl₂ZrCp₂] (V) (405,6 mg; 1,39 mmol) en THF (25 mL), le fue añadido lentamente *n*-BuLi (II) (1,6 M hexano, 1,9 mL; 3,05 mmol) a -78 °C. Luego de 1h en agitación, la solución resultante se deja calentar a temperatura ambiente y la agitación se mantiene por 12 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió nuevamente a -78°C y se agregó dibromofenilfosfina (PhPBr₂) (VII) (383,6 mg; 1,43 mmol). La mezcla de reacción resultante se deja en agitación por 24 horas. El producto es purificado por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte empleando Al₂O₃ básica como fase estacionaria y THF seco (4x25 mL) como eluyente. Finalmente, el solvente se evaporó a sequedad y el producto se lavó con pentano (4x15 mL), obteniendo un sólido amarillo

(472,9 mg; 73%). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3):** δ 12,36. **RMN ^1H (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):** δ 7,80 (2H; d; $J_{\text{H}^4\text{-H}^3}$ = 8,4 Hz; H^4); 7,50 (2H; d; $J_{\text{H}^9\text{-H}^6}$ = 7,8 Hz; H^9); 7,42 (2H; d; $J_{\text{H}^6\text{-H}^9}$ = 7,8 Hz; H^6); 7,31 (2H; d; $J_{\text{H}^3\text{-H}^4}$ = 8,4 Hz; H^3); 7,26 (2H; t; $J_{\text{H}^8\text{-H}^7}$ = 7,2 Hz; H^8); 7,06 (2H; t; $J_{\text{H}^7\text{-H}^8}$ = 7,2 Hz; H^7); 6,93 (2H; m; H^o); 6,63 (3H; m; H^p y H^m) 3,12 (2H; m; H^{13a}); 2,47 (2H; m; H^{13b}); 1,45 (2H; m; H^{14a}); 1,28 (2H; m; H^{14b}). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150,8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):** δ 145,42 (d; $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz; C^2); 139,25 (d; $^2J_{\text{PC}}$ = 10,6 Hz; C^{12}); 137,85 (s; C^5); 135,48 (s; C^{11}); 126,40 (s; C^4); 124,77 (s; C^j); 123,86 (d; $^2J_{\text{PC}}$ = 17,7 Hz; C^9); 120,08 (s; C^8); 118,89 (s; C^9); 118,76 (s; C^p); 118,70 (s; C^m); 117,97 (s; C^6); 116,36 (s; C^7); 116,21 (s; C^{10}); 112,17 (d; $^3J_{\text{PC}}$ = 8,9 Hz; C^3); 18,94 (s; C^{13}); 12,81 (s; C^{14}). ESI-MS (CH_2Cl_2) m/z : 469,19 ($[\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PH}]^+$).

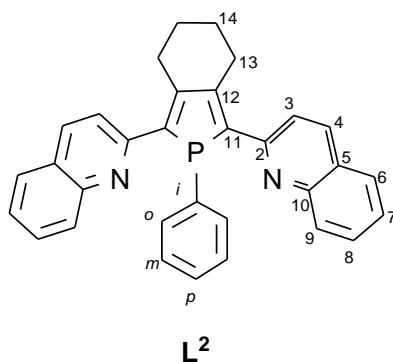


Figura 21. Ligando **L²**.

4.5. Estudio de reactividad de los ligandos **L¹** y **L²** frente a sales de cobre (I)

4.5.1. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (**L¹**) con CuCl

Una solución de CuCl (43,2 mg; 0,44 mmol) y ligando **L¹** (161,8 mg; 0,44 mmol) en CHCl_3 (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, el solvente se evaporó a sequedad y el producto se lavó con pentano (4x10 mL), obteniendo un sólido amarillo pálido (154,1 mg; 75,4%) caracterizado como $[\text{CuCl}(\text{L}^1)]$ (**11**). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz,**

CDCl₃): δ -24,24. **RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃)**: δ 7,52 (2H; m; H⁶); 7,42 (1H; m; H^p); 7,39 (2H; m; H^o); 7,35 (2H; m; H⁷); 7,23 (4H; m; H^m y H⁸); 6,87 (2H; t; $J_{H^9-H^8}$ = 7,5 Hz; H⁹); 3,46 (2H; d; $^2J_{gem}$ = 12,2 Hz; H^{2a}); 3,35 (2H; d; $^2J_{gem}$ = 12,2 Hz; H^{2b}); 2,32 (12H; s; H^{3,4}). **RMN ¹³C{¹H} (150,8 MHz, CDCl₃)**: δ 140,51 (d; $^2J_{PC}$ = 13,2 Hz; C⁵); 134,89 (d; $^3J_{PC}$ = 18,2 Hz; C⁶); 132,87 (s; C^m); 132,76 (d; $^2J_{PC}$ = 8,5 Hz; C⁹); 132,00 (s; Cⁱ); 131,84 (s; C¹⁰); 130,49 (s; C^p); 129,88 (s; C⁷); 128,97 (d; $^2J_{PC}$ = 10,3 Hz; C^o); 128,63 (s; C⁸); 66,37 (s; C²); 47,92 (s; C^{3,4}). ESI-MS (CH₂Cl₂) m/z: 439,15 ([C₂₄H₂₉N₂PCu]⁺).

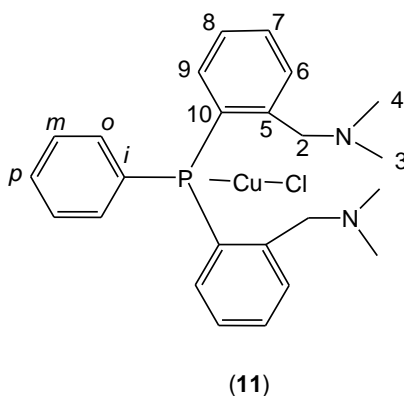


Figura 22. Complejo [CuCl(L¹)] (11).

4.5.2. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L¹) con CuBr

Una solución de CuBr (67,8 mg; 0,44 mmol) y ligando L¹ (157,2 mg; 0,44 mmol) en CHCl₃ (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, no se observó cambios en el desplazamiento de la señal en RMN ³¹P{¹H} en comparación al ligando libre, por lo que se dejó reaccionando 24 horas adicionales a 50°C, sin embargo, no hubo reacción.

4.5.3. Reacción de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L¹) con CuI

Una solución de CuI (69,7 mg; 0,37 mmol) y ligando L¹ (141,4 mg; 0,37 mmol) en CHCl₃ (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y

protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, el solvente se evaporó a sequedad y el producto se lavó con pentano (4x10 mL), obteniendo un sólido amarillo pálido (190,0 mg; 91,1%) caracterizado como $[\text{Cu}(\text{L}^1)]$ (**12**). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3):** δ -27,29. **RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3):** δ 7,56 (2H; m; H^6); 7,43 (1H; m; H^p); 7,39 (2H; m; H^o); 7,35 (2H; m; H^7); 7,24 (4H; m; H^m y H^8); 6,87 (2H; t; H^9); 3,54 (2H; d; $^2J_{\text{gem}} = 12,3$ Hz; H^{2a}); 3,36 (2H; d; $^2J_{\text{gem}} = 12,3$ Hz; H^{2b}); 2,37 (12H; s; $\text{H}^{3,4}$). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150,8 MHz, CDCl_3):** δ 140,40 (d; $^2J_{\text{PC}} = 13,9$ Hz; C^5); 134,96 (d; $^3J_{\text{PC}} = 17,6$ Hz; C^6); 133,04 (s; C^m); 132,89 (d; $^2J_{\text{PC}} = 8,6$ Hz; C^9); 131,80 (s; C^1); 131,72 (s; C^{10}); 130,45 (s; C^p); 129,91 (s; C^7); 128,98 (d; $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz; C^o); 128,82 (s; C^8); 66,54 (s; C^2); 49,67 (s; $\text{C}^{3,4}$). ESI-MS (CH_2Cl_2) m/z : 439,15 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PCu}]^+$).

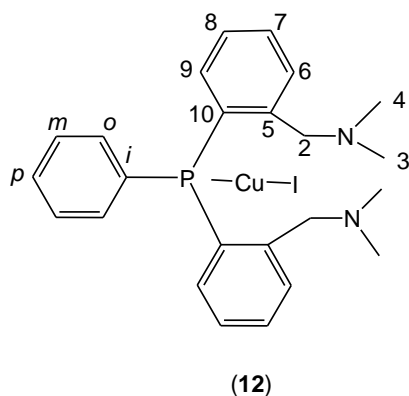


Figura 23. Complejo $[\text{Cu}(\text{L}^1)]$ (**12**).

4.5.4. Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2) con CuCl

Una solución de CuCl (16,9 mg; 0,17 mmol) y ligando L^2 (157,7 mg; 0,34 mmol) en CHCl_3 (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, el solvente se evaporó a sequedad y el producto se lavó con pentano (4x10 mL), obteniendo un sólido rojo oscuro (151,3 mg; 86,7%) caracterizado como $[\text{CuCl}(\text{L}^2)_2]$ (**13**). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3):** δ 4,57. **RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3):** δ 8,23 (4H; m; H^4); 7,86 (4H; d; H^9);

7,53 (8H; m; H⁶ y H³); 7,46 (8H; m; H⁸ y H⁷); 7,36 (4H; m; H^o); 7,11 (6H; m; H^p y H^m); 3,34 (4H; m; H^{13a}); 2,72 (4H; m; H^{13b}); 1,74 (4H; m; H^{14a}); 1,69 (4H; m; H^{14b}). **RMN ¹³C{¹H}** (150,8 MHz, CDCl₃): δ 154,13 (s; C²); 152,37 (s; C¹²); 147,77 (s; C⁵); 135,72 (d; C¹¹); 133,70 (s; C⁴); 130,15 (s; C¹); 129,75 (s; C^o); 129,50 (s; C⁸); 129,34 (s; C⁹); 127,42 (s; C^p); 127,21 (s; C^m); 126,26 (s; C⁶); 126,05 (s; C⁷); 124,24 (s; C¹⁰); 122,36 (s; C³); 29,74 (s; C¹³); 22,63 (s; C¹⁴). ESI-MS (CH₂Cl₂) m/z: 999,31 ([C₆₄H₅₀N₄P₂Cu]⁺).

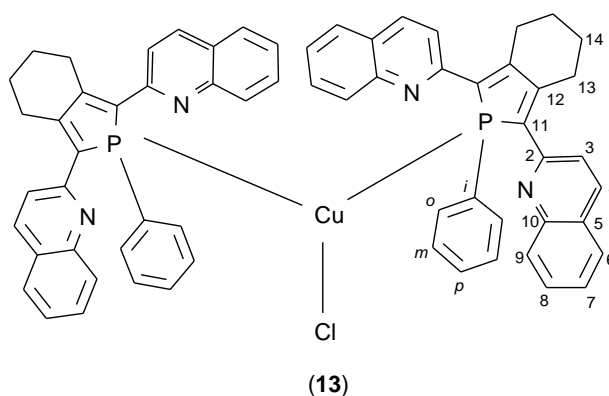


Figura 24. Complejo [CuCl(L²)₂] (**13**).

4.5.5. Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L²) con CuBr

Una solución de CuBr (10,2 mg; 0,07 mmol) y ligando L² (60 mg; 0,14 mmol) en CHCl₃ (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, no se observó cambios en el desplazamiento de la señal en RMN ³¹P{¹H} en comparación al ligando libre, por lo que se dejó reaccionando 24 horas adicionales a 50°C, sin embargo, no hubo reacción.

4.5.6. Reacción de 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L²) con CuI

Una solución de CuI (33,9 mg; 0,18 mmol) y ligando L² (170,8 mg; 0,36 mmol) en CHCl₃ (15 mL), se dejó bajo agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Transcurrido el tiempo, el solvente se evaporó a sequedad y el

producto se lavó con pentano (4x10 mL), obteniendo un sólido naranja oscuro (187,8 mg; 87,8%) caracterizado como $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (**14**). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CD_2Cl_2):** δ 2,22. **RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3):** δ 8,20 (4H; m; H^4); 7,87 (4H; d; H^9); 7,51 (8H; m; H^6 y H^3); 7,45 (4H; m; H^8); 7,41 (4H; m; H^7); 7,31 (4H; m; H^0); 7,09 (6H; m; H^p y H^m); 3,34 (4H; m; H^{13a}); 2,82 (4H; m; H^{13b}); 1,75 (8H; m; $\text{H}^{14a,b}$). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150,8 MHz, CDCl_3):** δ 154,64 (s; C^2); 154,09 (s; C^{12}); 152,12 (s; C^5); 148,09 (s; C^{11}); 147,67 (s; C^4); 136,01 (s; C^1); 135,62 (s; C^0); 133,70 (s; C^8); 129,98 (s; C^9); 129,50 (s; C^p); 129,25 (s; C^m); 128,52 (s; C^6); 127,16 (s; C^7); 126,23 (s; C^{10}); 125,93 (d; C^3); 29,65 (s; C^{13}); 22,70 (s; C^{14}). ESI-MS (CH_2Cl_2) m/z: 999,31 ($[\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}]^+$).

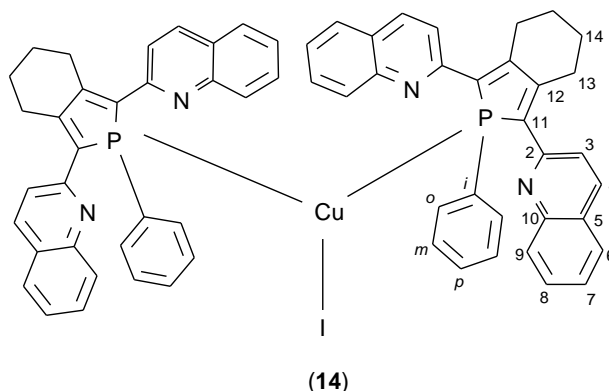


Figura 25. Complejo $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (**14**).

Tabla 2. Estabilidad al aire y a la humedad tanto en estado sólido como en solución y solubilidad a 25°C de ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados.

	Estabilidad	CHCl_3	CH_2Cl_2	THF	Et_2O	H_2O	C_5H_{12}
Ligando L^1	-	+	+	+	+	-	+
Ligando L^2	~	+	+	+	+	-	~
Complejo 11	~	+	+	~	~	-	-
Complejo 12	~	+	+	~	~	-	-
Complejo 13	+	+	+	~	~	-	-

Complejo 14	+	+	+	~	~	-	-
-------------	---	---	---	---	---	---	---

+ estable / soluble

~ lig. estable / lig. soluble

- inestable / insoluble

4.6. Estudio de propiedades fotofísicas para los ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados

Los espectros de absorción y emisión fueron obtenidos a partir de soluciones $1 \times 10^{-6} \text{M}$ de cada ligando (L^1 y L^2) y complejo (**11**, **12**, **13** y **14**) empleando diclorometano como disolvente.

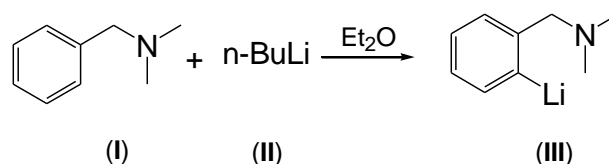
Tabla 3. Longitudes de onda máxima de absorción y emisión para los ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados.

