



Fosfoles en la química de coordinación

Yomaira Otero*, Alejandro Arce

Laboratorio de Metales de Transición, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Caracas 1020-A. Venezuela

(*) yomaira@gmail.com

Recibido: 31/09/2012

Revisado: 05/12/2012

Aceptado: 06/12/2012

Resumen:

Los fosfoles exhiben una gran versatilidad como ligandos en la química de coordinación. Su estructura y propiedades ha permitido la obtención de una diversidad de complejos interesantes, algunos presentando estructuras y números de coordinación inusuales, tal que pueden ofrecer actividad catalítica o poseer propiedades electrónicas que pueden ser aprovechadas en la electrónica o en la óptica no lineal. Debido a la importancia que presentan los fosfoles, este trabajo se enfoca en su reactividad frente a diferentes complejos mononucleares o agregados metálicos, y sus posibles aplicaciones en las áreas de la catálisis, electroquímica y fotoquímica.

Palabras clave: Agregados carbonílicos; complejos metálicos; dinucleares; fosfoles; fosfólido.

Abstract

Phospholes exhibit great versatility as ligands in coordination chemistry. Their structure and properties has allowed obtaining a variety of interesting complexes, some of them with unusual structures and coordination numbers, such that can offer catalytic activity or possess electronic properties which can be exploited in electronic or nonlinear optics. Due to the importance presented by phospholes this work focuses on their reactivity with different mononuclear complexes or metallic clusters, and their possible applications in the field of catalysis, electrochemistry and photochemistry

Keywords: Carbonyl cluster; metallic complexes; dinuclears; phosphole; phospholide.

Introducción

Los heterociclos de cinco miembros como pirroles, furanos y tiofenos han sido ampliamente estudiados debido a las propiedades electroconductoras que presentan, mientras que la química de los fosfoles refleja un subdesarrollo general de la química heterocíclica del fósforo cuando es comparada con el nitrógeno, oxígeno y azufre. A pesar que el primer fosfol fue sintetizado en 1959, cerca del 75% de estos anillos han sido sintetizados en los últimos 20 años, mostrando la importancia que se le están dando a ese tipo de compuestos. Las dos áreas favorecidas con el desarrollo de estos anillos son la química orgánica y la química de coordinación.

Los fosfoles son de gran importancia en la química de coordinación y la organometálica, puesto que pueden crear y/o ocupar un sitio vacante reversible de coordinación en un centro metálico, estabilizando así intermediarios reactivos que pueden mejorar reacciones catalíticas tales como; hidrogenación, alilación e hidroformilación de olefinas y epóxidos, entre otras¹⁻¹². Además, poseen gran potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos, tales como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz

orgánicos o basados en polímeros (OLEDs, PLEDs por sus siglas en inglés), dispositivos ópticos no lineales, o sensores poliméricos¹³⁻¹⁷.

Propiedades generales de los fosfoles

Los anillos fosfoles poseen una estructura análoga a los pirroles. En general, los fosfoles más simples son materiales incoloros de olor desagradable que requieren un gran cuidado en su manipulación debido a la facilidad de oxidación que presentan. Aquellos con estructuras más complejas, especialmente cuando tienen sustituyentes π -conjugados, son menos volátiles y oxidables, y pueden ser relativamente inofensivos.

La mayoría de los fosfoles más simples son líquidos que se purifican por destilación en ausencia de aire y utilizando presión reducida para evitar la descomposición térmica; aquellos con estructuras más complejas son sólidos estables al aire que se purifican por cromatografía en columna.

En general, a menos que un sustituyente polar esté presente, los fosfoles son vistos como sustancias no polares, y muestran muy poca o ninguna solubilidad en

agua. Cloroformo, cloruro de metileno, benceno, hexano, tolueno, entre otros, son usados frecuentemente para su extracción¹⁸.

Características electrónicas y estructurales de los anillos fosfoles

El interés que se mostraba en la química de los fosfoles estaba centrado en la posibilidad que el sistema de seis electrones π podría estar cíclicamente deslocalizado y por tanto, tener la propiedad de aromaticidad. Las posibles estructuras de resonancia para la deslocalización de

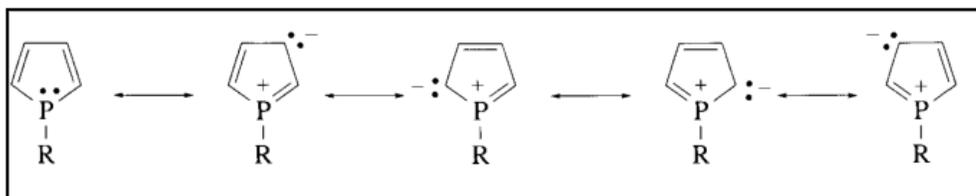


Fig. 1: Posibles estructuras de resonancia para los fosfoles

La primera estructura molecular de un fosfol (1-bencilfosfol)²⁰, determinada por difracción de rayos X (figura 2), sugiere que existe dificultad para la deslocalización electrónica en el anillo fosfol debido a las siguientes características: i) el átomo de fósforo es piramidal ($\sum \text{ángulo} = 302,7^\circ$), ii) la corta distancia de los enlaces intracíclicos P-C (1,780 y 1,786Å), iii) las distancias de los dobles enlaces carbono-carbono, C2-C3 y C4-C5 (1,343Å) ofrecen un valor muy cercano al valor del etileno (1,334Å) a diferencia del enlace C3-C4 (1,438Å).

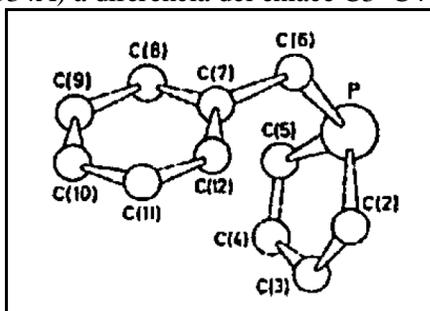


Fig. 2: Estructura molecular del 1-bencilfosfol

Los resultados del estudio de espectroscopia de fotoelectrón, usando el fenilfosfol, mostraron que el par de electrones libres en el átomo de fósforo en los fosfoles no toma parte en la conjugación del anillo cíclico de cinco miembros y la razón es que la insaturación del sistema *cis*-butadieno en el anillo de cinco miembros no influye en forma apreciable en la energía del par libre²¹. De acuerdo con esto, los fosfoles pueden describirse como dienos localizados, con un par de electrones libres en el átomo de fósforo; en este sentido los fosfoles no son aromáticos. Estudios de RMN a temperatura variable demuestran que la baja barrera de inversión piramidal del fósforo en estos

electrones (figura 1) están relacionadas con las obtenidas en los heterociclos pirroles, tiofenos y furanos.

Es bien conocido que cualquier átomo de fósforo con número de coordinación tres presenta una estructura piramidal, lo que impide el eficiente solapamiento de los orbitales entre los átomos de carbono y el átomo de fósforo. Como resultado los fosfoles tienen un bajo orden de deslocalización, menor que los del furano, por lo tanto, se considera que tienen un bajo carácter aromático¹⁹.

anillos tiene un valor moderado ($\sim 16 \text{Kcal/mol}$) (figura 3)²²⁻²³, lo cual evidencia que su configuración plana en el estado de transición está altamente estabilizado por deslocalización electrónica, es decir, es aromático.

Con base en todos los estudios realizados se establece que los fosfoles son ligeramente aromáticos. Así, en una serie de anillos de cinco miembros que contienen un heteroátomo y un fragmento dieno, se obtiene el siguiente orden respecto al decrecimiento de la aromaticidad, basado en criterios estructurales¹⁹:

tiofenos > pirroles >> furanos > fosfoles > ciclopentadieno.

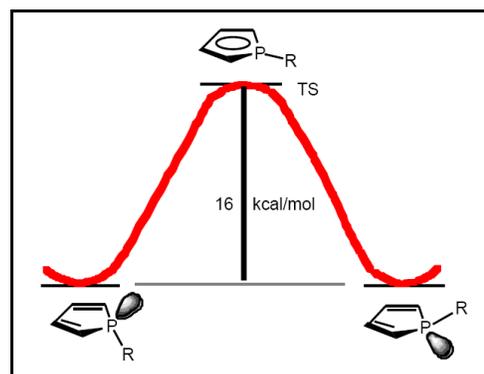
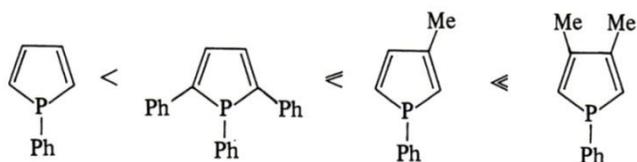


Fig. 3: Barrera de inversión piramidal de los fosfoles

Es útil comparar a los anillos fosfoles con otra estructura similar que contenga un átomo de fósforo dador. La molécula más apropiada con la cual se podría hacer una comparación es una fosfina terciaria porque ambas ofrecen un átomo de fósforo piramidal. Sin embargo, debido a la reducida barrera de inversión del átomo de fósforo en los

fosfoles (16kcal/mol) comparada con las fosfinas típicas (36kcal/mol), se establece que la configuración plana para el fosfol en el estado de transición está altamente estabilizada por deslocalización electrónica¹⁹.

Es importante resaltar que si la conjugación cíclica no es grande en el anillo fosfol, su habilidad donadora de densidad electrónica podría ser aproximadamente igual a la de las fosfinas típicas. Por lo que respecta al efecto de los sustituyentes en el anillo del fosfol, experimentalmente ha sido observado el siguiente orden respecto a la habilidad donadora:



La mejora significativa con respecto a la habilidad donadora del dimetilfenilfosfol se debe a la densidad electrónica que aportan los grupos metilos, los cuales ofrecen una mayor densidad electrónica sobre el orbital del par de electrones libre del fósforo²⁴.