	$\lambda_{\text{máx absorción}} \text{ (nm)}$	$\lambda_2 \text{ absorción (nm)}$	$\lambda_{\text{máx emisión}} \text{ (nm)}$
Ligando L^1	274	-	-
Complejo 11	229	-	-
Complejo 12	245	-	-
Ligando L^2	240	402	460
Complejo 13	240	403	583
Complejo 14	239	403	491

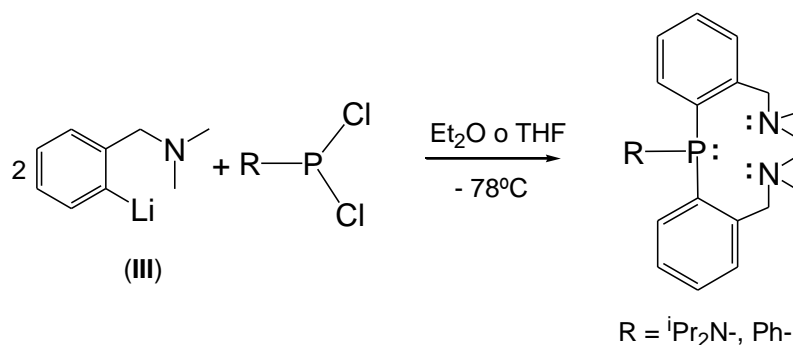
5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina y bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (**L¹**)

Los ligandos fosfinas fueron sintetizados por reacción de sustitución de los sustituyentes cloruro en la diclorofosfina correspondiente por sustituyentes N,N-dimetilbencilamino, la sustitución se lleva a cabo por reacción con dos equivalentes de [2-[(dimetilamino)metil]fenil]litio (**III**) (Esquema 14).¹³ El derivado litiado fue preparado por reacción de metalación de la N,N-dimetilbencilamina (**I**) con n-butillitio (**II**) (Esquema 13). Este derivado organolitio fue preparado in situ en el caso de la síntesis del ligando **L¹**, con el objeto de evitar la disminución de la conversión de reacción, como consecuencia de la descomposición del mismo.⁶¹



Esquema 13. Síntesis del derivado litiado (**III**).



Esquema 14. Síntesis de los ligandos bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina y bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (**L¹**).

5.1.1. Ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina

El ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina se sintetizó mediante la reacción de dos equivalentes del reactivo organolitio (III) con un equivalente de la dicloro(di-isopropilamino)fosfina $((((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{N})\text{PCl}_2)$ usando THF como solvente a -78°C (Esquema 14).¹³ El espectro de fósforo del crudo de reacción mostró una señal singlete a 15,65 ppm (Figura 20), la cual está desplazada a campo alto respecto a la halofosfina de partida (170,8 ppm).⁶² Este desplazamiento químico sugiere la sustitución del sustituyente aromático. A pesar de que la reacción fue llevada a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte y libre de humedad, durante el procedimiento de purificación del compuesto este se descompone, por tanto no fue posible aislar el ligando esperado. El espectro de fósforo del nuevo producto muestra una señal a 12,96 ppm (Figura 26). Mientras que el espectro de protones muestra la desaparición de las señales correspondiente al grupo di-isopropilamina (alrededor de 1 y 3 ppm) debido a que la integración de la señales en esta zona no corresponde a los protones de este grupo (Figura 27). Esta evidencia espectroscópica revela la pérdida del sustituyente di-isopropilamino como consecuencia, probablemente, de la ruptura del enlace P–N por reacción con grupos hidroxilo (^-OH) proveniente de la humedad presente en el soporte cromatográfico. Esto pudo ser confirmado al hacer reaccionar una muestra del crudo de reacción con agua, originándose la hidrólisis del ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina en donde se sustituye un grupo hidroxilo ^-OH y se libera el grupo amino $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NH}$ (Esquema 15), rompiendo así el enlace sencillo entre el átomo de nitrógeno y el átomo de fósforo, cuya energía de enlace es de sólo 209 kJmol^{-1} en comparación a la energía de enlace de 360 kJmol^{-1} de un enlace sencillo fósforo-oxígeno.^{63,64}

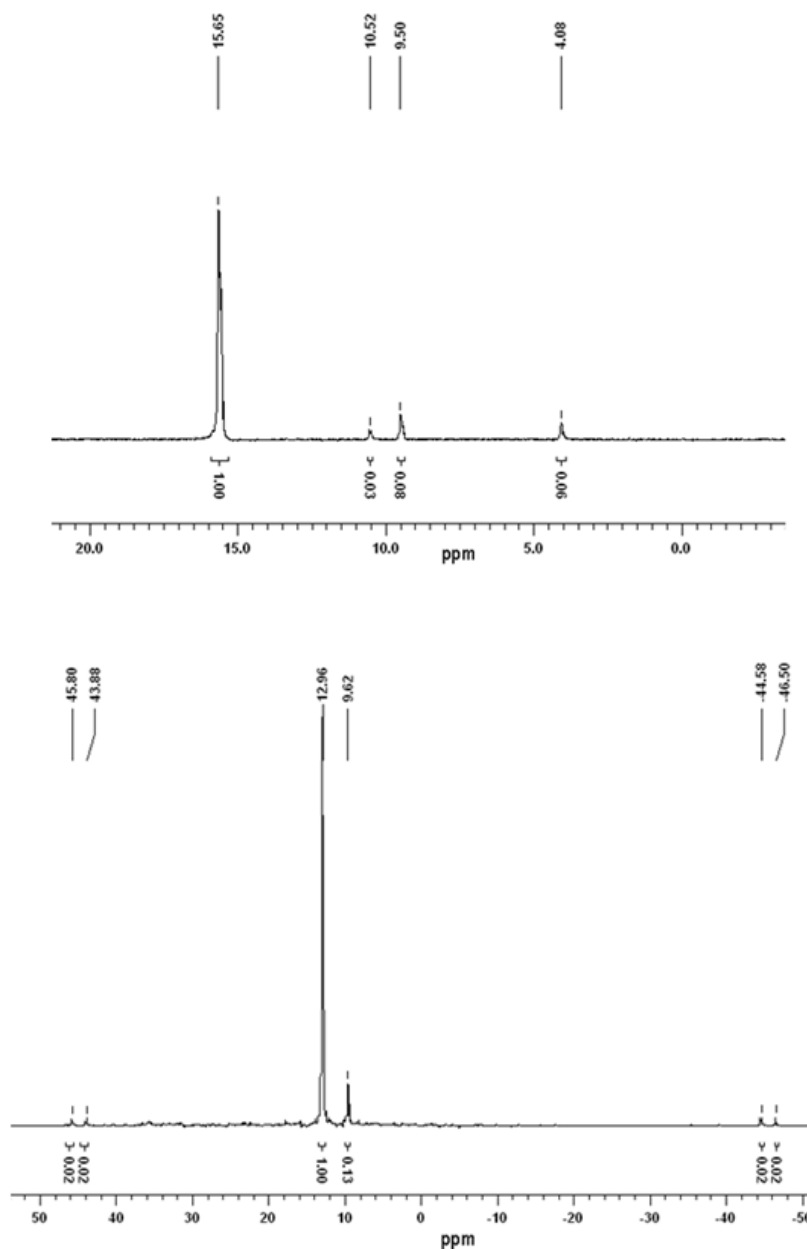


Figura 26. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina en THF, en el crudo de reacción (superior) y en CDCl_3 , luego de la purificación por columna (inferior).

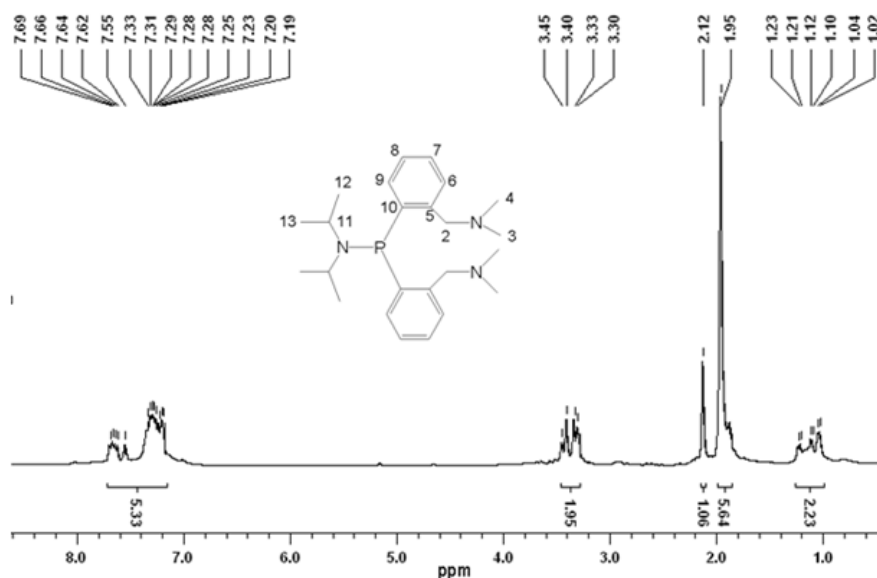
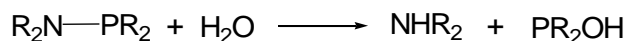


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]diisopropilaminofosfina en CDCl_3 , luego de la purificación por columna.



Esquema 15. Reacción general de hidrólisis del enlace P–N.

5.1.2. Ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (L^1)

La fosfina L^1 fue preparada por reacción de dos equivalentes del reactivo organolitio (**III**) con un equivalente de la dicloro(fenil)fosfina (PhPCl_2) usando Et_2O como solvente a -78°C (Esquema 14).¹³ El producto es obtenido como un sólido blanco con un rendimiento del 23%, el bajo rendimiento de reacción es consecuencia del difícil proceso de purificación por cromatografía de columna. Por otro lado, la fosfina L^1 resultó ser poco estable al aire y a la humedad, tanto en estado sólido como en solución (Tabla 2).

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para la fosfina L^1 muestra una señal singlete en -25,2 ppm (Figura 28), cuyo desplazamiento químico se encuentra a campo alto respecto al desplazamiento químico correspondiente a la halofosfina de partida PhPCl_2 (166 ppm). Esta evidencia espectroscópica revela la sustitución de los grupos cloruro por los sustituyentes aromáticos y confirma la formación del producto esperado.⁶² Adicionalmente, el desplazamiento químico observado para L^1 se encuentra en el mismo rango de los reportados en la literatura, para fosfinas similares.^{61,62,65-67}

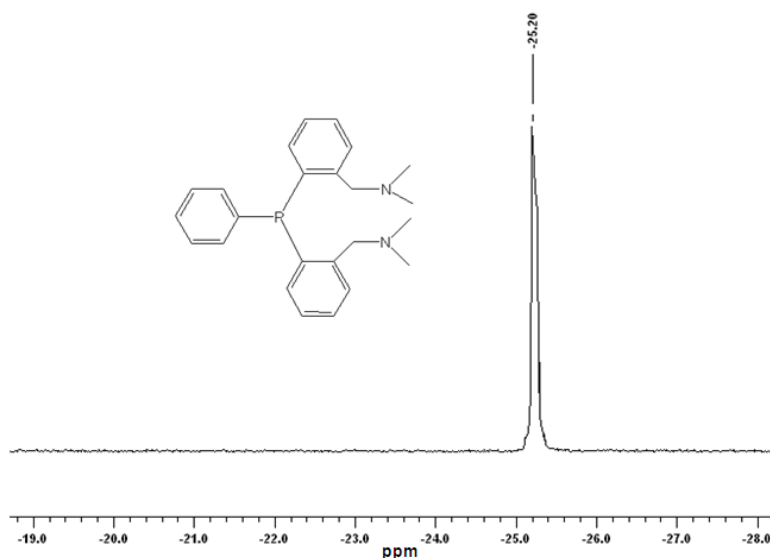


Figura 28. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando L^1 en CDCl_3 .

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H muestra las señales correspondientes a los protones para los nuevos sustituyentes aromáticos (Figura 29). A campo bajo se observan cinco señales que corresponden con los protones de los anillos fenílicos, donde el más desapantallado (7,47 ppm) corresponde al protón H^6 , esto debido a la cercanía del átomo de nitrógeno, el cual posee mayor electronegatividad que el hidrógeno, atrayendo así con más fuerza los electrones de este.

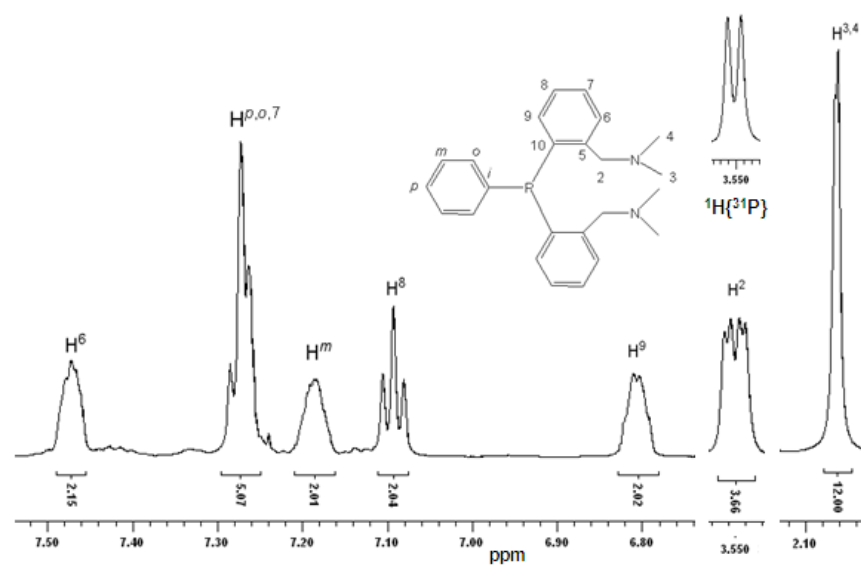


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H del ligando L^1 en CDCl_3 .

Seguidamente se observan las señales de los protones H^p , H^o y H^7 , las cuales se encuentran solapadas a 7,27 ppm observándose como un multiplete producto de la similitud en su ambiente químico, ya que los tres protones se encuentran en posiciones similares con respecto al átomo de fósforo, el cual puede ejercer atracción por inducción a las posiciones *orto* y *para* de los anillos. A 7,19 ppm se observa una señal multiplete correspondiente al protón H^m , menos desapantallado que sus vecinos en *orto* y en *para*, y por último en la misma zona aromática, se observa una señal triplete a 7,09 ppm y otra señal multiplete a 6,81 ppm correspondientes a los protones H^8 y H^9 . Finalmente, a campo alto se evidencian dos señales, un doblete de doblete a 3,59 ppm para los protones metilénicos H^2 y un singlete a 2,06 ppm correspondiente a los protones metílicos $\text{H}^{3,4}$, en donde los protones H^2 poseen mayor desapantallamiento como consecuencia de su ubicación más cercana al anillo bencénico. Es importante destacar que estos protones poseen un acoplamiento, muy pequeño (2,25 Hz), a cuatro enlaces de distancia con el átomo de fósforo debido al sistema aromático en la molécula que comunica un camino en W ,⁶⁵⁻⁶⁷ así como también poseen una constante de

acoplamiento geminal de 5,25 Hz, lo cual revela la rigidez de los grupos $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2]$ sustituidos sobre los fenilos en las posiciones *orto* al fósforo, originando así, que los protones metilénos puedan ser distinguibles debido a que su disposición espacial origina un entorno químico diferente para cada uno de ellos.^{68,69}

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para la fosfina **L**¹ (Figura 30) presenta doce señales que corresponden con los veinticuatro carbonos de la fosfina esperada, revelando la simetría de la molécula. A campo bajo se aprecian los carbonos cuaternarios C^5 , C^i y C^{10} (143,49; 137,91 y 136,89) ppm respectivamente), siendo los carbonos más desapantallados debido a su cercanía al nitrógeno en el caso de C^5 , y al fósforo en C^i y C^{10} . Seguidamente, entre 134 y 129 ppm se encuentran los carbonos C^m , C^9 y C^6 los cuales se encuentran menos desapantallados, ya que ocupan las posiciones más lejanas a la inducción que ejerce el átomo de fósforo en el anillo bencénico. Por otro lado, las tres señales observadas a 128,30; 128,18 y 128,06 ppm pertenecen a los carbonos C^p , C^o y C^7 , en donde se puede observar nuevamente la similitud en el ambiente químico de estos átomos confirmando lo revelado por el espectro de RMN de ^1H . Por último, el carbono aromático más apantallado corresponde a C^8 (126,82 ppm) debido a su ubicación más lejana al átomo de fósforo. Finalmente, a campo alto se encuentra una señal doblete ($^3J_{\text{PC}} = 19,7$ Hz) que corresponde al carbono C^2 (61,98 ppm); y una señal singlete correspondiente a los carbonos metílicos $\text{C}^{3,4}$ (44,97 ppm), en donde el carbono C^2 posee mayor desapantallamiento como consecuencia de su ubicación más cercana al anillo bencénico.

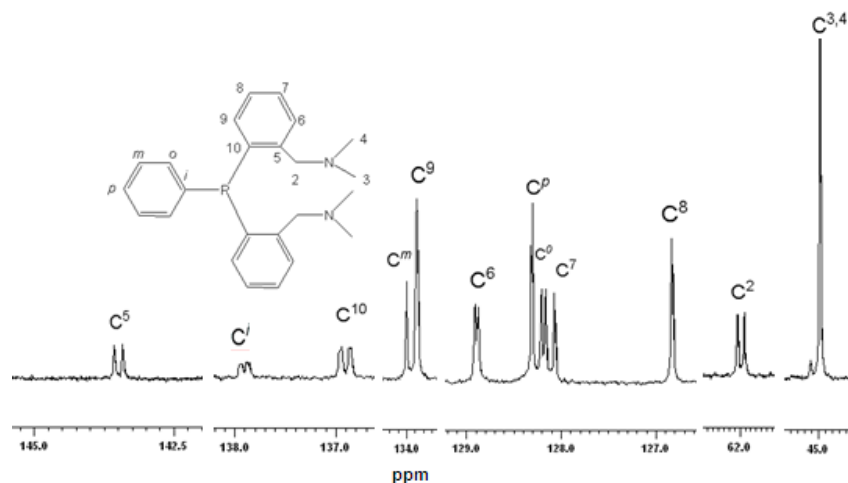


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C del ligando L^1 en CDCl_3 .

El espectro de masa para el ligando L^1 (Figura 31) muestra un pico con una relación masa/carga de 377,28 m/z que corresponde al ion molecular $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PH}]^+$, el cual se ajusta al peso molecular del ligando fosfina más un protón. Adicionalmente, se muestra un pico a 332,21 m/z, el cual concuerda con la especie $[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NP}]^+$, atribuido a la pérdida de uno de los grupos dimetilamino del ligando L^1 .

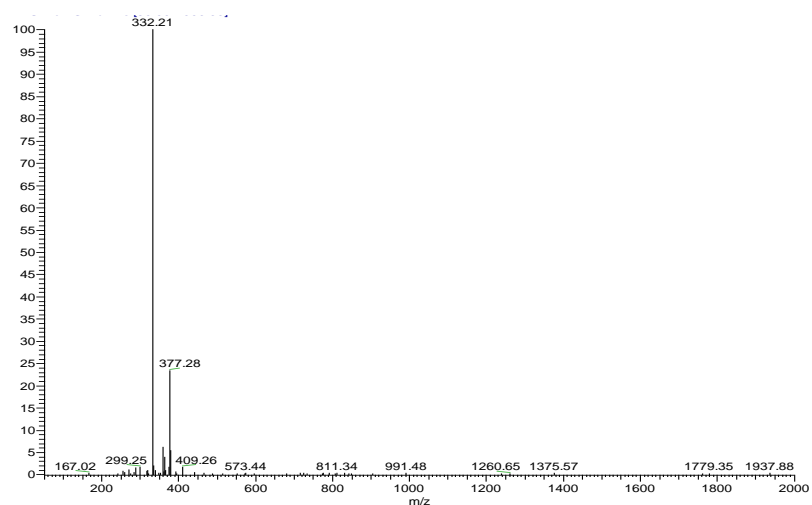
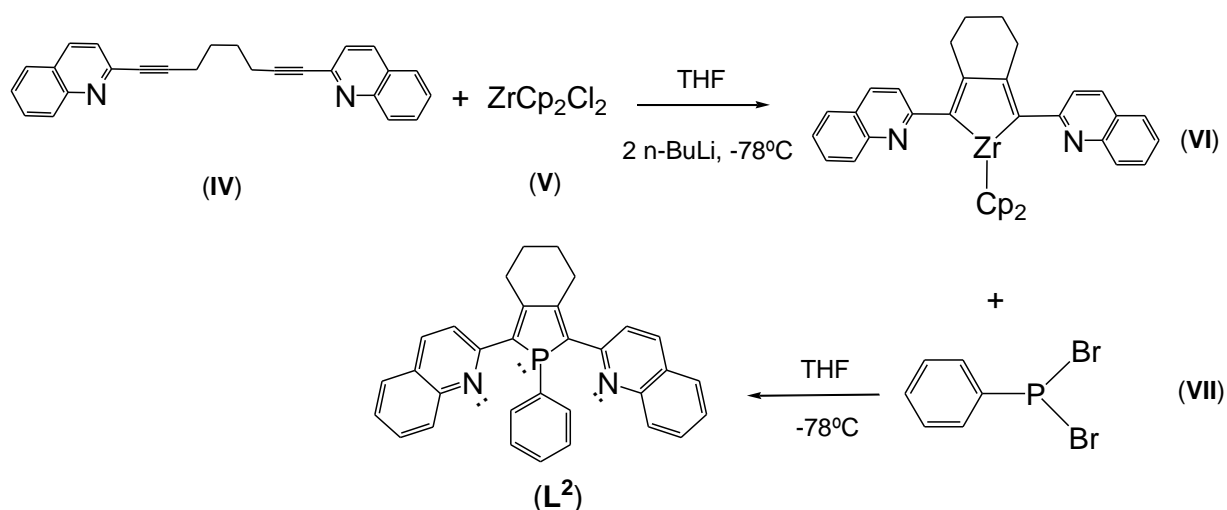


Figura 31. Espectro de masas del ligando L^1 en CH_2Cl_2 .

5.2. Síntesis y caracterización del ligando L^2

El ligando fosfol (L^2) fue sintetizado por reacción de ciclación del precursor diínico (IV) asistida por el complejo $[Cl_2ZrCp_2]$ (V), seguida por la reacción in situ del intermediario bisciclopentadienilzirconio (VI) con la dibromofenilfosfina (VII) (Esquema 16).³¹ El ligando fosfol se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento de 73%. El producto obtenido resultó ser relativamente estable al aire y la humedad, tanto en estado sólido como en solución (Tabla 2).



Esquema 16. Síntesis del ligando 2,5-bis(2-quinolil)[3,4]ciclohexano-1-fenilfosfol (L^2).

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para el fosfol L^2 muestra una señal singlete (12,4 ppm) en la región característica para fosfoles 2,5-disustituídos (Figura 32).^{10,18} El desplazamiento químico observado se encuentra a campo alto respecto al desplazamiento químico correspondiente a la halofosfina de partida $PhPBr_2$ (150,7 ppm), lo cual revela la sustitución de los grupos bromuro y, por ende, la formación del fosfol esperado.⁶²

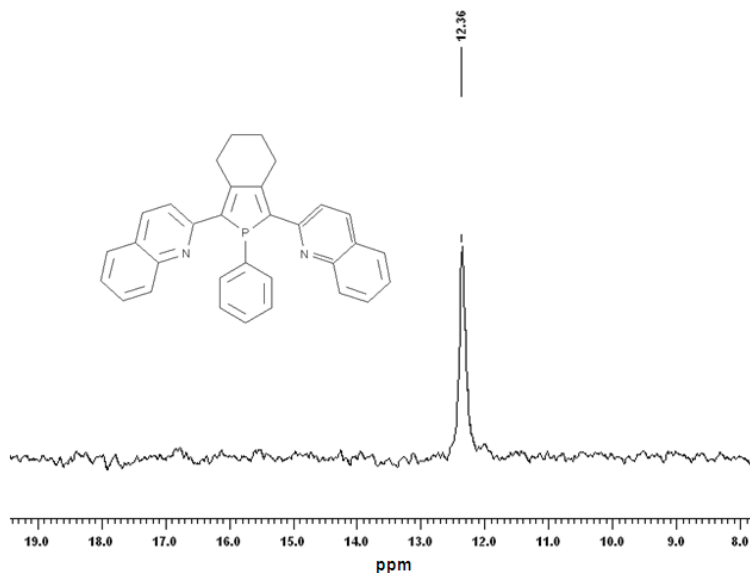


Figura 32. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando L^2 en CDCl_3 .

Por su parte, en el espectro de RMN de ^1H (Figura 33) se observan doce señales que corresponden con los veinticinco protones que conforman la estructura de la molécula, en donde todas las señales del espectro integran para 2 protones, con excepción del multiplete observado a 6,63 ppm, el cual integra para 3 protones, esto tomando en cuenta la simetría presente en el ligando L^2 . Así, se observan ocho señales en la zona aromática del espectro, donde seis de ellas corresponden con los protones del grupo quinolina (H^3 , H^4 , H^6 , H^7 , H^8 y H^9) y las dos restantes a los protones del grupo fenilo (H^o , H^m y H^p). La señal más desapantallada (7,80 ppm) corresponde al protón *para* al nitrógeno del anillo quinolínico (H^4), la cual se muestra con un desdoblamiento del tipo doblete, producto del acoplamiento con el protón H^3 ($J_{\text{H}^4-\text{H}^3} = 8,4$ Hz). Los protones H^9 y H^6 se observan a 7,50 y 7,42 ppm respectivamente, mostrando en ambas señales un desdoblamiento de tipo doblete, producto del acoplamiento entre ellos ($J_{\text{H}^9-\text{H}^6} = 7,8$ Hz). Seguido a estas señales, se aprecia a 7,31 ppm el protón H^3 acoplado al protón H^4 mostrando también una señal con un desdoblamiento de tipo doblete. Las señales correspondiente a los protones H^8 y H^7 observadas a 7,26 y 7,06 ppm respectivamente,

muestran un desdoblamiento de tipo triplete, producto del acoplamiento entre ellos ($J_{H^8-H^7} = 7,2$ Hz) y con los protones H^9 y H^6 ($J_{promedio} = 7,5$ Hz). Estos protones de la quinolina se encuentran más desapantallados que los del grupo fenilo debido a la presencia del átomo de nitrógeno, lo que a su vez genera un mayor efecto de resonancia. Para los protones del grupo fenilo se observa un multiplete a 6,93 ppm correspondiente a los protones H^o , y una señal multiplete no resuelta a 6,63 ppm perteneciente a los protones H^p y H^m , esto debido a la similitud en su ambiente químico. Finalmente, a campo alto se observan 4 señales multipletes (3,12; 2,47; 1,45 y 1,28 ppm) que corresponden a los protones $H^{13a,b}$ y $H^{14a,b}$ respectivamente cuya inequivalencia química resulta de la torsión del anillo saturado,^{68,69} además los protones $H^{13a,b}$ se encuentran más desapantallados que $H^{14a,b}$ debido a su proximidad al doble enlace del anillo fosfol.

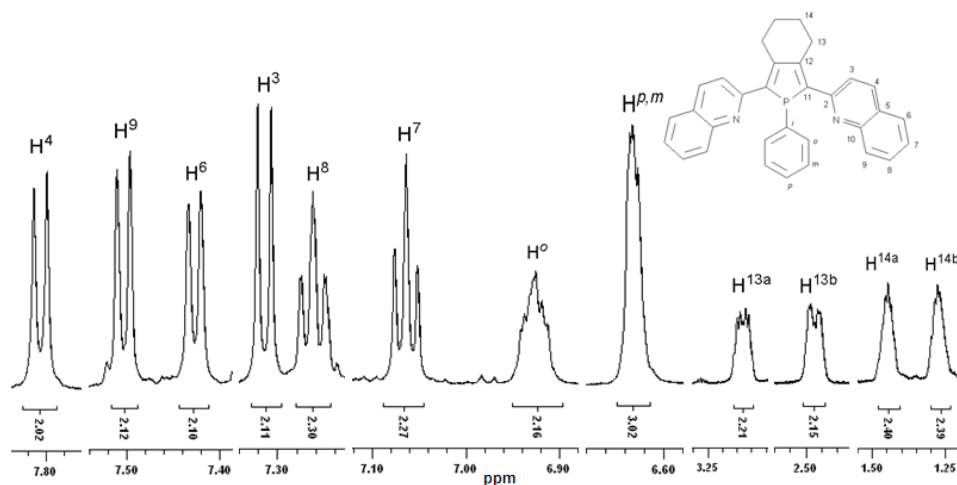


Figura 33. Espectro de RMN de 1H del ligando L^2 en $(CD_3)_2CO$.

Por su parte, en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (Figura 34) se observan diecisiete señales correspondientes a los treinta y dos átomos de carbono presentes en el ligando fosfol, lo cual es evidencia de la simetría de la molécula L^2 .

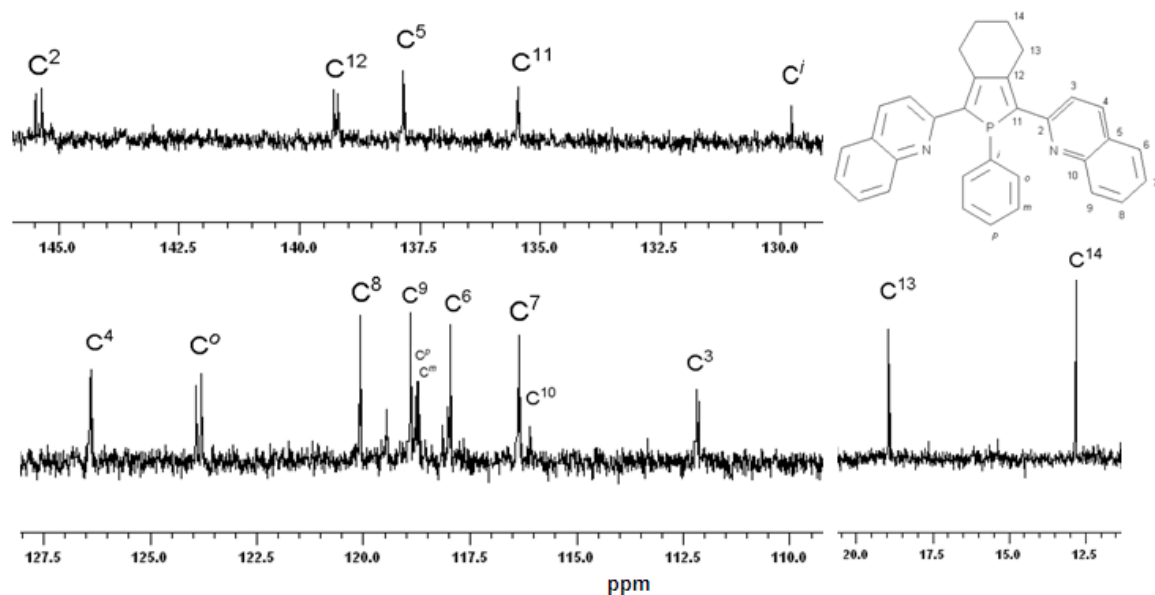


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C del ligando L^2 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

A campo bajo se observan las señales más desapantalladas correspondientes a cinco de los seis carbonos cuaternarios (C^2 , C^{12} , C^5 , C^{11} , y C^j) presentes en el fosfol; los carbonos C^2 ($^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz) y C^{12} ($^2J_{\text{PC}} = 10,6$ Hz) se observan como señales doblete debido a su acoplamiento con el átomo de fósforo. De igual manera, el carbono C^o (123,86 ppm) aparece como una señal doblete como resultado del acoplamiento con al átomo de fósforo ($^2J_{\text{PC}} = 17,7$ Hz). Adicionalmente, en la zona aromática, aparecen ocho señales singlete perteneciente a los carbonos C^4 , C^8 , C^9 , C^p , C^m , C^6 , C^7 y C^{10} , de los cuales C^{10} corresponde al sexto carbono cuaternario presente en el fosfol. El carbono más apantallado del anillo quinolínico C^3 se observa como una señal doblete (112,17 ppm) debido a su acoplamiento con el átomo de fósforo ($^3J_{\text{PC}} = 8,9$ Hz). Finalmente, a campo alto aparecen dos señales singlete perteneciente a los carbonos del hidrocarburo alifático cíclico, C^{13} y C^{14} (18,94 y 12,81 ppm, respectivamente), siendo la señal del C^{13} la más desapantallada como consecuencia de su proximidad al doble enlace del anillo fosfol.