Las propiedades electrónicas de los fosfoles se pueden modificar realizando variaciones estructurales; introduciendo por ejemplo, sustituyentes deficientes o ricos en electrones en las posiciones 2 y/o 5 del anillo fosfol. Ello permite variar el carácter aromático en el fosfol producto de la hiperconjugación que involucra al enlace σ exocíclico P-R con el sistema π del dieno¹⁶.

Química de coordinación de los fosfoles

Los fosfoles exhiben una gran versatilidad como ligandos debido a que pueden coordinarse a los metales de diferentes maneras, mediante el uso de electrones sobre el átomo de fósforo y/o aquellos en la unidad dieno. Así, estos anillos, son considerados principalmente como donadores de dos, cuatro y seis electrones: Se donan dos electrones cuando sólo el par de electrones libres del fósforo toma parte en la coordinación (k^1), cuatro electrones con el sistema dieno ($\eta^2:\eta^2$) o con el átomo de fósforo y un doble enlace ($\mu-k^1:\eta^2$), y seis electrones cuando ambos modos de coordinación operan simultáneamente ($\mu_3:k^1:\eta^2:\eta^2$ o $\mu-k^1:\eta^4$).

Es importante resaltar que el número de electrones que aporta el fosfol puede variar, con respecto a los mencionados anteriormente, si existe coordinación por algún sustituyente presente en el anillo fosfol, o si éste forma una nueva especie fosforada producto de algún cambio como hidrogenación, ruptura del enlace P-C_{exocíclico} o apertura del anillo. El número de electrones donados dependerá de los centros metálicos y sus

requerimientos electrónicos como se verá expuesto en los ejemplos mostrados en el transcurso del texto.

En general los fosfoles son mejores ligandos que las fosfinas terciarias no cíclicas tales como la trifenilfosfina. La posible interacción del par libre del fósforo con el sistema π del anillo podría afectar claramente el carácter donador de los átomos de fósforo hacia los metales de transición. En el caso de que exista una considerable deslocalización del par libre dentro del anillo, los fosfoles serán bases débiles y no podrán coordinar a los metales de transición. Sin embargo, se ha demostrado que el carácter donador del fosfol depende del patrón de sustitución alrededor del anillo y por lo tanto, los estudios de tales propiedades donadoras son interesantes ya que juegan un papel muy importante en la reactividad hacia los metales²⁵. Es por ello que el carácter químico y estructural de la mayoría de estos compuestos cíclicos ha permitido la obtención de una diversidad de compuestos organometálicos interesantes con estructuras y números de coordinación inusuales; ciertos complejos han mostrado ser activos en catálisis homogénea, además de poseer propiedades electrónicas particulares que pueden ser aprovechadas en fotoquímica.

Complejos mononucleares

Los estudios en la química de coordinación de los anillos fosfoles han sido principalmente de dos tipos: con haluros metálicos de transición y con carbonilos de metales de transición. También se ha estudiado su coordinación frente a complejos que contienen tanto ligandos carbonílicos como halógenos. En general, se ha encontrado que los enlaces P – M son débiles; sin embargo, en muchas de esas investigaciones se han usado fosfoles sustituidos tales como trifenilfosfol y pentafenilfosfol, cuyo comportamiento podría no ser el típico de los fosfoles simples, debido a razones estéricas y electrónicas.

Haluros metálicos

La coordinación más común encontrada en los complejos que contienen fosfoles es mediante el par de electrones libres del átomo de fósforo. De esta manera, haluros metálicos del grupo 8 tal como $[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ reacciona con los ligandos 3,4-dimetil-1-fenilfosfol (DMPP), 3-metil-1-fenilfosfol (MPP), o 1-fenilfosfol (PP) en etanol para producir los compuestos $[(\text{DMPP})\text{RuCl}_3]$, $[(\text{MPP})\text{RuCl}_3]$ y $[(\text{PP})\text{RuCl}_3]$ (figura 4). Cuando las reacciones son llevadas a cabo bajo reflujo prolongado con un exceso de ligando, ocurre la reducción de Ru(III) a Ru(II), dando lugar al complejo $[\text{L}_3\text{RuCl}_2]$ (L = PP o DMPP), mientras que MPP solo permite una reducción parcial formando el complejo $[(\text{MPP})_4\text{Ru}_2\text{Cl}_5]$, el cual posee una mezcla de valencias de Ru(II) y Ru(III)²⁶⁻²⁸.

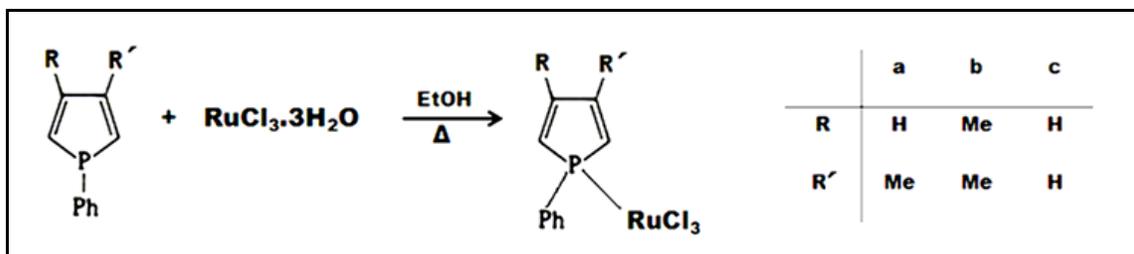


Fig. 4: Reacción de $[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ con diferentes fosfoles

Los complejos con metales del grupo 9 y 10 también conducen a compuestos con fosfoles que poseen coordinaciones σ mediante del átomo de fósforo. Por ejemplo, el ligando 3-metil-1-fenilfosfol y 3,4-dimetil-1-fenilfosfol reaccionan con $[\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ en reflujo de etanol para producir $[\text{L}_3\text{IrCl}_3]$ (L = fosfol), mientras que el 1-fenilfosfol en condiciones similares reduce Ir(III) a Ir(I) para producir $[\text{L}_3\text{IrCl}]$ (L = 1-fenilfosfol) (figura 5)²³. La reacción de PdCl_2 con MPP o DMPP conduce al complejo $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$, estable al aire y de color naranja, mientras que la reacción con el PP da lugar al complejo $[(\text{PP})_3\text{PdCl}]^+\text{Cl}^-$ ²⁹. De igual manera, cuando el cloruro de níquel(II) hexahidratado reacciona con los fosfoles MPP, DPP y PP se obtienen sólidos de color marrón, estables al aire, con rendimientos entre 60-80%, de fórmula $[\text{L}_2\text{NiCl}_2]$ (L = fosfol), y similar al caso anterior el PP forma el complejo $[\text{L}_3\text{NiCl}_2]$, reduciendo Ni(III) a Ni(II)²⁹. Esto muestra que el efecto de los sustituyentes en los carbonos 3 y 4 sobre el carácter electrónico del anillo fosfol es importante, debido a que influye en la coordinación hacia el centro metálico, obteniéndose complejos con posible actividad catalítica.

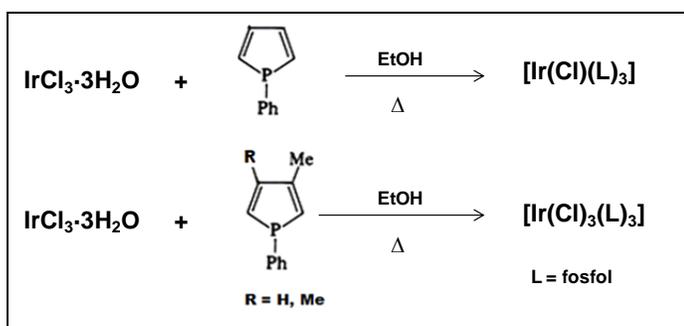


Fig. 5: Reacción del $[\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ con diferentes fosfoles

Otros estudios se han realizado variando el sustituyente exocíclico. El 1-R-3,4-dimetilfosfol (R = -Me, -n-Bu, -t-Bu, -Ph, -Bz) reacciona fácilmente con $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ en CH_2Cl_2 o benceno para producir los complejos planos cuadrados típicos $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ ²⁵. Los espectros de RMN ^{31}P , ^1H , y ^{13}C revelan que los compuestos presentan isomería *cis* y *trans* en solución, observándose que las señales para el isómero *cis* aparecen a campo más bajo que para el isómero *trans*. Los espectros de IR en estado sólido

exhiben dos bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Pd-Cl, indicando que todos los complejos son de isomería *cis* en estado sólido. Para todos los compuestos, las frecuencias de vibraciones Pd-P son de la misma energía, pero más altas que las observadas para complejos de fosfinas similares, sugiriendo que el enlace Pd-P en los fosfoles es más fuerte y más corto que en los complejos fosfina, lo que indica que el fosfol es mejor dador σ y aceptor π hacia el paladio (II) que, por ejemplo, la fosfina PPhMe_2 .

El complejo diclorobis(3,4-dimetil-1-fenilfosfol) paladio (II), caracterizado por difracción de rayos X (figura 6), muestra que la esfera de coordinación alrededor del átomo de paladio está un poco distorsionada de la ideal planar cuadrada, como indica el ángulo diédrico entre los planos definidos por P1-Pd-P2 y C11-Pd-Cl2 ($7,2^\circ$). Esta distorsión es ligeramente menor que la del complejo dimetilfenilfosfina, el cual exhibe un ángulo de $8,7^\circ$ entre los planos análogos³⁰. Las distancias de enlace Pd-P (2,238 y $2,243\text{\AA}$) son ligeramente más cortas que las encontradas para el compuesto $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{PdCl}_2]$ ($2,260\text{\AA}$). El ángulo P1-Pd-P2 ($93,93^\circ$) del complejo fosfol es menor que el encontrado para el complejo de fosfina ($97,85^\circ$), indicando que el fosfol presenta menos impedimento estérico que la fosfina, esto atribuido a que el ángulo de cono de la fosfina (122°) es mayor al encontrado en el fosfol ($\sim 100^\circ$).