El espectro de masa del ligando L^2 (Figura 35) muestra un pico con una relación masa/carga de 469,19 m/z que corresponde al ion molecular $[C_{32}H_{25}N_2PH]^+$, el cual se ajusta al peso molecular del ligando fosfol más un protón.

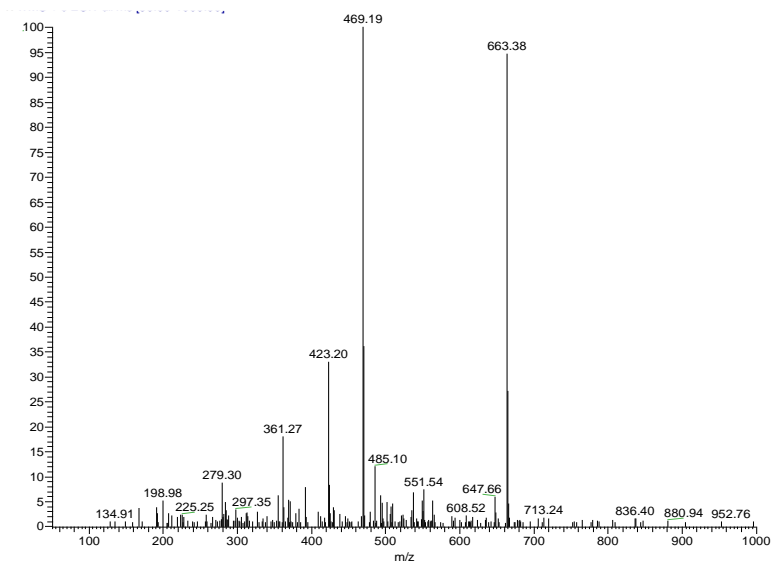


Figura 35. Espectro de masas del ligando L^2 en CH_2Cl_2 .

5.3. Estudio de la reactividad de los ligandos L^1 y L^2 frente a sales de cobre (I)

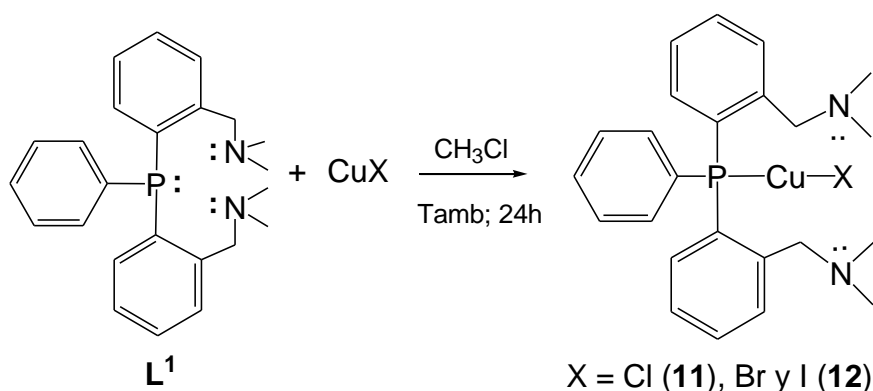
La reactividad de los ligandos fosforados L^1 y L^2 fue estudiada por reacción de los correspondiente ligandos con diferentes sales de cobre (I), tales como $CuCl$, $CuBr$ y CuI ; empleando $CHCl_3$ como solvente a temperatura ambiente.

5.3.1. Reacción del L^1 frente a las sales CuX ($X = Cl, Br$ y I)

La reacción 1:1 entre el ligando fosfina L^1 y las sales precursoras $CuCl$ y CuI en $CHCl_3$ a temperatura ambiente por 24 horas, condujo a la formación de los complejos $[CuCl(L^1)]$ (**11**) y $[CuI(L^1)]$ (**12**) ($L^1 = bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina$) (Esquema 17). Los complejos fueron aislados como sólidos amarillo pálido, con un rendimiento de 75,4 y 91,1% respectivamente. Los productos obtenidos resultaron ser

relativamente estables al aire y la humedad, tanto en estado sólido como en solución. Además, mostraron ser solubles en CHCl_3 y CH_2Cl_2 , ligeramente solubles en Et_2O y THF e insolubles en agua y pentano (Tabla 2).

Bajo las mismas condiciones se llevó a cabo la reacción de L^1 con CuBr . Sin embargo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción, luego de 24 horas, mostró invariable la señal correspondiente para el ligando libre, lo cual sugiere que el complejo metálico esperado no es obtenido. El mismo resultado fue observado cuando la reacción se llevó a cabo a 50°C . Probablemente, la baja solubilidad de la sal CuBr en cloroformo impide la reacción del ligando L^1 con CuBr .



Esquema 17. Síntesis de los complejos $[\text{CuCl}(\text{L}^1)]$ (11) y $[\text{CuI}(\text{L}^1)]$ (12) ($\text{L}^1 = \text{bis}[2\text{-}[(\text{dimetilamino})\text{metil}]]\text{fenil]fenilfosfina}$).

5.3.1.1. Caracterización de los complejos $[\text{CuX}(\text{L}^1)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (11); I (12)]

Los espectros de masa por ionización de electrospray para los complejos (11) y (12) muestran, en ambos casos, un pico con una relación masa/carga de 439,15 m/z (Figuras 36 y 37), el cual se ajusta al peso molecular de un ión formado por un ligando fosfina L^1 y un átomo de cobre $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PCu}]^+$. Adicionalmente, se observa un pico a 377,20 m/z correspondiente al peso molecular del ligando fosfina L^1 más un protón $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PH}]^+$. Por su parte, en el espectro de masa del complejo $[\text{CuCl}(\text{L}^1)]$ se observa un pico a

332,14 m/z, el cual concuerda con la especie $[C_{22}H_{23}NP]^+$, atribuido a la pérdida de uno de los grupos dimetilamino del ligando L^1 . Mientras que en el espectro de masas del complejo $[CuI(L^1)]$, se observa además un pico a 271,14 m/z, el cual concuerda con el fragmento $[C_{16}H_{20}N_2P]^+$, atribuido a la pérdida del grupo fenilo y los dos grupos metilos de un sustituyente dimetilamino del ligando L^1 . Esta evidencia espectroscópica revela que los complejos formado (11) y (12) presentan una relación estequiométrica 1:1 CuX/PR₃.

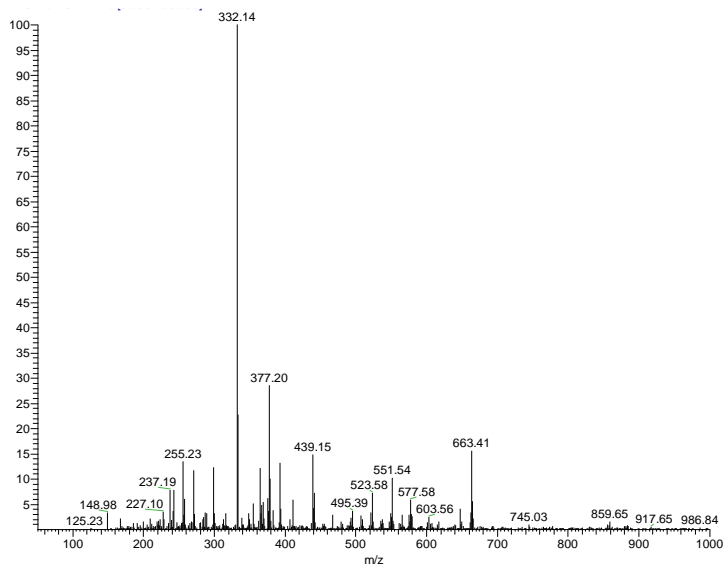


Figura 36. Espectro de masas del complejo $[CuCl(L^1)]$ (11) en CH_2Cl_2 .

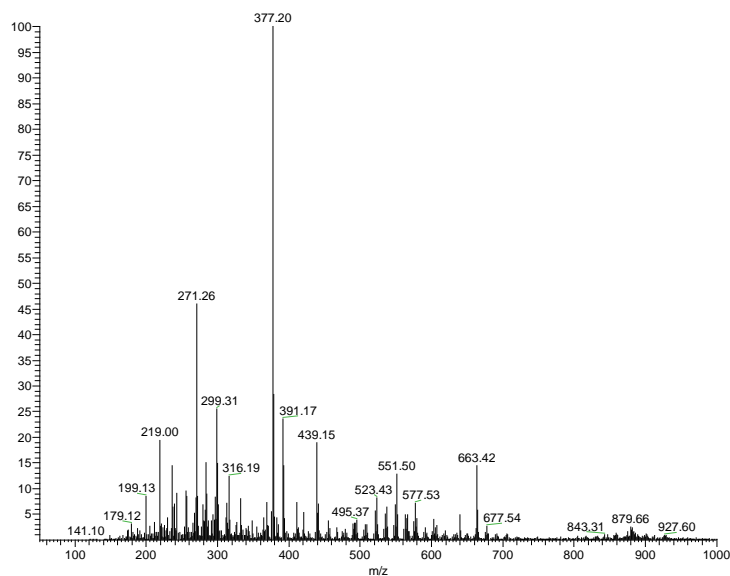


Figura 37. Espectro de masas del complejo $[\text{Cu}(\text{L}^1)]$ (**12**) en CH_2Cl_2 .

Por su parte, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos (**11**) y (**12**) (Figuras 38 y 39), muestran una señal singlete ancha desplazada ligeramente respecto a la señal del ligando libre L^1 (a campo bajo en el caso de (**11**) y a campo alto en el caso de (**12**)).

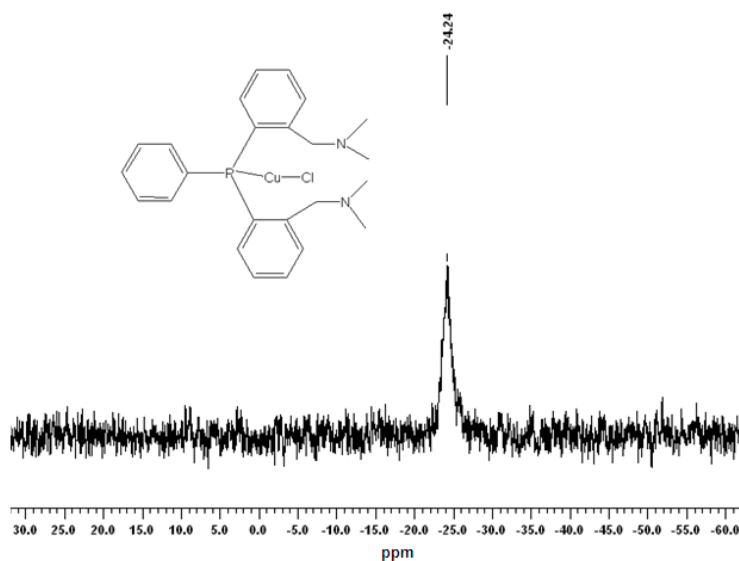


Figura 38. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**11**) en CDCl_3 .

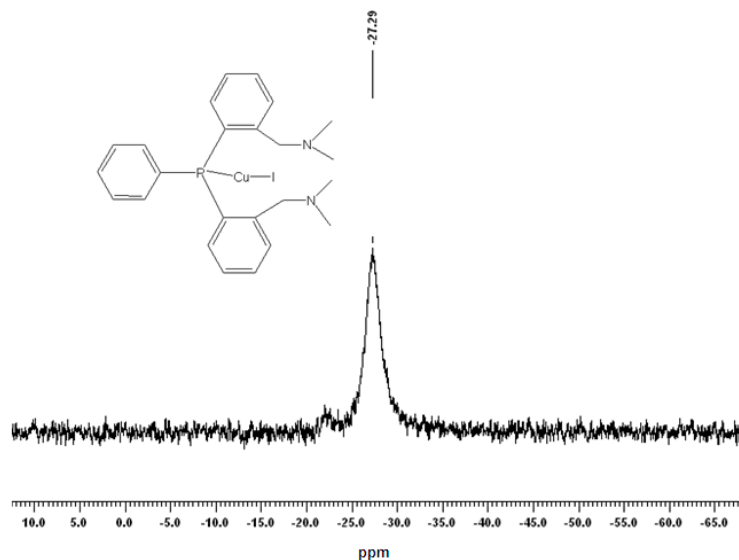


Figura 39. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (12) en CDCl_3 .

Como es bien conocido, una geometría con un número de coordinación dos ($[\text{L}-\text{Cu}-\text{X}]$) probablemente sea lineal y por ende la coordinación del átomo de fósforo al metal utilizará un orbital híbrido sp , debido a la configuración electrónica que presenta este metal de transición (d^{10}), por tanto al formarse el complejo se producirán ligeras diferencias en los desplazamientos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, las cuales se observan en ambos casos, evidenciando así la formación de los complejos.¹² Es importante destacar que para el complejo (11) el desplazamiento de la señal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se sitúa hacia campo más bajo en relación al ligando libre mientras que en el complejo (12) hacia campo más alto (Tabla 4). Esto posiblemente se debe a los efectos electrónicos que ejerce cada ligando iónico, el cloro al ser más electronegativo en comparación al yodo atrae mayor densidad electrónica del centro metálico, por lo que el fósforo compensa la deficiencia en el metal vía σ , por tanto, si el efecto inductivo ($-I$) es mayor en el complejo 11 el efecto de desapantallamiento será más marcado en este complejo, lo cual se va a manifestar espectroscópicamente en una señal desplazada a campo más bajo que la observada para el complejo (12).^{64,69}

Tabla 4. Desplazamientos químicos del ligando **L¹** y los complejos (**11**) y (**12**) en los espectros de RMN de ³¹P respectivos.

	RMN ³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)
Ligando L¹	-25,20
Complejo (11)	-24,24
Complejo (12)	-27,29

Por su parte, los espectros de RMN de ¹H para ambos complejos (**11**) y (**12**) (Figuras 40 y 41), muestran 9 señales similares a las del ligando libre que integran para los veintinueve protones de la molécula, lo cual indica simetría en la molécula. Los ligeros cambios observados en los desplazamientos químicos (Tabla 5), son atribuidos al cambio en el ambiente químico que genera la coordinación al centro metálico a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. La mayor diferencia entre el ligando libre y los complejos queda de manifiesto en las señales correspondiente a los protones H², en particular por sus constantes de acoplamiento, lo cual se evidencia en el aumento de la constante de acoplamiento ²J_{HHgem} y la poca definición del acoplamiento ⁴J_{PH}. De nuevo, la rigidez de la molécula trae como consecuencia que los protones metilenos presenten una disposición espacial que da lugar a un entorno químico diferente para cada uno de ellos, con lo cual pueden ser distinguibles espectroscópicamente.^{67,69}

Tabla 5. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento del ligando **L¹** y los complejos (**11**) y (**12**) en los espectros de RMN de ¹H respectivos.

Protón	Ligando L¹		Complejo (11)		Complejo (12)	
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
6	7,47		7,52		7,56	
p	7,27		7,42		7,43	

<i>o</i>			7,39		7,39	
<i>7</i>			7,35		7,35	
<i>m</i>	7,19		7,23		7,24	
<i>8</i>	7,09		6,87		6,87	
<i>9</i>	6,81					
2	3,59	$^2J_{\text{gem}} = 5,25$	3,46 (2a)	$^2J_{\text{gem}} = 12,2$	3,54 (2a)	$^2J_{\text{gem}} = 12,3$
		$^4J_{\text{P-H}} = 2,25$	3,35 (2b)		3,36 (2b)	
3,4	2,06		2,32		2,37	

Confirmando lo observado en la RMN de ^1H , los espectros de RMN de ^{13}C revelan la simetría de ambos complejos (**11**) y (**12**) (Figuras 42 y 43), ya que presentan doce señales que corresponden con los veinticuatro carbonos del ligando fosfina L^1 que forman parte de cada complejo.

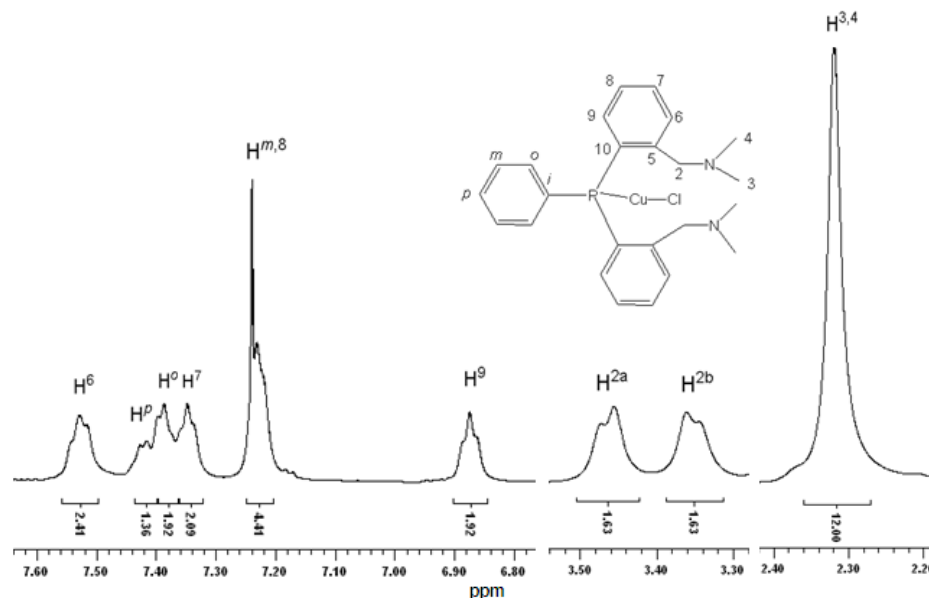


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H del complejo (**11**) en CDCl_3 .

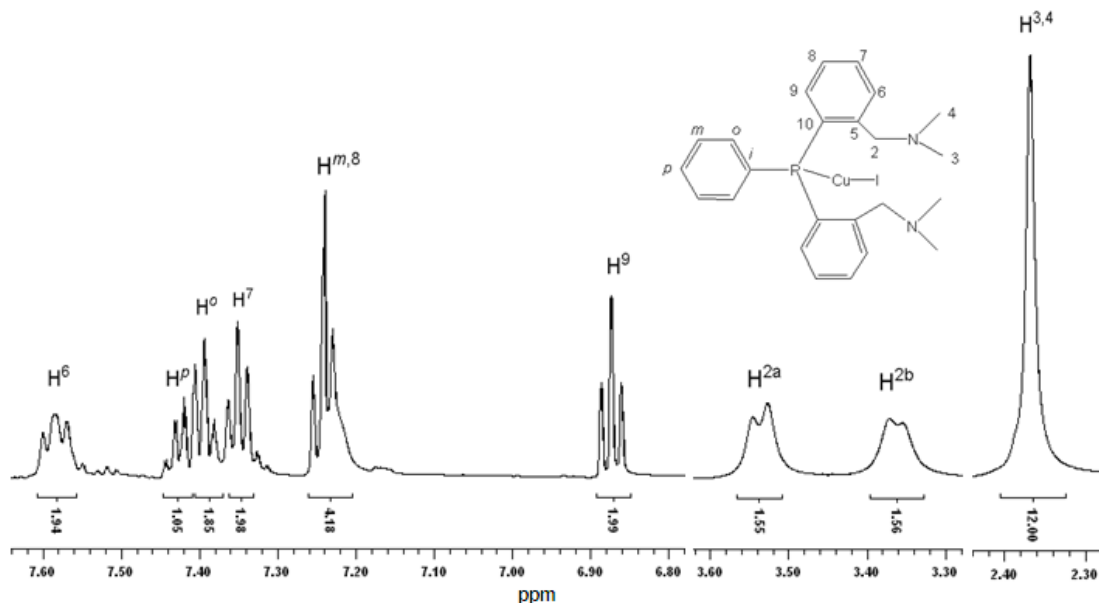


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H del complejo (**12**) en CDCl_3 .

Al comparar los espectros con los del ligando libre se observan similitudes en los desplazamientos químicos de las señales, lo que confirma una coordinación al centro metálico a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. Sin embargo, las señales cuyos desplazamientos se ven mayormente modificadas corresponden a los carbonos cuaternarios C_i , C_{10} y C_6 (Tabla 6), lo cual podría ser atribuido a la presencia tanto del centro metálico como del ligando halogenuro en la estructura, puesto que las distancias y ángulos de enlace entre los carbonos más cercanos al fósforo se verán afectada, generando cambios en el desplazamiento químico de estas señales.⁶⁹

Tabla 6. Desplazamientos químicos del ligando L^1 y los complejos (**11**) y (**12**) en los espectros RMN de ^{13}C respectivos.

Carbono	Ligando L^1	Complejo (11)	Complejo (12)
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
5	143,49	140,51	140,40

<i>i</i>	137,91	132,00	131,80
10	136,89	131,84	131,72
<i>m</i>	133,99	132,87	133,04
9	133,88	132,76	132,89
6	128,89	134,89	134,96
<i>p</i>	128,30	130,49	130,45
<i>o</i>	128,18	129,88	129,91
7	128,06	128,97	128,98
8	126,82	128,63	128,82
2	61,98	66,37	66,54
3,4	44,97	47,92	49,67

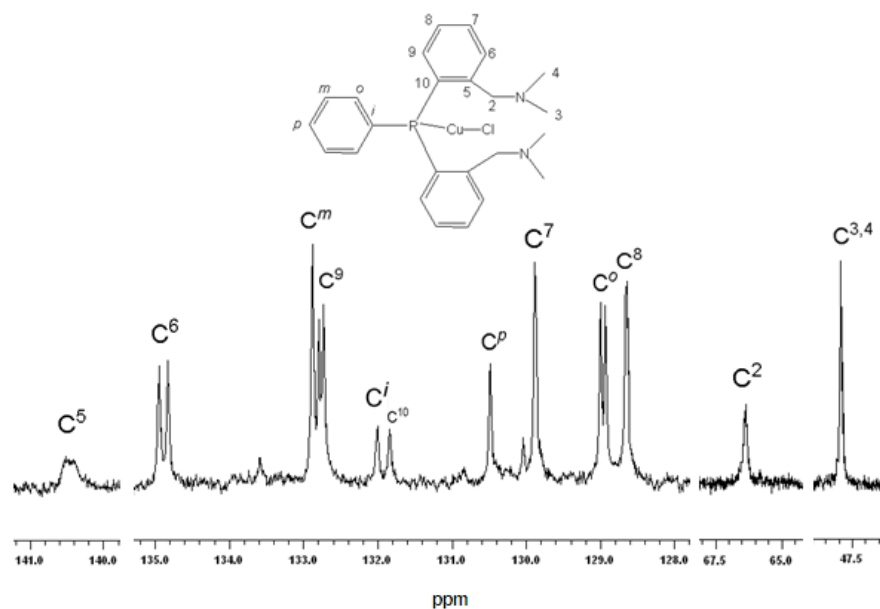


Figura 42. Espectro de RMN de ¹³C del complejo (11) en CDCl₃.

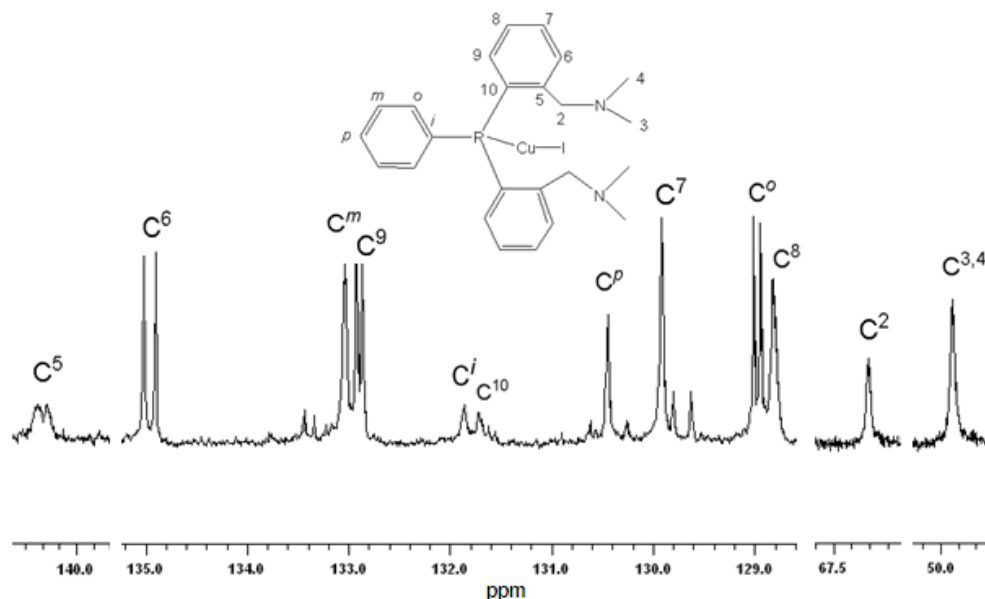
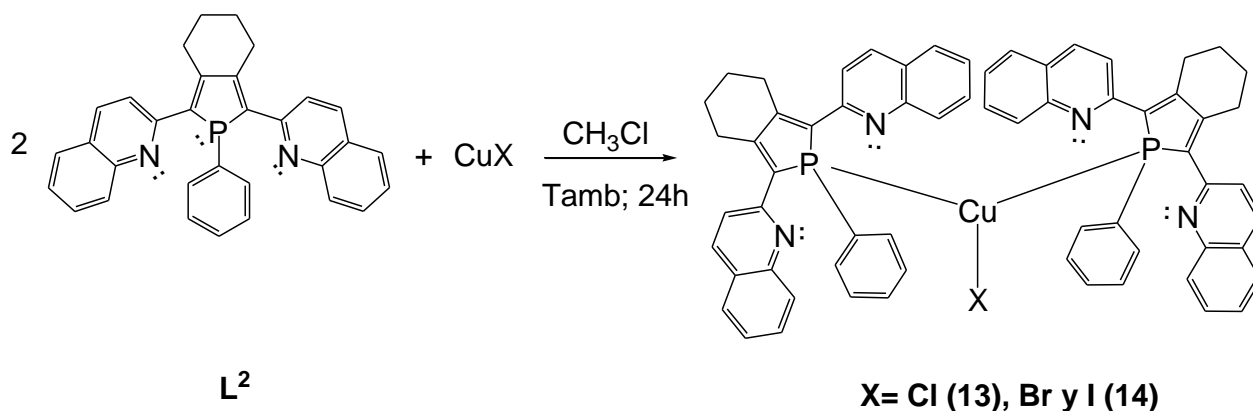


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (**12**) en CDCl_3 .

Así, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y Masas sugieren que los complejos (**11**) y (**12**) presentan una relación estequiométrica 1:1 CuX/PR_3 dando lugar a complejos del tipo $[\text{Cu}(k^1\text{-L}^1)\text{X}]$ siendo $\text{X} = \text{Cl}$ y I .

5.3.2. Reacción de L^2 frente a la sales CuX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br y I)

La reacción 2:1 entre el ligando fosfol L^2 y las sales precursoras CuCl y CuI en CHCl_3 a temperatura ambiente por 24 horas, condujo a la formación de los complejos $[\text{CuCl}(\text{L}^2)_2]$ (**13**) y $[\text{CuI}(\text{L}^2)_2]$ (**14**) ($\text{L}^2 = 2,5\text{-bis}(2\text{-quinolil})[3,4]\text{ciclohexano-1-fenilfosfol}$) (Esquema 18). Los complejos fueron aislados como sólidos rojo oscuro y naranja oscuro, con un rendimiento de 86,7 y 87,8% respectivamente. Los productos obtenidos resultaron ser estables al aire y la humedad, tanto en estado sólido como en solución. Además mostraron ser solubles en CHCl_3 y CH_2Cl_2 , ligeramente solubles en Et_2O y THF e insolubles en agua y pentano (Tabla 2).



Esquema 18. Síntesis de los complejos $[\text{CuCl}(\text{L}^2)_2]$ (**13**) y $[\text{CuI}(\text{L}^2)_2]$ (**14**) ($\text{L}^2 = 2,5\text{-bis}(2\text{-quinolil})[3,4]\text{ciclohexano-1-fenilfosfol}$).

Bajo las mismas condiciones se llevó a cabo la reacción entre L^2 y CuBr . Sin embargo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción, luego de 24 horas de reacción mostró invariable la señal correspondiente al fosfol L^2 libre, indicando que el complejo metálico esperado no se obtiene. El mismo resultado fue observado cuando la reacción se llevó a cabo a 50°C . Igual que para la reacción con el ligando L^1 , la baja solubilidad de la sal CuBr en cloroformo pudiera ser la causa del resultado observado.

5.3.2.1. Caracterización de los complejos $[\text{CuX}(\text{L}^2)_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**13**); I (**14**)]

Los espectros de masa obtenidos por ionización de electroespray para los complejos (**13**) y (**14**) muestran, en ambos caso, un pico base con una relación masa/carga de 999,31m/z (Figuras 44 y 45), correspondiente al ion molecular $[\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}]^+$, el cual se ajusta al peso molecular de dos ligandos L^2 y un átomo de cobre. Esta evidencia espectroscópica revela que los complejos formado (**13**) y (**14**) presentan una relación estequiométrica 1:2 CuX/PR_3 .