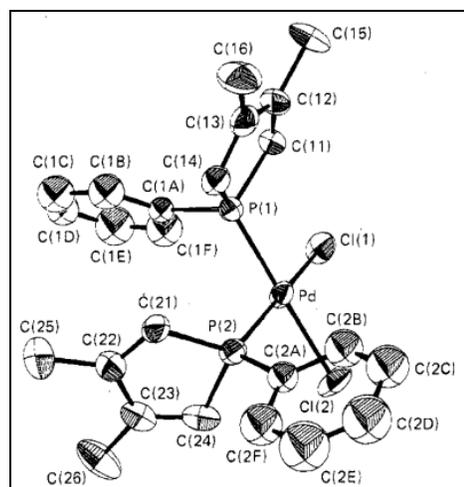


Fig. 6: Estructura molecular del complejo diclorobis(3,4-dimetil-1-fenilfosfol)paladio(II).

Los fosfoles con sustituyentes voluminosos en el átomo de fósforo pueden conllevar a la formación de complejos inusuales con isomería *trans*. Esto fue corroborado al estudiar la reactividad de diferentes fosfoles, con sustituyentes voluminosos, frente al complejo $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$. Para todos los casos, se obtuvo como producto principal el complejo monosustituido

$[\text{Pt}(\text{PhCN})(\text{L})\text{Cl}_2]$ L=fosfol, y como producto minoritario el complejo *trans*-disustituido $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ L=fosfol (figura 7)³¹. La misma reacción con 3,4-dimetil-1-fenilfosfol da lugar al complejo *cis*-disustituido como producto principal³², lo que confirma que el efecto estérico sobre el grupo R enlazado al átomo de fósforo puede modificar la reactividad y conducir a nuevos complejos.

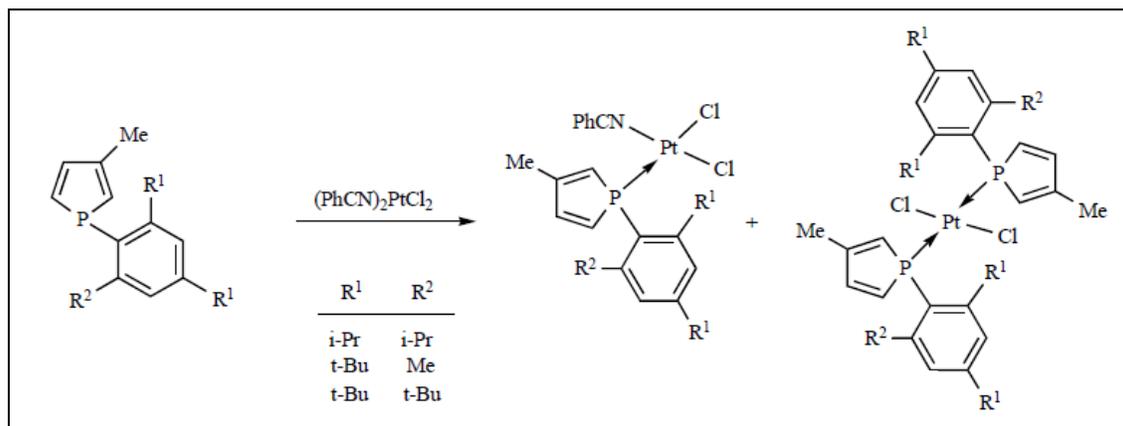


Fig. 7: Reacción de $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ con diferentes fosfoles.

Complejos con haluros metálicos también han sido estudiado con bifosfoles (C-C). Por ejemplo, el 3,4-dimetil-1-fenil-2-bifosfol exhibe una coordinación química a través de los átomos de fósforo (k^1 , k^1) a diferentes centros metálicos tales como níquel, paladio, rodio o platino, formando en cada caso un metalociclo de cinco miembros producto de la coordinación tipo quelato (figura 8)³³⁻³⁴.

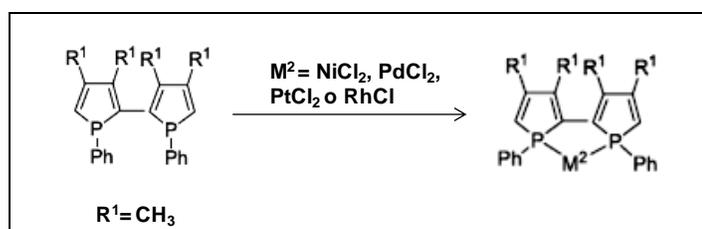


Fig. 8: Reacción de 3,4-dimetil-1-fenil-2-bifosfol con diferentes metales.

Recientemente se ha ido incrementando la atención en el estudio de haluros metálicos enlazados a fosfoles con variaciones estructurales, enfocadas a la incorporación de sustituyentes con sistemas π -conjugados debido a su potencial aplicación para dispositivos electrónicos. De esta manera, se han realizado reacciones de fosfoles π -conjugados con diferentes complejos metálicos con la finalidad de combinar las propiedades electrónicas de los metales de transición con las propiedades electrónicas que presentan este tipo de fosfoles. Los estudios han conducido a importantes progresos en el campo de electrones fotoinducidos o procesos de transferencia electrónica¹⁶.

La incorporación de sustituyentes heterocíclicos permite la obtención de nuevos complejos tipo quelato. El 2-(2-piridil)-5-(2-tienil)-1-fenilfosfol reacciona con el complejo $[(p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$ en diclorometano y KPF_6 a temperatura ambiente para dar lugar al compuesto $[(p\text{-cimeno})\text{RuCl}](\text{PF}_6)$ (L = fosfol) caracterizado por difracción de rayos X (figura 9)³⁵.

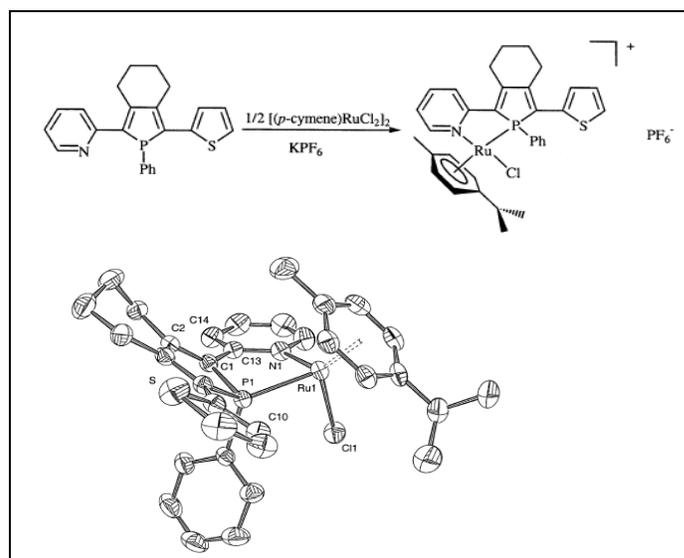


Fig. 9: Síntesis del complejo $[(p\text{-cimeno})\text{RuCl}](\text{PF}_6)$ (L = 2-(2-piridil)-5-(2-tienil)-1-fenilfosfol).

El compuesto presenta un metalociclo de cinco miembros. Las distancias y los ángulos de enlace alrededor del centro metálico $[\text{Ru}-\text{P} = 2,305(8)\text{\AA}$, $\text{Ru}-\text{N} = 2,131(3)\text{\AA}$, $\text{P}-\text{Ru}-\text{N} = 80,29(7)^\circ$] son consistentes con los valores encontrados

en la literatura³⁶⁻³⁷. El anillo tiofeno y el anillo fosfol se encuentran casi coplanares [ángulo de torsión, 3,8°(3)].

Los quelatos heteroditópicos son interesantes dentro de la química de coordinación y la catálisis homogénea ya que son eficientes para importantes reacciones catalíticas por su alta selectividad y actividad, como ha sido observado en ligandos difosfinas o dinitrogenados³⁸. Por ello, se ha estudiado el comportamiento del ligando 2-(2-piridil)-1,5-difenilfosfol con complejos de paladio, encontrándose coordinaciones tipo quelato, como es el caso del complejo [Pd(L)(CH₃)Cl] (L = fosfol)³⁹. El espectro de ³¹P RMN del complejo muestra una señal con un gran desplazamiento a campo bajo consistente con la formación de paladaciclos de cinco miembros. La estructura del complejo (figura 10) indica una conformación distorsionada de la esfera de coordinación del paladio, alejándola de una estructura plana cuadrada.

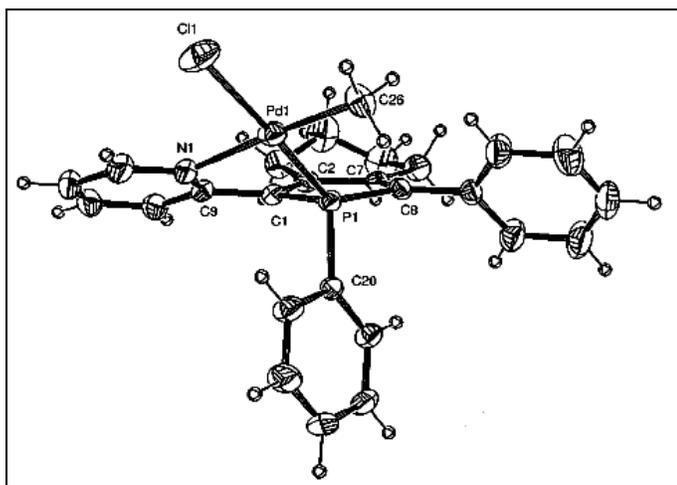


Fig. 10: Estructura molecular del complejo [Pd(L)(CH₃)Cl] (L = 2-(2-piridil)-1,5-difenilfosfol).

Los fosfoles con sustituyentes π -conjugados también conducen a complejos con comportamiento fluxional a temperatura ambiente como se observa en el compuesto [Pd(L)(CH₃)Cl] (L = 2,5-(2-piridil)-1-fenilfosfol)³⁹.