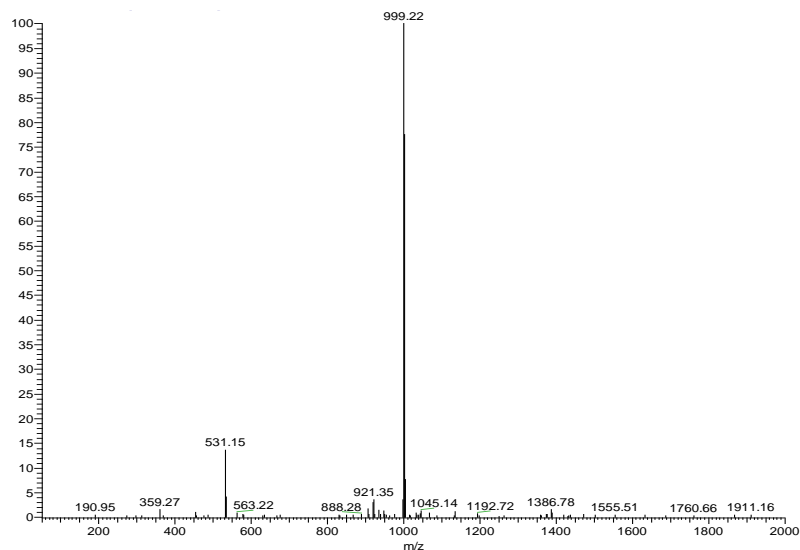


Figura 44. Espectro de masas del complejo [CuCl(L²)₂] (**13**) en CH₂Cl₂.

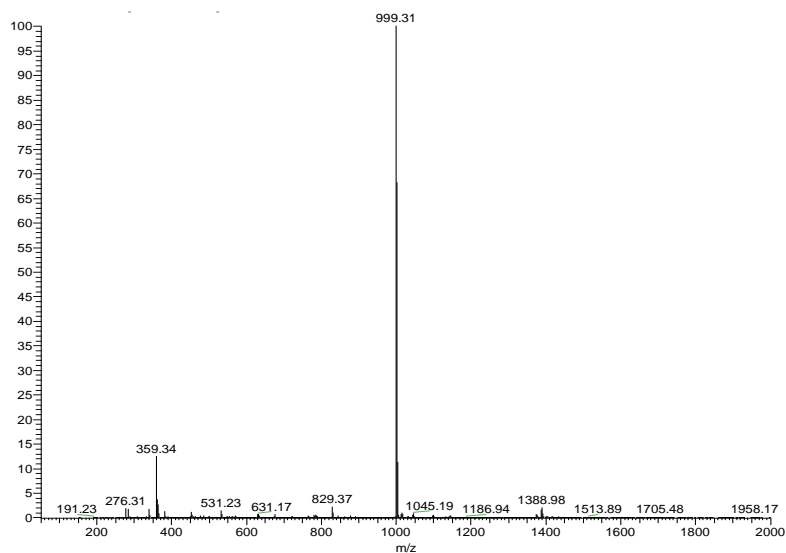


Figura 45. Espectro de masas del complejo [CuI(L²)₂] (**14**) en CH₂Cl₂.

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los complejos (**13**) y (**14**) (Figuras 46 y 47), muestran una señal singlete (4,57 y 2,22 ppm respectivamente) desplazada a campo alto respecto a la señal observada para el ligando libre. Al coordinarse el fósforo al

centro metálico se reduce la deslocalización del par libre de electrones del mismo en el sistema π aromático, por tanto, disminuye el efecto de desapantallamiento sobre el fósforo lo cual se manifiesta en un desplazamiento químico hacia campo alto respecto al observado para el ligando libre. Este desplazamiento químico a campo alto está en concordancia con lo observado para complejos similares de cobre (I) con ligandos fosfoles 2,5-disustituidos.¹⁰ Como es observado para los complejos (11) y (12) el ligando iónico genera un efecto en el desplazamiento de la señal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, encontrando que la señal en el complejo (13) se sitúa hacia campos más bajos que la señal del complejo (14) (Tabla 7).⁶⁹

Tabla 7. Desplazamientos químicos del ligando L^2 y los complejos (13) y (14) en los espectros RMN de ^{31}P respectivos.

	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
Ligando L^2	12,36
Complejo (13)	4,57
Complejo (14)	2,22

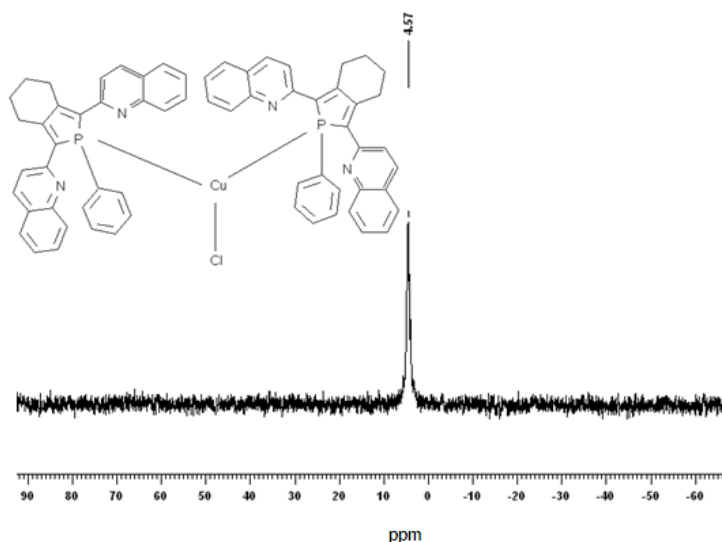


Figura 46. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (13) en CDCl_3 .

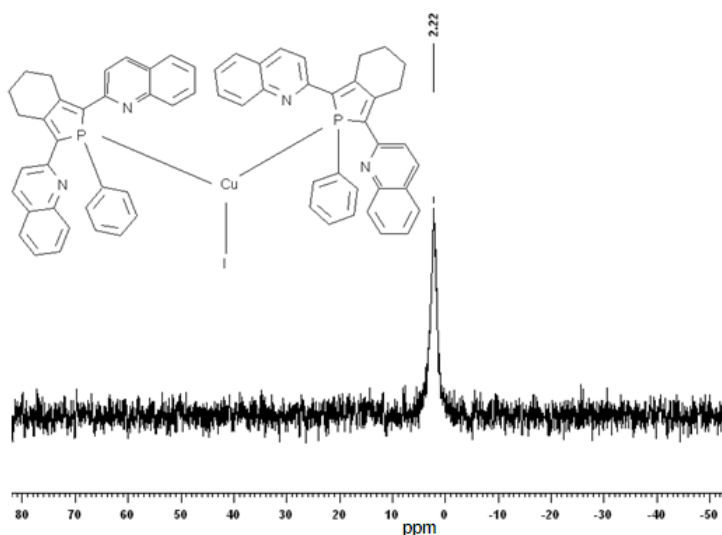


Figura 47. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (14) en CDCl_3 .

Por su parte, los espectros de RMN de ^1H para ambos complejos (13) y (14) (Figuras 48 y 49), revelan 10 señales que integran para cincuenta protones, lo cual es congruente con la simetría de los complejos.

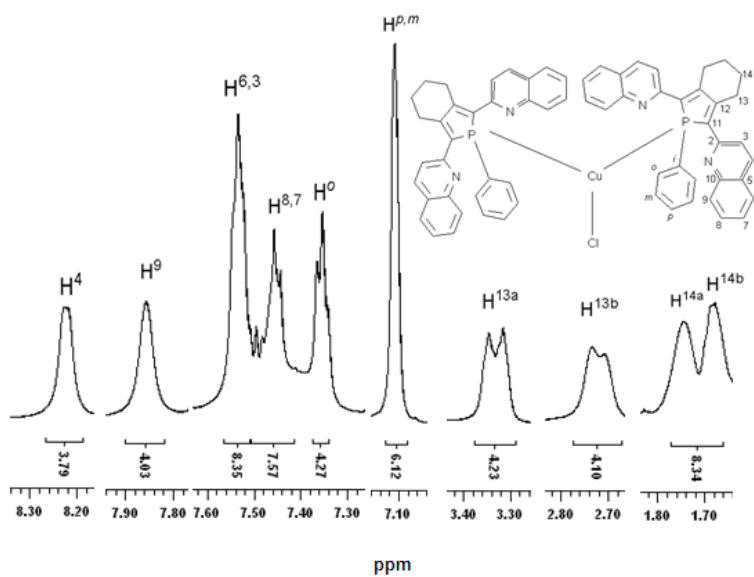


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del complejo (13) en CDCl_3 .

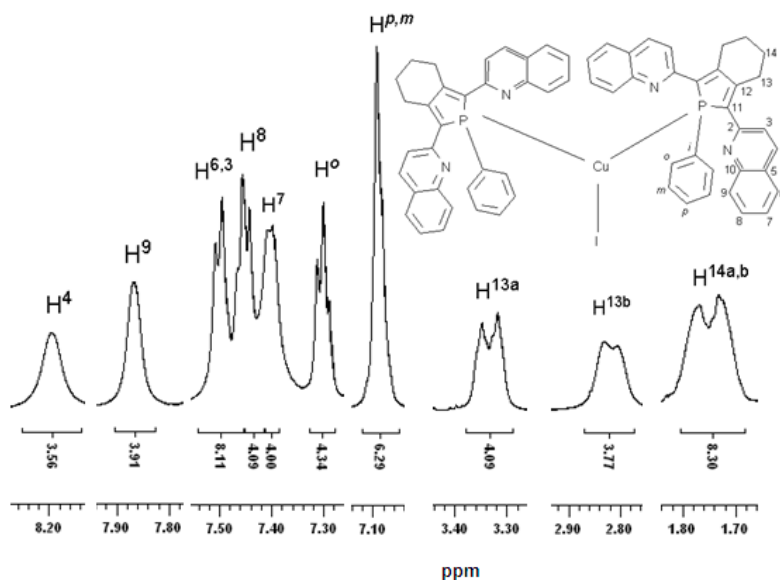


Figura 49. Espectro de RMN de ^1H del complejo (**14**) en CDCl_3 .

Los ligeros cambios observados en los desplazamientos químicos (Tabla 8), son consecuencia de la coordinación de los ligandos L^2 al centro metálico.

Tabla 8. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento del ligando L^2 y los complejos (**13**) y (**14**) en los espectros RMN de ^1H respectivos.

Protón	Ligando L^2		Complejo (13)		Complejo (14)	
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
4	7,80	$J_{\text{H}^4-\text{H}^3} = 8,4$	8,23		8,20	
9	7,50	$J_{\text{H}^9-\text{H}^6} = 7,8$	7,86		7,87	
6	7,42	$J_{\text{H}^6-\text{H}^9} = 7,8$	7,53		7,51	
3	7,31	$J_{\text{H}^3-\text{H}^4} = 8,4$				
8	7,26	$J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 7,2$	7,46		7,45	
7	7,06	$J_{\text{H}^7-\text{H}^8} = 7,2$			7,41	

<i>o</i>	6,93		7,36		7,31
<i>p</i>	6,63		7,11		7,09
<i>m</i>					
13	3,12 (13a)		3,34 (13a)		3,34 (13a)
	2,47 (13b)		2,72 (13b)		2,82 (13b)
14	1,45 (14a)		1,74 (14a)		1,75 (14a,b)
	1,28 (14b)		1,69 (14b)		

En relación a los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se confirma, al igual que por los espectros de RMN de ^1H , la simetría de los complejos (**13**) y (**14**) (Figuras 50 y 51). Al comparar el espectro de los complejos con el del ligando L^2 se observan ligeros desplazamientos de las señales (Tabla 9), lo cual es atribuido a la presencia del centro metálico en la estructura, y una coordinación del tipo k^1 a través del par de electrones libres de los átomos de fósforo respectivos.

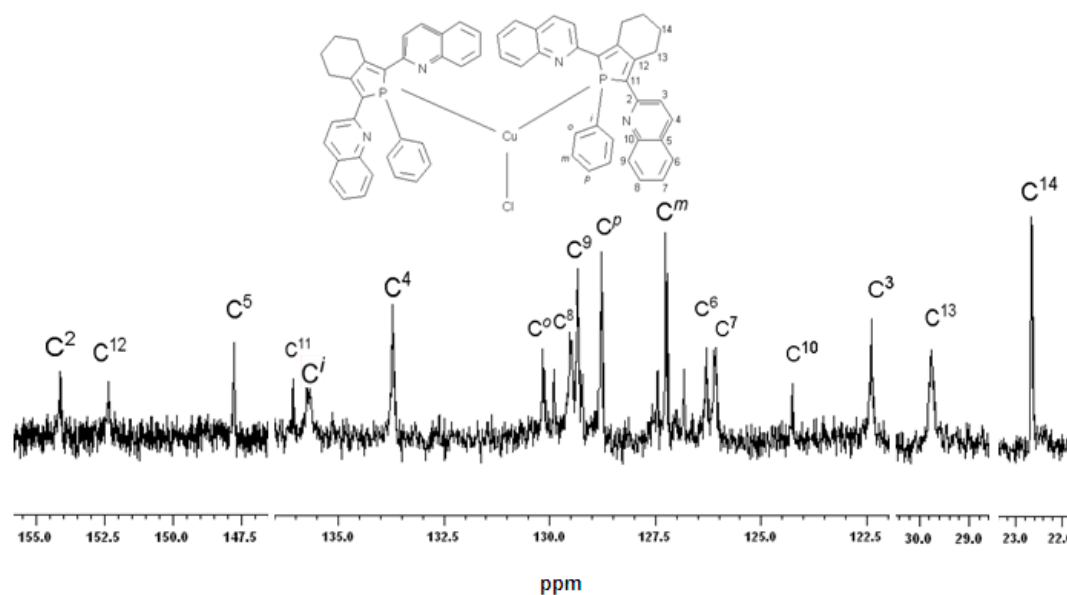


Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (**13**) en CDCl_3 .

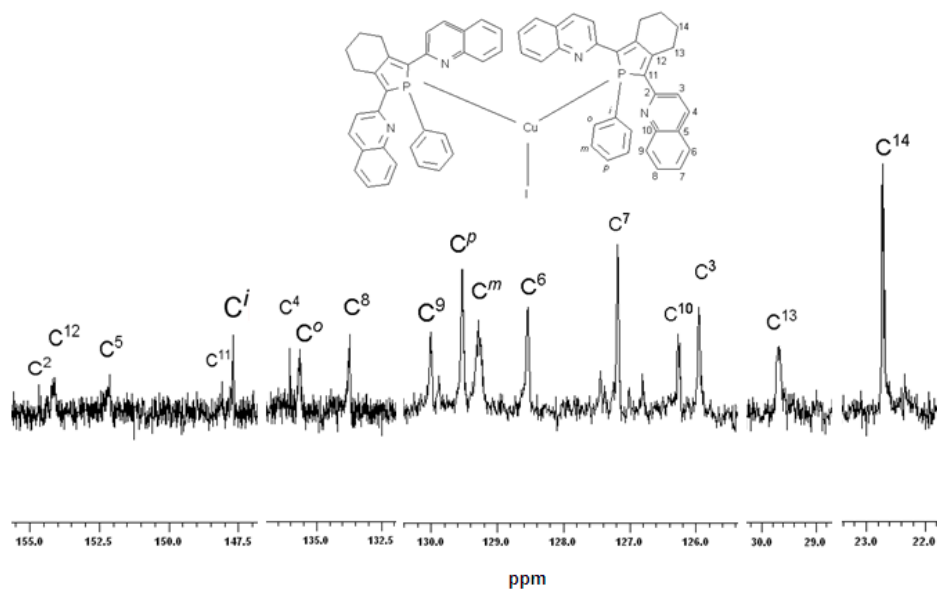


Figura 51. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo (**14**) en CDCl_3 .

Tabla 9. Desplazamientos químicos del ligando L^2 y los complejos (**13**) y (**14**) en los espectros RMN de ^{13}C respectivos.

Carbono	Ligando L^2	Complejo (13)	Complejo (14)
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
2	145,42	154,13	154,64
12	139,25	152,37	154,09
5	137,85	147,77	152,12
11	135,48	135,72	148,09
4	126,40	133,70	147,67
<i>i</i>	124,77	130,15	136,01
<i>o</i>	123,86	129,75	135,62

8	120,08	129,50	133,70
9	118,89	129,34	129,98
<i>p</i>	118,76	127,42	129,50
<i>m</i>	118,70	127,21	129,25
6	117,97	126,26	128,52
7	116,36	126,05	127,16
10	116,21	124,24	126,23
3	112,17	122,36	125,93
13	18,94	29,74	29,65
14	12,81	22,63	22,70

5.4. Estudio de absorción y fluorescencia UV-Vis

En los últimos años los complejos de cobre (I) han experimentado un enorme desarrollo motivado al gran potencial de estos compuestos en diferentes campos. En particular, complejos de cobre (I) derivados de fosfoles y fosfinas presentan propiedades electrónicas particulares que pueden ser aprovechadas en dispositivos electrónicos, tales como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz orgánicos o basados en polímeros (OLEDs, PLEDs), dispositivos ópticos no lineales, o sensores poliméricos.⁴⁹⁻⁵³ Es por esto que nos hemos interesado en estudiar las propiedades fluorescentes de los ligandos y complejos sintetizados, para ello se realizaron estudios de absorción y fluorescencia en solución para determinar las bandas correspondientes a la absorción y a la emisión, para cada uno de los ligandos y complejos de cobre (I) sintetizados.

Se realizó un barrido de longitud de onda desde 200 nm a 800 nm para determinar el máximo de absorción para los ligandos y complejos (Gráficos 1 y 2). En los espectros de absorción para el ligando **L**¹ y los complejos (**11**) y (**12**) (Gráfico 1) se observa un

máximo de absorción alrededor de 274, 229 y 245 nm respectivamente, las cuales son atribuidas a las transiciones energéticas π - π^* del ligando fosfina. Es importante destacar, que al formarse el complejo, esta longitud de onda disminuye como efecto de la coordinación al centro metálico, el cual genera mayor número de transiciones π - π^* . Por su parte al modificar el ligando iónico, también se observa una diferencia en el valor de longitud de onda máxima, es decir un ligando cloro de campo más fuerte que el yodo por su mayor efecto inductivo (-I), producirá una diferencia de energía mayor entre los estados electrónicos del metal y por tanto una longitud de onda menor, corroborando así lo observado.⁷⁰ Por otro lado, estos complejos no presentaron bandas de emisión a la longitud de onda máxima de excitación para cada uno de ellos (Gráfico 1), es decir, la emisión se realiza a la misma longitud de onda de absorción o excitación, lo cual indica que estos compuestos no presentan propiedades fluorescentes, lo cual es consistente con que sean compuestos no coloreados que no reflejan color en el visible.

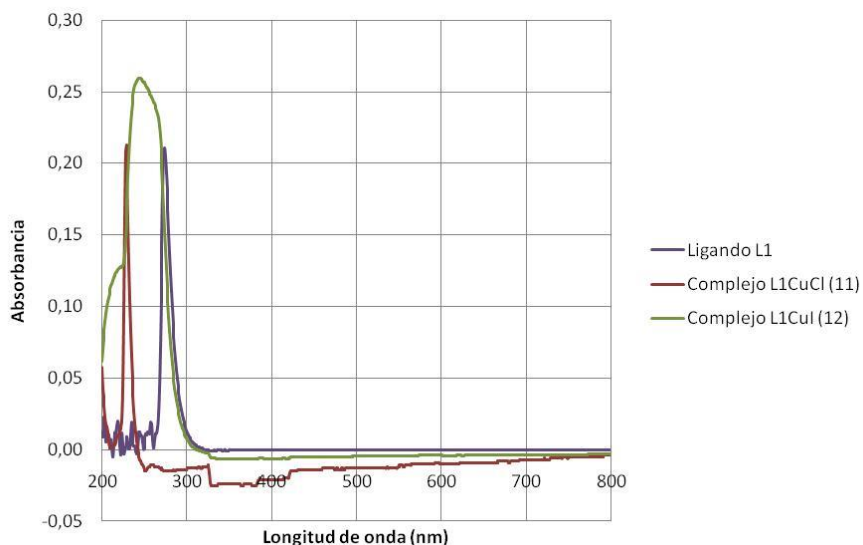
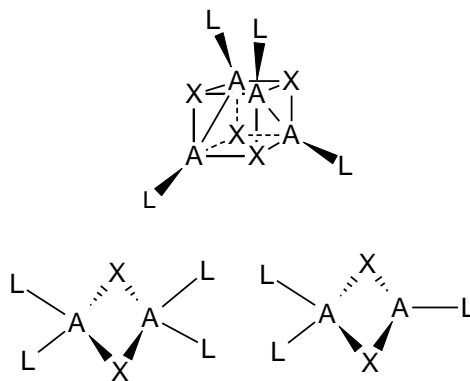


Gráfico 1. Espectros de absorción y de emisión (200 a 800 nm) a 25°C para el ligando **L¹** y los complejos (**11**) y (**12**) a una longitud de onda máxima de excitación de 274, 229 y 245 nm respectivamente.

Estudios de luminiscencia han revelado que complejos tetrameros de cobre (I) con ligandos fosforados que presentan estructura cristalina de tipo cubano (Figura 52) muestran fenómenos de luminiscencia del tipo termocrómica y/o mecanocrómica, debido a las cortas distancias de enlace en este tipo de estructura que produce fuertes interacciones Cu–Cu.⁷¹⁻⁷⁴ Así mismo ocurre en complejos dinucleares reportados.^{75,76} Es por ello que en relación a los complejos sintetizados, se puede suponer que estos no presentan estructuras del tipo cubano o dinucleares debido a la ausencia de bandas de emisión, tomando en cuenta además las evidencias espectroscópicas ya observada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ³¹P, ¹H y ¹³C y por espectrometría de masas.



A = Cu, X = Ligando halógeno, L = Ligando neutro

Figura 52. Estructura tetramérica del tipo cubano y dinucleares de Cu(I).

En cuanto al ligando L^2 y los complejos (13) y (14), los espectros de absorción para cada uno de ellos (Gráfico 2) muestran un máximo de absorción alrededor de 240 nm, y una segunda banda de absorción a 403 nm; éstas son atribuidas a las transiciones energéticas $\pi-\pi^*$ de los electrones del sistema π conjugado del fosfol; al poseer cierto carácter aromático, los niveles energéticos se encuentran más cercanos entre sí por lo que son accesibles mediante radiación UV-Vis.^{70,77}

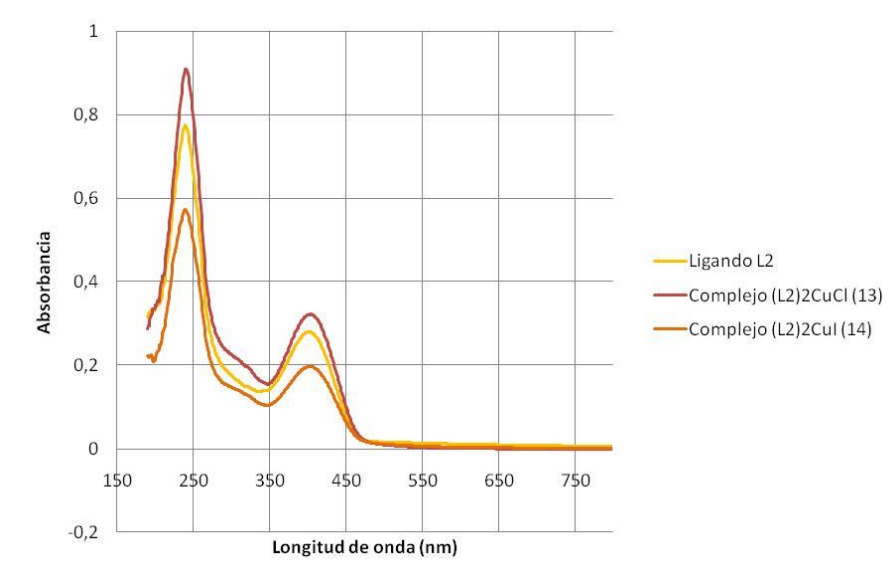


Gráfico 2. Espectros de absorción (200 a 800 nm) a 25°C para el ligando L^2 y los complejos (13) y (14).

Por otra parte, las longitudes de onda máxima de emisión para el ligando L^2 y los complejos (13) y (14) se encuentran alrededor de 460, 583, 491 nm respectivamente (longitud de onda máxima de excitación 240 nm), las cuales se presentan en la región del visible, correspondiente al color amarillo, rojo y naranja respectivamente (Gráfico 3). Esta diferencia en las longitudes de onda máxima de emisión entre el fosfol y los complejos (13) y (14) se debe a la coordinación del fósforo al centro metálico el cual utiliza el par de electrones libre del primero que éste comprometía en la resonancia del fosfol, generando así una menor energía en las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y por tanto una emisión a mayores longitudes de onda. Mientras que la diferencia en las longitudes de onda máxima de emisión entre el complejo (13) y (14) se debe el efecto del ligando iónico en la molécula,⁷¹ como es observado en los complejos (11) y (12).

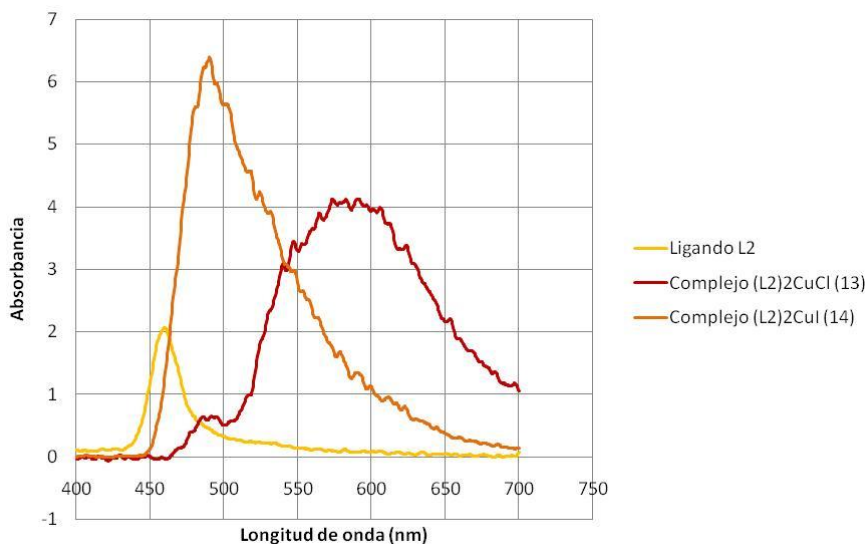


Gráfico 3. Espectros de emisión en la región Visible (400 a 700 nm) a 25°C, a una longitud de onda máxima de excitación de 240 nm, para el ligando **L²** y los complejos **(13)** y **(14)**.

Este análisis de fluorescencia indica que tanto el ligando fosfol como los complejos **(13)** y **(14)** sintetizados son moléculas que absorben energía y después, espontáneamente, emiten radiación en el espectro visible o cercano a éste, por lo tanto pueden ser considerados compuestos fluoróforos; esto se debe al paso de uno de sus electrones a un estado excitado (de mayor energía) el cual es inestable, y que al retornar a su estado basal, el exceso de energía es liberado en forma de luz, pero de una longitud de onda mayor (menor energía) a la de excitación.⁷¹ Además, es importante destacar que los complejos **(13)** y **(14)** emiten en un rango de absorbancia mayor, a pesar de tener una concentración similar al fosfol, esto podría deberse a un mayor número de transiciones electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ por la presencia del centro metálico,^{77,78} lo que se convierte en una ventaja al ser estos complejos más estables que el ligando libre.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizó el ligando bis-[2-[(dimetilamino)metil]fenil]fenilfosfina (**L**¹) como un sólido blanco con un rendimiento de 23%, a partir del derivado litiado (**III**) y la diclorofenilfosfina; sin embargo empleando la misma metodología no se logró aislar el ligando bis[2-[(dimetilamino)metil]fenil]di-isopropilaminofosfina. Adicionalmente, un nuevo derivado fosfol fue sintetizado, bis-quinolilfosfol (**L**²), éste fue obtenido como un sólido de color amarillo con un rendimiento de 73%, sintetizado a partir del precursor diínico (**IV**), el complejo bisciclopentadienilzirconio (**VI**) y la dibromofenilfosfina (**VII**); ambos ligandos fueron caracterizados espectroscópicamente por técnicas de resonancia magnética nuclear de ³¹P, ¹H y ¹³C (RMN-1D y 2D) y espectrometría de Masas (ESI-MS).

Los complejos (**11**) y (**12**) se sintetizaron a partir de la reacción del ligando fosfina **L**¹ con la sal CuCl y CuI respectivamente, empleando una relación estequiométrica 1:1, CHCl₃ como medio de reacción y a temperatura ambiente, obteniéndose sólidos de color amarillo pálido con rendimientos de 75,4 y 91,1% respectivamente. Mientras que los complejos (**13**) y (**14**) se sintetizaron a partir de la reacción del ligando fosfol **L**² con la sal CuCl y CuI respectivamente, empleando una relación estequiométrica 2:1, CHCl₃ como medio de reacción y a temperatura ambiente, obteniéndose sólidos de color rojo oscuro y naranja oscuro con rendimientos de 86,7 y 87,8% respectivamente; todos los complejos fueron caracterizados espectroscópicamente por técnicas de resonancia magnética nuclear de ³¹P, ¹H y ¹³C (RMN-1D y 2D) y espectrometría de Masas (ESI-MS).

Los datos espectroscópicos obtenidos para los complejos (**11**) y (**12**) revelan una estructura de tipo mononuclear, donde el ligando fosfina **L**¹ exhibe un modo de coordinación monodentado unido al metal a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. Mientras que los complejos (**13**) y (**14**) corresponden a complejos

mononucleares de cobre (I) con un ligando iónico (Cl o I) y dos ligandos fosfol L^2 , unidos al centro metálico por una coordinación del tipo k^1 a través del par de electrones libres de los átomos de fósforo respectivos.