El espectro de ¹H RMN a temperatura baja muestra dos multipletes a campo bajo, indicando que un anillo piridil se encuentra libre y el otro coordinado. El comportamiento fluxional se debe al intercambio intramolecular entre los grupos piridil coordinado y no coordinado, con inversión sobre el átomo de fósforo, obteniéndose enantiómeros (figura 11).

El complejo [PdCl₂(CH₃CN)₂] reacciona con diferentes ligando fosfoles con sustituyentes π -conjugados dando lugar a la formación de paladaciclos de cinco miembros⁴⁰. Las estructuras de rayos X indican que la esfera de coordinación alrededor del átomo de paladio es casi plana-cuadrada. Para todos los complejos la coordinación del grupo piridil está

indicada por el desplazamiento a campo bajo de la señal de ¹H RMN, asignada al protón α al nitrógeno.

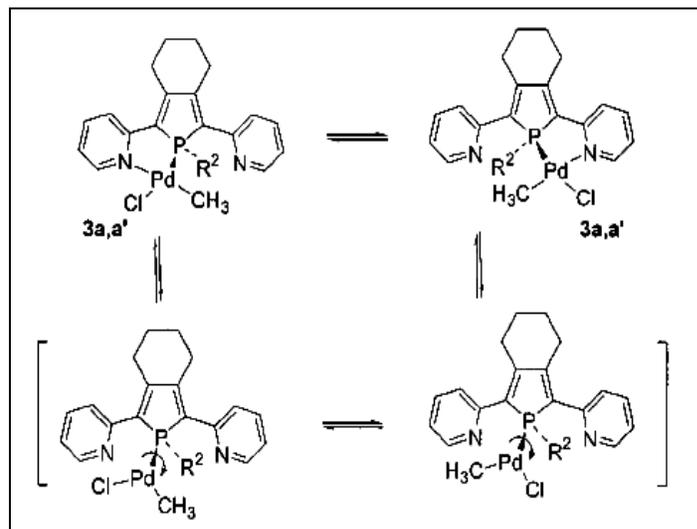


Fig. 11: Comportamiento fluxional de [Pd(L)(CH₃)Cl] (L = 2,5-(2-piridil)-1-fenilfosfol).

El complejo quelato con el ligando bis(piridilfosfol) es inestable a temperatura ambiente dando lugar a la formación de un fosfoleno producto de un desplazamiento 1,3-H; este complejo también se obtiene con los demás fosfoles cuando los complejos quelatos se someten a reflujo en diclorometano y piridina (figura 12).

Otro ejemplo interesante es la reacción del complejo [PdCl(Me)(cod)] con el bis(piridilfenilfosfol)⁴¹, la cual da lugar a un complejo tipo quelato, similar a los mostrados anteriormente; cuando el complejo obtenido es tratado con etileno/CO o [Pd₂(dba)₃], bis(piridilfenilfosfol) y NaPF₆ conduce a una nueva especie [Pd₂(L)₂](PF₆)₂ cuya estructura molecular consiste de dos átomos de Pd rodeado por dos moléculas de fosfol que actúan cada una como dador de seis electrones (μ -1kN:1,2kP:2kN) (figura 13). Cada ligando se coordina en puente a través del átomo de fósforo, y por los átomos de nitrógenos, uno a cada centro metálico, formando un total de cuatro metalociclos de cinco miembros.

El tratamiento del complejo tipo quelato [PtCl₂L] (L = 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol) con [Pd₂(dba)₃], bis(piridilfenilfosfol) y AgOTf conduce al complejo [PdPt(L)₂](OTf)₂⁴². La estructura molecular (figura 14) muestra dos centros metálicos plano-cuadrado rodeados por dos ligandos bis(piridilfenilfosfol) actuando como dador de seis electrones (μ -1kN:1,2kP:2kN), análogo a [Pd₂(L)₂](PF₆)₂⁴¹. La estructura revela un centro cristalográfico de simetría a la mitad del enlace metal-metal indicando que los átomos de paladio y platino ocupan igual posición, mientras que cada μ -P se enlaza asimétricamente a los dos centros metálicos [Δ (μ -P-M) = 0,083(3)Å].

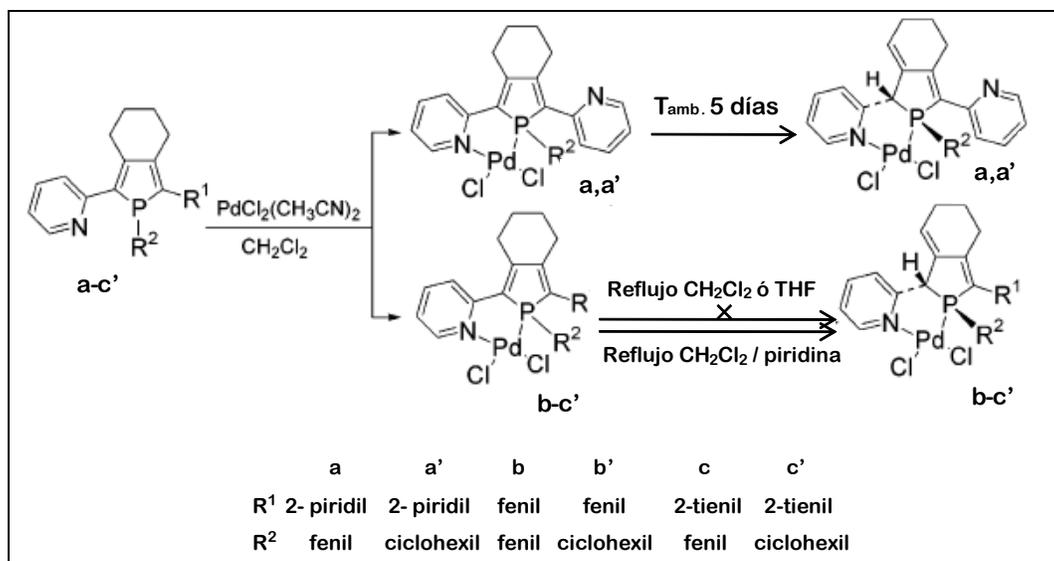


Fig. 12: Reacción de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con diferentes fosfoles.

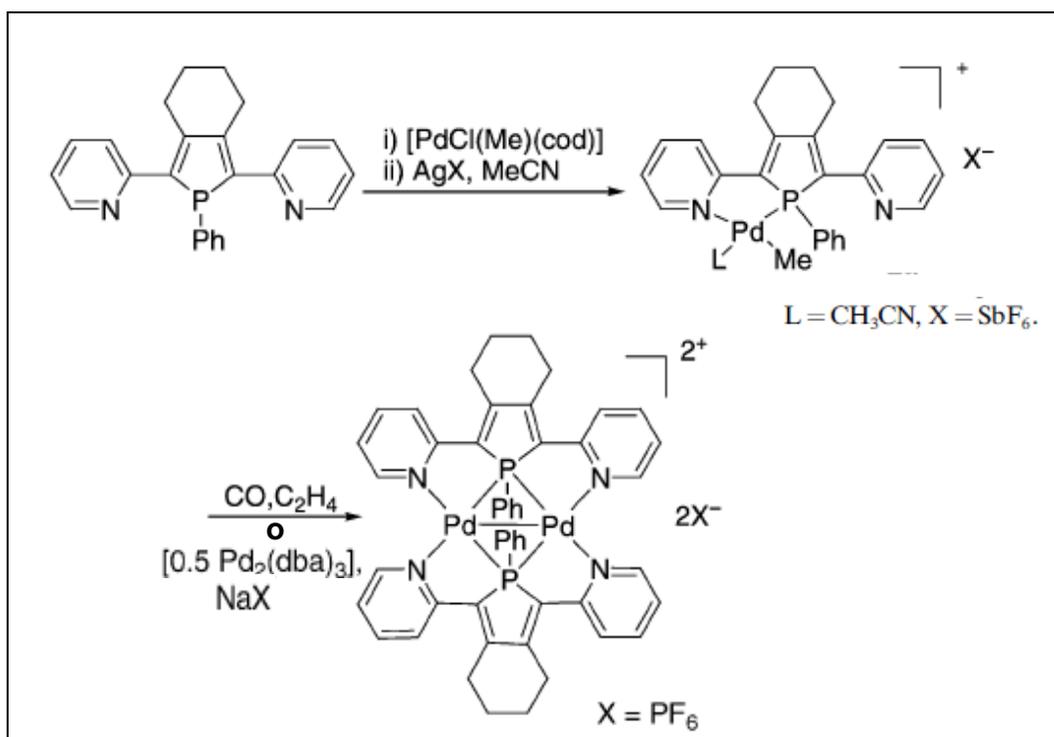


Fig. 13: Reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol con $[\text{PdCl}_2(\text{Me})(\text{cod})]$.

La reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ da lugar al complejo $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ con coordinación $\mu\text{-}1\text{kN}:1,2\text{kP}:2\text{kN}$ como en los casos anteriores⁴²⁻⁴³. Los ligandos acetonitrilo pueden ser desplazados por uno o dos equivalentes de fosfol que actúan como $1\text{kP}:2\text{kN}$ -quelatos (figura 15). Todos estos complejos muestran coordinación en puente del átomo de fósforo y formación de quelatos mediante la coordinación de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos.

Complejos de Au(I) también han sido estudiados por dos razones principales. En primer lugar, a pesar de los numerosos estudios sobre complejos metálicos electroluminiscentes, los OLED basados en complejos luminiscentes de Au(I) tienen poco precedentes en la literatura. Segundo, los complejos de Au(I) tienen una fuerte tendencia a formar interacciones metal-metal. Los complejos de Au(I) pueden así auto-asociarse en el estado sólido conduciendo a agregados luminiscentes.

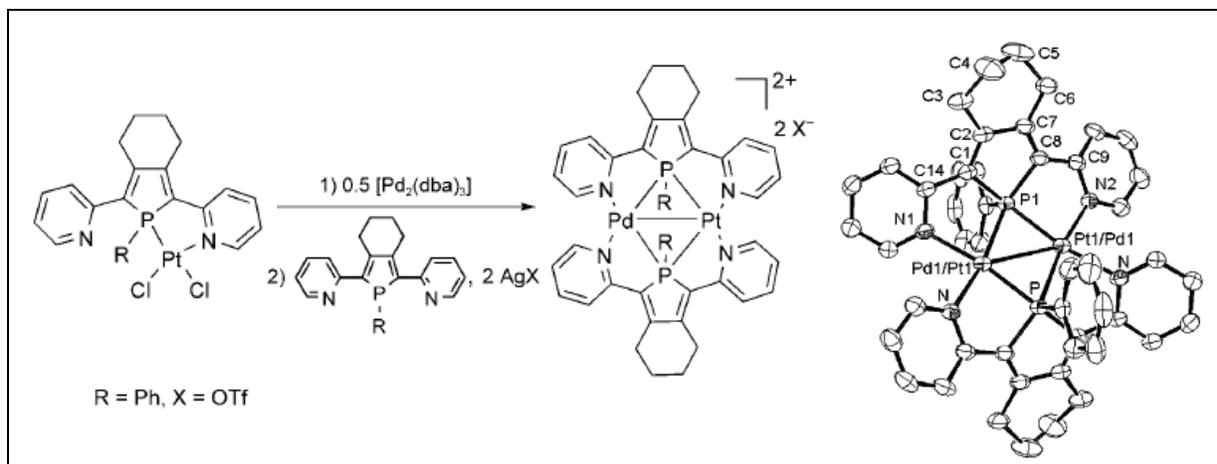


Fig. 14: Síntesis de $[\text{PdPt}(\text{L})_2](\text{OTf})_2$ ($\text{L} = 2,5\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{-1-fenilfosfol}$).

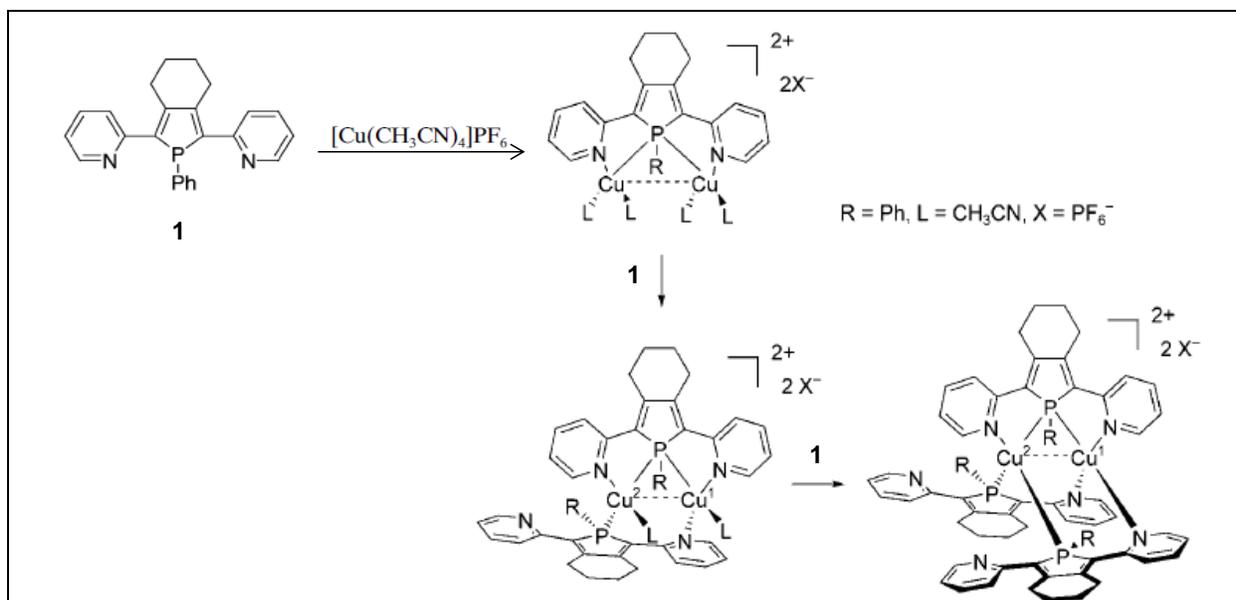


Fig. 15: Reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.

Los luminóforos que pueden formar agregados con una emisión espectral ancha son de gran interés para el desarrollo de diodos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs), un dispositivo prometedor para aplicaciones en iluminación⁴⁴. En base a esto, se estudia la reacción del bis(tionilfosfol) y bis(fenilfosfol) con el complejo $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ dando lugar a los complejos monosustituido $[\text{AuCl}(\text{fosfol})]$ (figura 16)⁴⁵. La coordinación del átomo de fósforo al centro metálico es evidenciada por el desplazamiento a campo bajo de la señal de fósforo en el espectro de ^{31}P RMN ($\delta \approx 26\text{ppm}$). Para ambos complejos, la simplicidad de los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN indican una estructura simétrica y descarta un modo de P,S-coordinación.

La reacción del complejo $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ con el ligando bis(tionilbifosfol) (P-P) conduce a la formación de un

complejo bimetalico donde el ligando está coordinado a través de los átomos de fósforo, uno a cada átomo de oro (figura 17)⁴⁵.

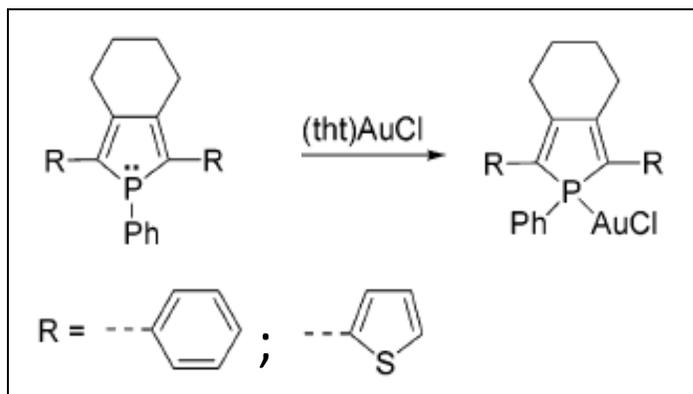


Fig. 16: Reacción de diferentes fosfoles con $[\text{AuCl}(\text{tht})]$.

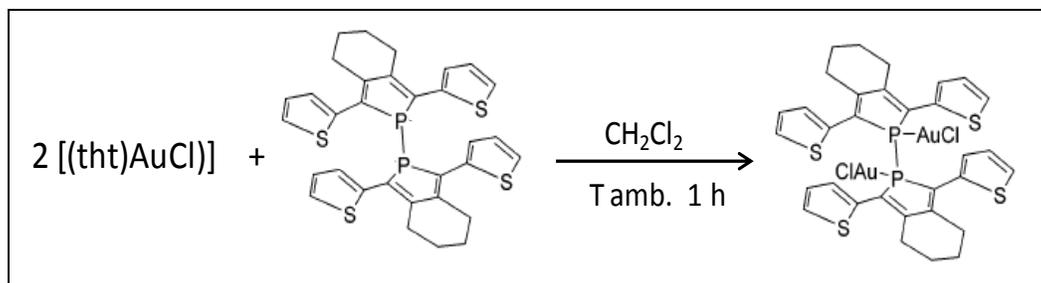


Fig. 17: Reacción de bis(tionilbifosfol) con $[\text{AuCl}(\text{tht})]$.

El desplazamiento a campo bajo de la señal de fósforo en el espectro de ^{31}P -RMN establece claramente la coordinación de los átomos de fósforos a los centros metálicos, y la simplicidad del espectro de ^{13}C RMN indica una estructura simétrica.

Por otro lado, se ha encontrado que el 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol es un ligando heteroditópico versátil capaz de estabilizar dímeros metálicos, cuando este ligando reacciona con AgPF_6 en diclorometano se obtiene un complejo bimetalico con dos unidades de ligando fosfol (figura 18)^{46,47}, en una de ellas se encuentra el átomo de fósforo coordinado en puente a los dos centros metálicos, además se coordinan los átomos de nitrógenos, uno a cada átomo de oro formando dos quelatos; y la otra unidad de ligando está coordinado a través del átomo de fósforo y uno de los átomos de nitrógeno dando lugar a un metalociclo de siete miembros, ambas coordinaciones $\mu\text{-}1\text{kN}:1,2\text{kP}:2\text{kN}$ y $\mu\text{-}1\text{kN}:2\text{kN}$ -quelato son análogas a las encontradas en complejos de paladio, platino y cobre discutidos anteriormente⁴¹⁻⁴³. Este complejo es el primer ejemplo de un dímero de $\text{Ag}(\text{I})$ con un ligando biquelato determinado por un átomo de fósforo en puente.

Fosfoles con estructuras más complejas como el 3-fosfolil-4-aza[4]heliceno y 6-fosfolil-5-aza[4]heliceno reaccionan con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ dando lugar a los complejos quirales del tipo $[\text{Pd}(\text{N},\text{P}\text{-fosfol})_2]^{+2}$ (figura 19), así se

observa al átomo de paladio rodeado de dos ligandos coordinados en forma quelato⁴⁸. Estos complejos con fosfoles modificados con azahelicenos tienen un gran interés debido a sus propiedades quirópticas las cuales pueden ser aprovechadas en catálisis asimétrica o en materiales ópticos no lineales.

Otro ejemplo de fosfoles con estructura bastante compleja son los compuestos fosfaporfirinas; este tipo de ligando experimenta un acoplamiento redox al reaccionar con $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ dando un complejo $\text{Pd}(\text{II})$ -isoflorin, el cual a diferencia del ligando fosfaporfirina no es aromático (figura 20)⁴⁹. El ligando se coordina de modo $\text{P},\text{N}_2,\text{S}$ -porfirina formando cuatro metalociclos de seis miembros.