Estudios de absorción y fluorescencia en solución para el ligando L^1 y los complejos (11) y (12) mostraron bandas correspondientes a la absorción alrededor de 240-280 nm, pero no se observaron bandas de emisión, lo que indica que estos compuestos no presentan fluorescencia. Por su parte, el ligando L^2 y los complejos (13) y (14) mostraron bandas de absorción a 240 nm, mientras que las bandas correspondientes a la emisión se encontraron alrededor de 450-590 nm, lo cual indica que estos compuestos son fluoróforos y por lo tanto podrían presentar aplicaciones ópticas y electrónicas interesantes.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Evano G, Blanchard N, Toumi M. Copper-mediated coupling reactions and their applications in natural products and designed biomolecules synthesis. *Chem. Rev.* 2008; 108: 3054-3131.
2. Díaz-Requejo MM, Pérez PJ. Coinage metal catalyzed C-H bond functionalization of hydrocarbons. *Chem. Rev.* 2008; 108: 3379-3394.
3. Beletskaya IP, Cheprakov AV. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2004; 248: 2337-2364.
4. Hassan J, Sévignon M, Gozzi C, Schulz E, Lemaire M. Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction. *Chem. Rev.* 2002; 102: 1359-1470.
5. Siemsen P, Livington RC, Diederich F. Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000; 39: 2632-2657.
6. Shi Shun ALK, Tykwinski RR. Synthesis of naturally occurring polyynes. *Angew Chem., Int. Ed.* 2006; 45: 1034-1057.
7. Kamer P, Van Leeuwen P. Phosphorus (III) Ligands in homogeneous Catalysis: design and synthesis; 1st Edition. United Kingdom: John Wiley and Sons; 2012. p. 1-23, 267-280,
8. Cammarata JR, Rivera R, Fuentes F, Otero Y, Ocando E, Arce A, Garcia JM. Single and double A^3 -coupling (aldehyde-amine-alkyne) reaction catalyzed by an air stable copper(I)-phosphole complex. *Tetrahedron Letters.* 2017; 58: 4078-4081.
9. Rosales J, García JM, Ávila E, González T, Coll D, Ocando E. A novel tetramer copper(I) complex containing diallylphosphine ligands: Synthesis, characterization and

catalytic application in A^3 -coupling (Aldehyde-Amine-Alkyne) reactions. *Inorganica Chimica Acta*. 2017; 467: 155-162.

10. Hartley F. The chemistry of organophosphorus compounds. Vol. 1. U.K.: Cranfield Institute of Technology Cranfield; 1990. p. 1-7, 10-45.

11. Cotton AF, Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. 7^{ma} Edición. México, D.F: Limusa; 1998. p. 117-120, 533.

12. Solomons G, Fryhle C. Organic Chemistry, 10th Edition John Wiley; 2009. p. 549-584.

13. Wade L. Organic Chemistry. 8th Edition. Pearson; 2013. p. 218-284.

14. Shriver DF, Drezdson MA. The Manipulation of Air-Sensitive Compounds. 2nd Edition New York: Wiley- Intersciencie; 1986. p. 1-10.

15. Shriver D, Weller M, Overton T, Rourke J, Armstrong F. Inorganic Chemistry. 6th Edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2014. P. 209-270, 515-624.

16. Tolman CA. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 1977; 77: 313-348.

17. Mathey F. The organic chemistry of phospholes. *Chem. Rev.* 1988; 88: 429-453.

18. Otero Y, Arce A. Fosfoles en la química de coordinación. *Avances en Química*. 2012; 7: 193-214.

19. Coggon P, Engel JF, McPhail AT, Quin LD. Molecular structure of 1-benzylphosphole by x-ray analysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1970; 92: 5779-5780.

20. Schäfer W, Schweig A, Márkl G, Hauptmann H, Mathey F. Direct Proof of the Non-aromaticity of Phospholes and Arsoles. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 1973; 12: 145-146.
21. Epiotis ND, Cherry W. On the aromaticity of phospholes and arsoles. *J. Am. Chem. Soc.* 1976; 98: 4365-4370.
22. Fourmy K, Hahn Nguyen D, Dechy-Cabaret O, Gouygou M. Phosphole-based ligands in catalysis. *Catalysis Science & Technology.* 2015; 1: 1-67.
23. Egan W, Tang R, Zon G, Mislow K. Barriers to pyramidal inversion at phosphorus in phospholes, phosphindoles, and dibenzophospholes. *J. Am. Chem. Soc.* 1971; 93: 6205-6216.
24. Gupta RR, Bansal RK, Keglevich G. *Topics in Heterocyclic Chemistry, Phosphorous Heterocycles I: Phosphinine Derivatives and their Use as Versatile Intermediates in P-Heterocyclic Chemistry.* Springer. 2009; 20: 65-98.
25. Mattmann E, Simonutti D, Ricard L, Mercier F, Mathey F. Enhancing the Dienic Reactivity of Phospholes: An Improved Access to Trivalent 7-Phosphanorbornenes. *J. Org. Chem.* 2001; 66: 755-758.
26. Mattmann E, Mathey F, Sevin A, Frison G. De-aromatizing Phosphole. *J. Org. Chem.* 2002; 67: 1208-1213.
27. Mattmann E, Mercier F, Ricard L, Mathey F. Synthesis of New Tricyclic Phosphines and Phosphinites by Intramolecular Diels-Alder Reactions of Trivalent Phospholes. *J. Org. Chem.* 2002; 67: 5422-5425.
28. Delaere D, Nguyen-Nguyen PT, Nguyen MT. Remarkable influence of fluorine substitution on electronic and thermochemical properties of phospholes. *Chem. Phys. Lett.* 2004; 383: 138-142.

29. Nyulaszi L, Holloczki O, Lescop C, Hissler M, Réau R. An aromatic-antiaromatic switch in P-heteroles. A small change in deslocalisation makes a big reactivity difference. *Org. Biomol. Chem.* 2006; 4: 996-998.
30. Mathey F, Fischer J, Nelson J. Complexing Modes of the Phosphole Moiety. *Struct. Bonding.* 1983; 55: 153-201.
31. Fagan P, Nugent W. Synthesis of main group heterocycles by metallacycle transfer from zirconium. *J. Am. Chem. Soc.* 1988; 110: 2310-2312.
32. Jeffrey J, Nelson J, Mathey F, Mayerle J. Phospholes as ligands: palladium (II) complexes of 1-substituted 3,4-dimethylphospholes. Structure and properties. *Inorg. Chem.* 1980; 19: 709-718.
33. Alfonso S, González S, Higuera A, Vidal A, Fernández M, Taylor P, et al. A new complex of copper-phosphole. Synthesis, characterization and evaluation of biological activity. *Inorganica Chimica Acta.* 2016; 453: 538-546.
34. Sebastian M, Hissler M, Fave C, Rault-Berthelot J, Odin C, Réau R. Phosphole-modified poly(thiophene)s: Unique postfunctionalizable conjugated polymers that sense elemental chalcogenides. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2006; 45: 6152-6155.
35. Urig S, Fritz-Wolf K, Réau R, Herold-Mende C, Tóth K, Davioud-Charvet E, Becker K. Undressing of phosphine gold(I) complexes as irreversible inhibitors of human disulfide reductases. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2006; 45: 1881-1886.
36. Welsch S, Lescop C, Scheer M, Réau R. AgI bimetallic molecular clips with adaptive coordination behavior for supramolecular chemistry. *Inorg. Chem.* 2008; 47: 8592-8594.
37. Welsch S, Nohra B, Peresykina EV, Lescop C, Scheer M, Réau R. Chemistry of bridging phosphanes: A comparative study within Cu I-AgI-AuI triad-based homonuclear

dimers. *Chem. - A Eur. J.* 2009; 15: 4685-4703.

38. Keglevich G, Kégl T, Chuluunbaatar T, Dajka B, Mátyus P, Balogh B, Kollar L. Hydroformylation of styrene in the presence of rhodium-2,4,6-trialkylphenyl-phosphole in situ catalytic systems. *J. Mol. Catal.* 2000; 200: 131-136.

39. Bergounhou C, Neibecker D, Mathieu R. Kinetics and mechanism of the hydroformylation of styrene catalysed by the rhodium/TPP system (TPP = 1,2,5-triphenyl-1H-phosphole). *J. Mol. Catal.* 2004; 220: 167-182.

40. Hayashi T, Tanaka M, Ogata I. Catalytic hydroformylation using dibenzophospholes as ligands. *J. Mol. Catal.* 1979; 6: 1-9.

41. Neibecker D, Réau R. Phospholes as ligands for rhodium systems in homogeneously-catalysed hydroformylation reactions: Part 1. Stereoelectronic properties of the ligands and hydroformylation of 1-hexene. *J. Mol. Catal.* 1989; 53: 219-227.

42. Neibecker D, Réau R. Phospholes as ligands for rhodium systems in homogeneously catalysed hydroformylation reactions: Part 2. Optimisation of the reaction parameters and comparison of the different catalytic systems. *J. Mol. Catal.* 1989; 57: 153-163.

43. Bergounhou C, Neibecker D, Réau R. Unexpected non-influence of the phosphine/rhodium ratio on the activity and selectivity of rhodium–phosphine hydroformylation catalysts. *J. Chem. Soc. Commun.* 1988: 1370-1371.

44. Neibecker D, Réau R. Phosphanorbornadienes as Ligands in the Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Fine Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989; 28: 500-501.

45. Ogasawara M, Ito A, Yoshida K, Hayashi T. Synthesis of 2,5-Bis(binaphthyl)phospholes and Phosphametallocene Derivatives and Their Application in Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation. *Organometallics*. 2006; 25: 2715-2718.
46. Tissot O, Hydrio J, Gouygou M, Dallemer F, Daran J, Balavoine G. Some Aspects of the Structural and Coordination Chemistry of the 2,2'-Biphosphole. *Tetrahedron*. 2000; 56: 85-93.
47. Mora G, Deschamps B, van Zutphen S, Le Goff X, Ricard L, Le Floch P. Xanthene-Phosphole Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry, and Activity in the Palladium-Catalyzed Amine Allylation. *Organometallics*. 2007; 26: 1846-1855.
48. Doherty S, Robins E, Knight J, Newman C, Rhodes B, Champkin P, Clegg W. Selectivity for the methoxycarbonylation of ethylene versus CO-ethylene copolymerization with catalysts based on C4-bridged bidentate phosphines and phospholes. *J. Organometal. Chem.* 2001; 640: 182-196.
49. Hay C, Hissler M, Fischmeister C, Rault-Berthelot J, Toupet L, Nyulaszi L, Réau R. Phosphole-Containing π -Conjugated Systems: From Model Molecules to Polymer Films on Electrodes. *Chem. Eur. J.* 2001; 7: 4222-4236.
50. Fadhel O, Gras M, Lemaitre N, Deborde V, Hissler M, Geffroy B, Réau R. Tunable Organophosphorus Dopants for Bright White Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structures. *Adv. Mater.* 2009; 21: 1261-1265.
51. Chen H, Delaunay W, Yu L, Joly D, Wang Z, Li J, Wang Z, Lescop C, Tondelier D, Geffroy B, Duan Z, Hissler M, Mathey F, Réau R. 2,2'-Biphospholes: Building Blocks for Tuning the HOMO-LUMO Gap of π -Systems Using Covalent Bonding and Metal Coordination. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2012; 51: 214-217.

52. Crassous J, Réau R. π -Conjugated Phosphole Derivatives: Synthesis, Optoelectronic Functions and Coordination Chemistry. *Dalton Trans.* 2008; 6865-6876.
53. Baumgarther T, Réau R. Organophosphorus Conjugated Materials. *Chem. Rev.* 2006, 106: 4681-4727.
54. Jardine FJ. Copper (I) Complexes. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1975; 17: 116-154.
55. Altaf M, Stoeckli-Evans, H. Copper (I) and silver (I) tertiary phosphines complexes: Synthesis, X-ray structures and spectroscopic characterization. *Inorgánica Chimica Acta.* 2010; 363: 2567-2573.
56. Churchill MR, DeBoer BG, Mendak SJ. Molecules with an M_4X_4 Core. V.¹⁻⁴ Crystallographic Characterization of the Tetrameric "Cubane-Like" Species Triethylphosphinecopper(I) Chloride and Triethylphosphinecopper(I) Bromide. Systematics in the $[PEt_3CuX]_4$ Series. *Inorganic Chemistry*, 1975; 14: 2041-2047.
57. Churchill MR, Kalra K. Molecules with an M_4X_4 Core. I. Crystal and Molecular Structure of Tetrameric Triphenylphosphinecopper (I) Chloride, a "Cubane-Like" Molecule, Including the Location and Refinement of All Hydrogen Atoms. *Inorganic Chemistry*, 1974; 13: 1065-1071.
58. Leca F, Lescop C, Rodriguez-Sanz E, Costuas K, Halet J, Réau R. Bridging Phosphanes: Exotic or Versatile Binucleating Ligands? *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005; 44: 4362-4365.
59. Perrin D, Armarego F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 4th Edition. Butterworth Heinemann. 2000. p. 63-360.

60. Finch A, Gardner P, Sen K. Studies on Phenylphosphorus Dihalides. *J. Chem. Soc.* 1966; 0: 1162-1164.
61. Ohmatsu K, Ito M, Kunieda T, Ooi T. Ion-paired chiral ligands for asymmetric palladium catalysis. *Nature Chemistry.* 2012; 4: 473-477.
62. Tebby J. *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data.* CRC Press. 1st Edition. 1990.
63. Rayner-Canham G. *Química inorgánica descriptiva.* 2^{da} Edición. Pearson Educación. 2000. p. 558.
64. Huheey J, Keiter E, Keiter R. *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad.* 4^{ta} Edición. OXFORD University Press. 1992. p. 460-486, 501.
65. Kühl O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy.* 1th Edition. Springer. 2008. p. 7-23.
66. Williams D, Pretorius Marié. Synthesis and evaluation of phosphine–N ligands in transition metal-catalysed C-C bond forming reactions. *Journal of Molecular Catalysis.* 2008; 284: 77-84.
67. Tani K, Yabuta M, Nakamura S, Yamagata T. Synthesis, Characterisation and Structure of Square-planar Palladium(II) Complexes with Phosphine-Pyridine Hybrid Ligands $o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n, \text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$ ($n = 1\text{-}3$). Isolation of the First Transition-metal Complex with a trans-Chelating Bidentate PN Ligand. *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* 1993; 0, 2781-2789.
68. Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data.* 4th Edition. Springer. 2009. p. 157-162.

69. Silverstein E, Webster F, Kiemle D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th Edition. John Wiley and Sons. 2005. p. 127-340.
70. Shriver D, Atkins P, Overton T, Rourke J, Armstrong F, Weller M, Hagerman M. Inorganic Chemistry. 1th Edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. p. 473-506.
71. Tard C, Perruchas S, Maron S, Le Goff X, Guillen F, Garcia A, Vigneron J, Etcheberry A, Gacoin T, Boilot JP. Thermo-chromic Luminescence of Sol-Gel Films Based on Copper Iodide Clusters. Chem. Mater. 2008; 20: 7010-7016.
72. Perruchas S, Tard C, Le Goff X, Fargues A, Garcia A, Kahlal S, Saillard JY, Gacoin T, Boilot JP. Thermo-chromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands. Inorg. Chem. 2011; 50: 10682-10692.
73. Ford P, Cariati E, Bourassa J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds. Chem. Rev. 1999; 99: 3625-3647.
74. Perruchas S, Le Goff X, Maron S, Maurin I, Guillen F, Garcia A, Gacoin T, Boilot JP. Mechano-chromic and Thermo-chromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster. J. AM. CHEM. SOC. 2010; 132: 10967-10969.
75. Huo L, Chai W, Song L, Zhang X, Tian Q, Liang J, Shi H, Shu K. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Dinuclear Cu(I) Cluster. Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2013; 188:1340-1350.
76. Cid J, Mohanraj J, Mohankumar M, Holler M, Monti F, Accorsi G, Karmazin-Brelot L, Nierengarten I, Malicka J, Cocchi M, Delavaux-Nicot B, Armaroli N, Nierengarten J. Dinuclear Cu(I) complexes prepared from 2 diphenylphosphino-6-methylpyridine. Polyhedron. 2014; 84, 158-172.

77. Romero C, Merino S, Rodríguez J. Fosfoles como nuevos materiales luminiscentes. An. Quím. 2012; 108, 29-38.

78. Hay C, Le Vilain D, Deborde V, Toupet L, Réau R. 2,5-Di(2-pyridyl)phospholes: model compounds for the engineering of p-conjugated donor–acceptor co-oligomers with a chemically tunable HOMO–LUMO gap. Chem. Commun., 1999; 345-346.