Por otro lado, al estudiar la reacción de derivados de fosfoles-xanteno con el dímero $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ en presencia de AgOTf , como supresor de cloro, se obtienen complejos mononucleares de paladio donde las dos unidades de fosfol están enlazadas al centro metálico por el átomo de fósforo (figura 21)⁵⁰. Al realizar la reacción sin el supresor de cloro se obtienen los mismos complejos pero clorados; como resultado sorprendente de la cristalización de los complejos clorados se encuentra para uno de ellos la formación de un dímero de paladio conformado por dos fragmentos $[(\text{Xant}\text{-fosfol})\text{Pd}^0]$ (figura 22).

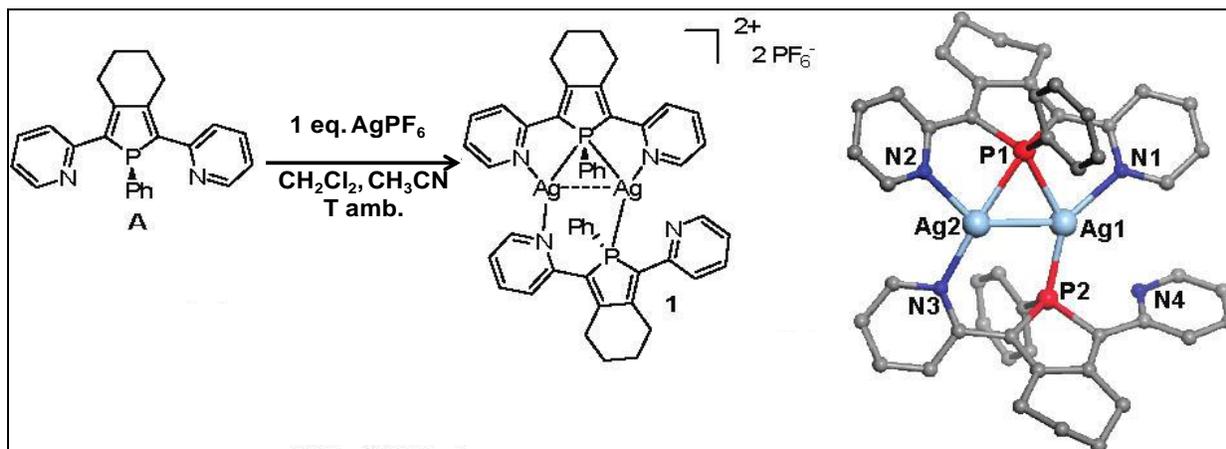


Fig. 18: Reacción de 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol con AgPF_6 .

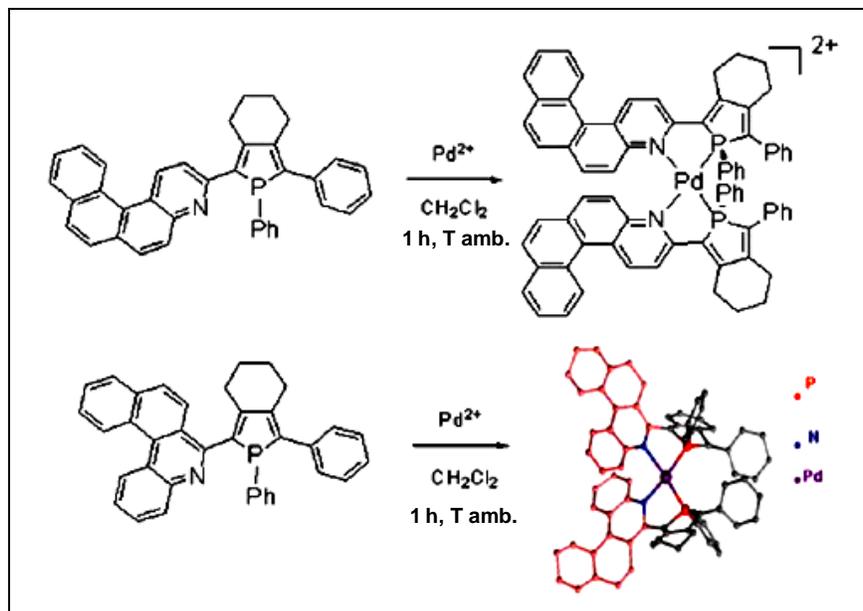


Fig. 19: Reacción de fosfolesazahelicenos con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$.

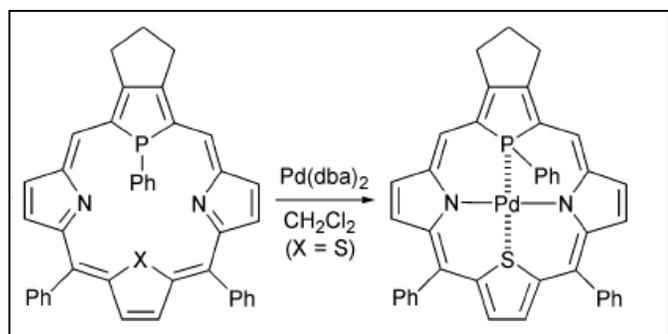


Fig. 20: Reacción de fosfaporfirina con $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$.

Cada ligando se comporta como dador de seis electrones, cuatro electrones son donados por los dos átomos de fósforo a un mismo átomo de paladio, y los dos electrones restantes son donados a un segundo átomo de paladio por un doble enlace de uno de los ligandos fosfoles. De esta manera cada fragmento ésta coordinado de forma k^1 , $k^1:\eta^2$, y cada átomo de paladio adopta una geometría planar-trigonal.

Carbonilos y haluros metálicos

Las coordinaciones de los fosfoles encontradas comúnmente en carbonilos y haluros metálicos son mediante el átomo de fósforo. Al burbujear monóxido de carbono a una solución caliente de $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ en presencia de dimetilfenilfosfol o metilfenilfosfol se obtiene $[\text{Rh}_2(\text{CO})\text{Cl}_4\text{L}_5]$. Al incrementar el tiempo de reacción se produce una completa decarbonilación para dar $[\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{L}_5]$, demostrando que estos ligandos desplazan el monóxido de carbono del rodio²⁶⁻²⁸. Ambos complejos presentan valencias para el rodio de I y III (figura 23).

Los fosfoles DMPP, PP y MPP reaccionan con $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bajo monóxido de carbono para dar complejos convencionales $[\text{Rh}(\text{CO})\text{ClL}_2]$, los mismos obtenidos con una diversidad de trialquilfosfinas (R_3P ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$),²⁴ lo que indica que los fosfoles PP, MPP y DMPP tienen una capacidad dadora similar a las trialquilfosfinas.

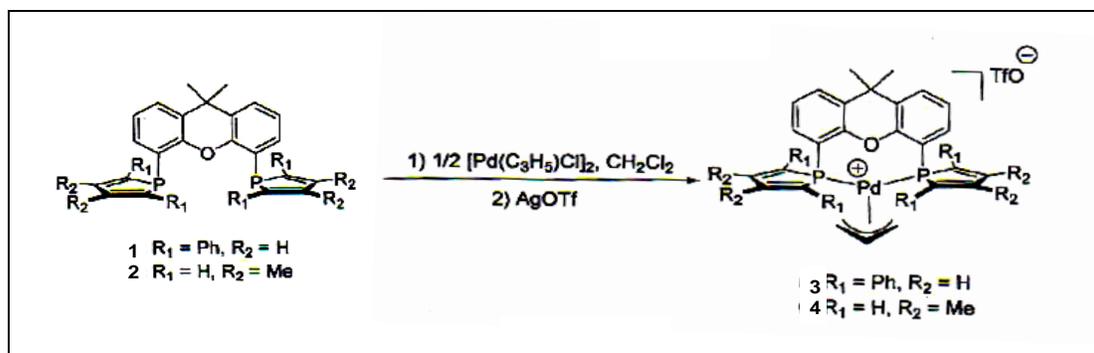


Fig. 21: Reacción de xant-fosfol con $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$.

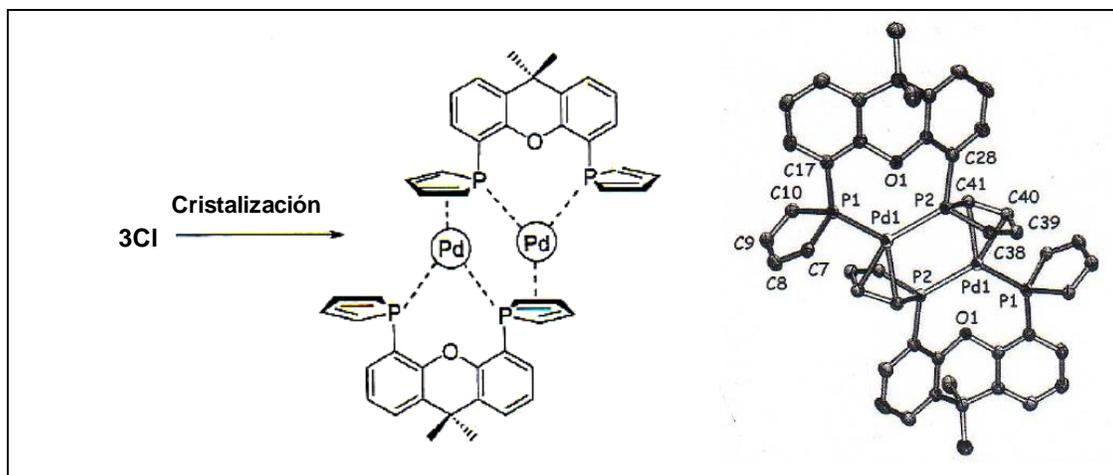


Fig. 22: Estructura molecular de $[(\text{Xant-fosfol})\text{Pd}^0]_2$.

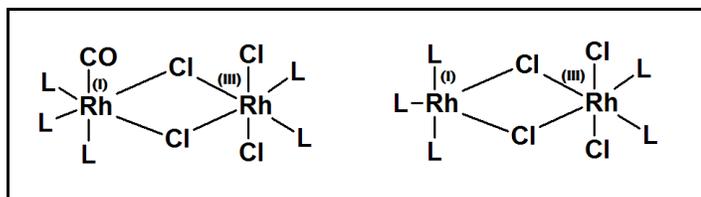


Fig. 23: Estructuras de los complejos $[\text{Rh}_2(\text{CO})\text{Cl}_4\text{L}_5]$ y $[\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{L}_5]$.

Esto queda evidenciado al comparar las frecuencias de vibración del grupo carbonilo (ν_{CO}) en todos los complejos $[\text{Rh}(\text{CO})\text{ClL}_2]$ (L = fosfol, fosfina).

La reacción de $[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ con DMPP bajo monóxido de carbono conduce al complejo $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, con isomería *cis* y *trans* (figura 24)⁵¹, diferente al obtenido con $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, lo que indica que el centro metálico influye en la obtención de complejos con fosfoles. El isómero *trans* se forma predominantemente en etanol a temperatura ambiente y experimenta isomerización en reflujo de 2-metoxietano dando lugar al isómero *cis*, termodinámicamente estable.

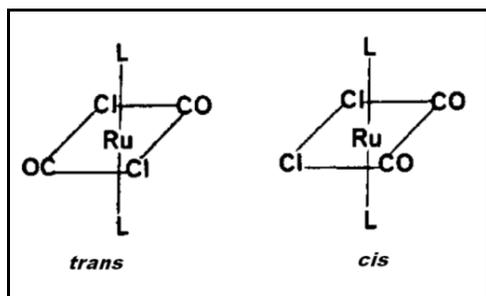


Fig. 24: Isómero *cis* y *trans* del complejo $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$.

Otro de los compuestos formados en esta reacción es el complejo $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2\text{L}_3]$, el cual puede presentar tres isómeros (figura 25). Sin embargo, el espectro de infrarrojo muestra una banda de estiramiento ν_{CO} (2000

cm^{-1}) y dos bandas ν_{RuCl} (325, 375 cm^{-1}) cuyos valores altos de energía sugieren que el complejo corresponde a la estructura B; los datos de ^{31}P -RMN [δ 26,7(d), 20,2(t)] concuerdan con dicha estructura, descartando así los isómeros A y C. La estructura de difracción de rayos X de B (figura 26) muestra un octaedro perfecto sin ninguna distorsión, donde la distancia de enlace Ru-P para los dos átomos de fósforo *trans* (2,365 y 2,356 Å) son más cortas de las encontradas para el complejo análogo $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{trans}-(\text{Bz}_3\text{P})_2]$ ($\text{Ru-P} = 2,398 \text{ \AA}$)⁵².

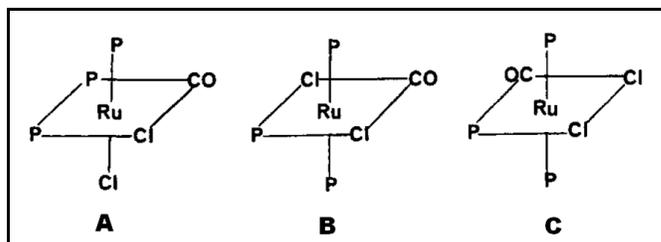


Fig. 25: Posibles estructuras del complejo $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{DMPP})_3]$.

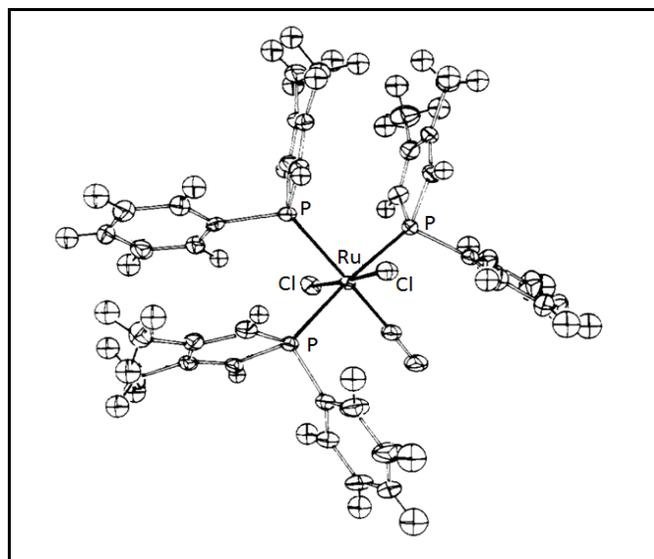


Fig. 26: Estructura molecular del complejo $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{DMPP})_3]$.

Los fosfoles del tipo fosfaporfirina, mencionados en la sección anterior, también han sido estudiados con complejos que contienen ligandos tanto halogenados como CO; por ejemplo, el $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ reacciona con diferentes ligandos porfirínicos conduciendo a la formación de complejos del tipo P-N-porfirínico (figura 27)⁵³. A diferencia del P,N₂S-porfirico obtenido con paladio,⁴⁹ su estructura revela la existencia de coordinación sólo por el átomo de fósforo y por uno de los átomos de nitrógeno dando lugar a un metalociclo de seis miembros. El átomo de rodio adopta una geometría planar-cuadrada soportada por el fósforo, nitrógeno, cloro y carbonilo, además se observa que el cloro y el grupo carbonilo ocupan posiciones *trans* a los átomos de fósforo y nitrógeno respectivamente.

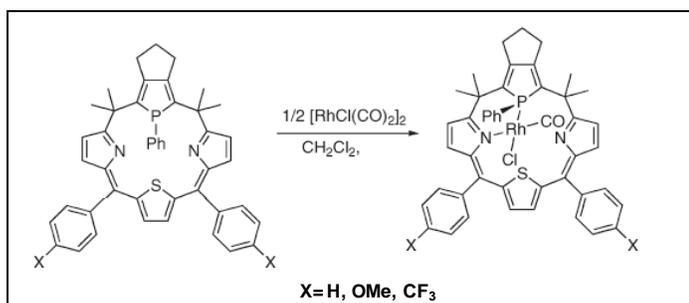


Fig. 27: Reacción de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ con diferentes fosfaporfirinas.

Otra investigación novedosa, es el estudio de las propiedades quirópticas en complejos de renio con fosfoles π -conjugados, tales como k^1 -mononuclear $[\text{ReCl}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{L} = 2$ -(2-tionil)-1,5-difenilfosfol) y P,N-quelatos $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = 2$ -(2-piridil)-1,5-difenilfosfol o 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol), los cuales se obtienen a partir de la reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con el respectivo fosfol (figura 28)⁵⁴. El complejo k^1 -mononuclear consiste de una mezcla de enantiómeros R_P/S_P ; mientras que los P,N-quelatos existen como cuatro estereoisómeros configuracionalmente estables. Estos compuestos exhiben sorprendentes propiedades quirópticas.

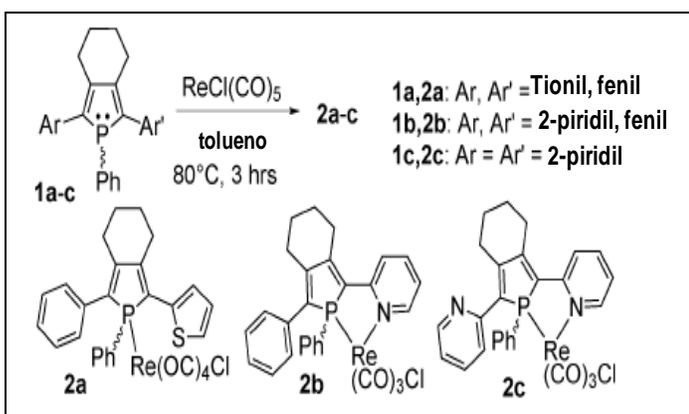


Fig. 28: Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con diferentes fosfoles π -conjugados.

Carbonilos metálicos

Muchos fragmentos carbonílicos mononucleares se enlazan a fosfoles por el par de electrones libres del átomo de fósforo. El 1,2,5-trifenilfosfol (TPP) por ejemplo, reacciona con $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) en un tubo sellado a alta temperatura para producir el compuesto monosustituido $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TPP}$) (figura 29)⁵⁵. Esta reacción también se lleva a cabo con los mononucleares $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ o $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{piperidina})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) dando el mismo tipo de compuesto.⁵⁶ Las frecuencias de vibración CO para estos compuestos son análogas a los complejos con fosfinas Me_2PPh ⁵⁷, lo que indica que las longitudes de enlace ligando-metal son similares.

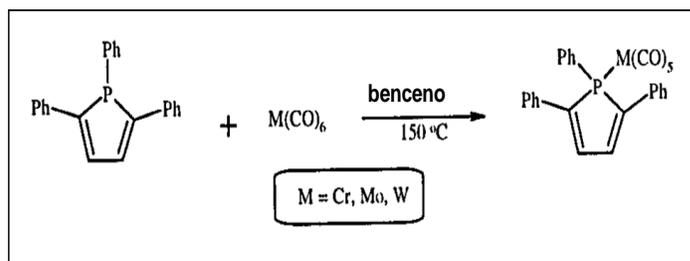


Fig. 29: Reacción del TPP con diferentes mononucleares carbonílicos.

El 3,4-dimetil-1-fenilfosfol (DMPP) también fue estudiado con los mononucleares $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) a temperatura ambiente bajo irradiación UV, obteniéndose dos tipos de complejos (figura 30)⁵⁶. El primero es el clásico $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) encontrado con el TPP, el cual no presenta ningún interés particular. El segundo complejo corresponde a $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), su espectro de ^1H y ^{31}P -RMN muestra que el fosfol dimeriza mediante una reacción de Diels-Alder, actuando como ligando quelato y presentando de esta forma una estructura inusual que fue caracterizada por difracción de rayos X, cuando $\text{M} = \text{Mo}$ (figura 31). El centro metálico está rodeado por cuatro grupos carbonilos y por los dos átomos de fósforo del ligando, ubicándose en posición *cis*. El ligando está coordinado de forma bidentada formando un metalociclo de cinco miembros. Las distancias de enlace Mo-P (2.480, 2.470 Å) y Mo-CO (1.998, 2.020, 1.974, 2.045 Å) y los ángulos P1-Mo-P2 (74,11°), P1-Mo-C27 (170,2°), P2-Mo-C25 (166,9°) y C26-Mo-C28 (172,8°) indican una distorsión en el octaedro.

La primera etapa de esta reacción incluye la formación de un complejo *cis* $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$, donde la dimerización toma lugar debido a lo cerca que se encuentran los dos fosfoles y a la deslocalización cíclica de los anillos heterocíclicos. El complejo *cis* $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ha sido aislado para el caso de $\text{M} = \text{Cr}$ (figura 32), donde la dimerización es más difícil, probablemente debido a que el átomo de cromo es muy

pequeño como para que el difosfol se coordine en forma bidentada. La segunda etapa es la dimerización intramolecular promovida por la irradiación UV, esta etapa se lleva a cabo mediante una reacción de Diels-Alders

[2+2] seguida de un reorganización térmica [4+2]. El esquema del mecanismo propuesto para la formación del complejo bidentado se muestra en la figura 33.

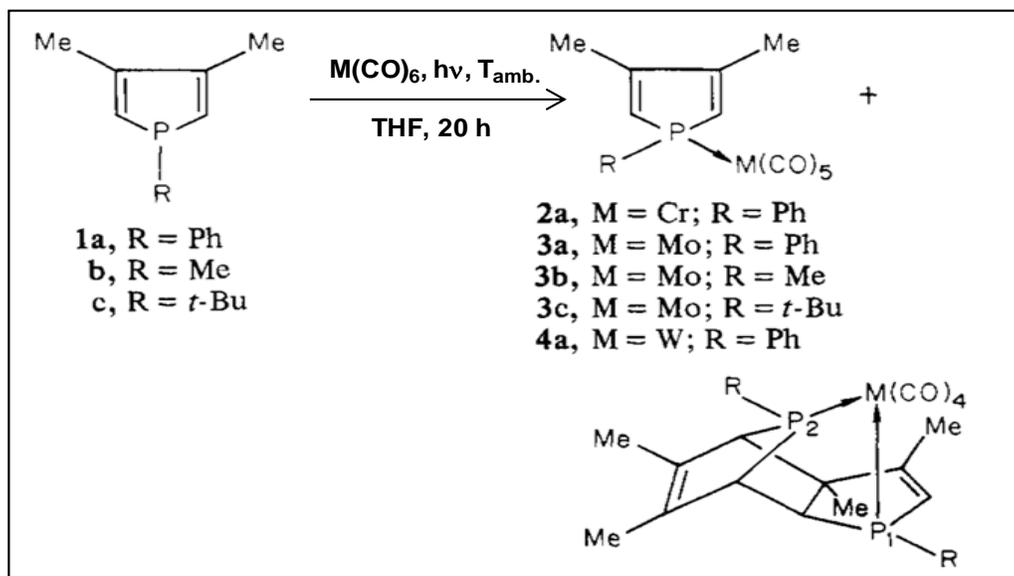


Fig. 30: Reacción de 3,4-dimetil-1-fenilfosfol con mononucleares carbonílicos.

Complejos que contienen fosfoles como ligandos donadores de cuatro electrones no son muy comunes, y son muy inestables debido a la alta reactividad del par de electrones libres del átomo de fósforo. Con la finalidad de obtenerlos es necesario “desactivar” el átomo de fósforo empleando sustituyentes electroattractores, previniendo la coordinación a través del par libre por impedimento estérico. Cookson y colaboradores⁵⁵ obtuvieron el TPP enlazado ($\eta^2:\eta^2$) a un fragmento $[\text{Fe(CO)}_3]$ mediante la reacción del fosfol con el mononuclear $[\text{Fe(CO)}_5]$ en un tubo sellado a 140°C (figura 34). Otro complejo obtenido con esta coordinación se obtiene con pentafenilfosfol⁵⁷.

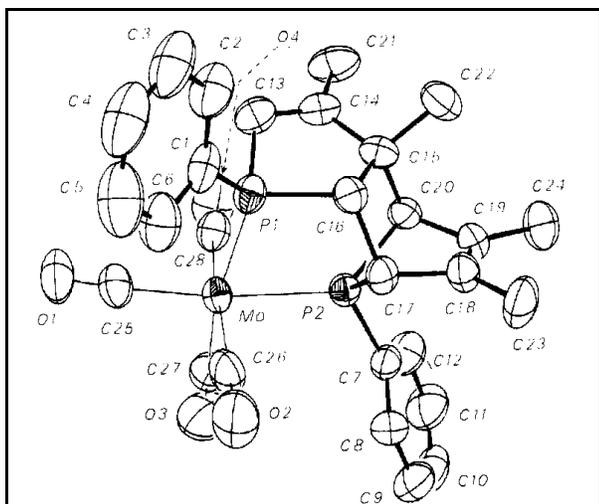


Figura 31.- Estructura de rayos X del complejo $[\text{Mo(CO)}_4(\text{DMPP})_2]$.

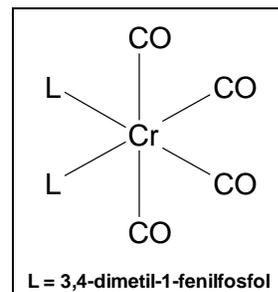


Fig. 32: Estructura del complejo $[\text{Cr(CO)}_4(\text{DMPP})_2]$.

Los ligandos fosfoles con sustituyentes π -conjugados también han sido estudiados con complejos mononucleares carbonílicos; por ejemplo, el complejo $[\text{W(CO)}_5\text{L}]$ (L = fosfol) se obtiene a partir de la reacción del complejo $[\text{W(CO)}_5(\text{THF})]$ con fosfoles π -conjugados tales como 2,5-bis(2-tienil)-1-fenilfosfol, 2,5-bis(2-piridil)-1-fenilfosfol o 2,5-bis(5-(2-tienil)piridil)-1-fenilfosfol^{13,58}. La estructura cristalina (figura 33) del complejo $[\text{W(CO)}_5\text{L}]$ (L = 2,5-bis(2-tienil)-1-fenilfosfol) muestra los dos sustituyentes tienilos con una disposición *anti* con respecto al anillo fosfol central. La coordinación del par de electrones libres del átomo de fósforo al fragmento W(CO)_5 no tiene una gran influencia sobre los ángulos C–P–C, tal que el átomo de fósforo está fuertemente piramidalizado, como lo indica la suma de los ángulos C–P–C ($299,4^\circ$). Para el caso del complejo $[\text{W(CO)}_5\text{L}]$ (L = 2,5-bis(5-(2-tienil)piridil)-1-fenilfosfol) su estructura cristalina (figura 36) exhibe a los anillos piridínicos *syn* con respecto al anillo fosforado, mientras que con los anillos tienílicos uno *anti* y el otro *syn*.

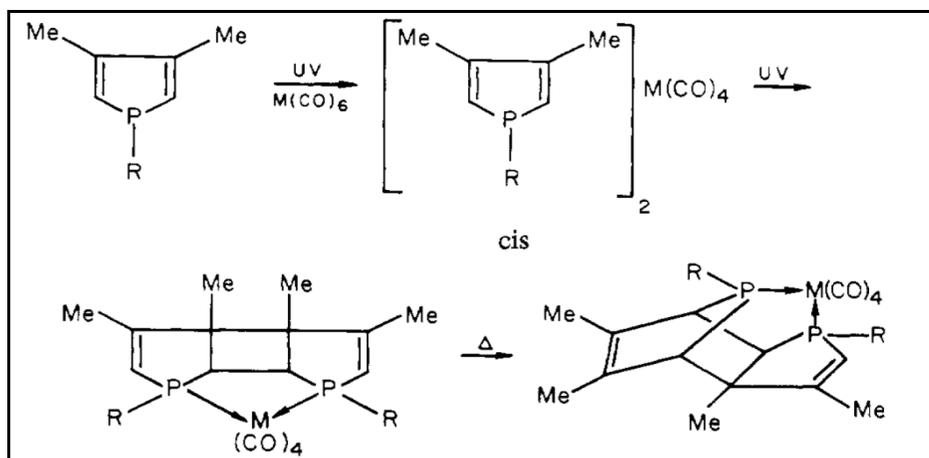


Fig. 33: Mecanismo propuesto de la dimerización Diels-Alder.

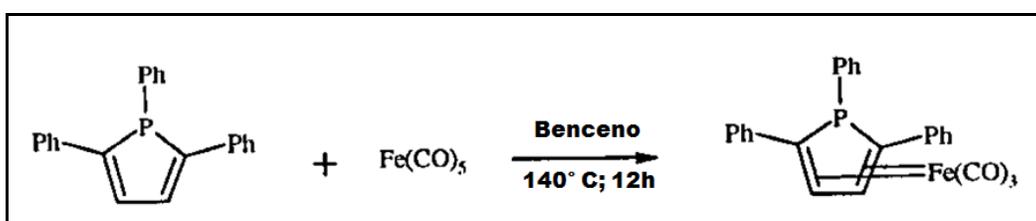


Fig. 34: Obtención del complejo $[(\eta^4\text{-TPP})\text{Fe}(\text{CO})_3]$.

Las distancias de enlace C-C del anillo fosforado son relativamente cortas [1,444(12); 1,476(12); 1,466(13)Å], mientras que la distancia de enlace P-C endocíclico [1,817(4); 1,822(9)Å] se aproxima a la distancia de enlace sencillo P-C (1,84Å); estas distancias indican un camino de deslocalización extendida que involucra al sistema diénico del anillo fosfol y las dos unidades de 5-(2-tienil)piridil.

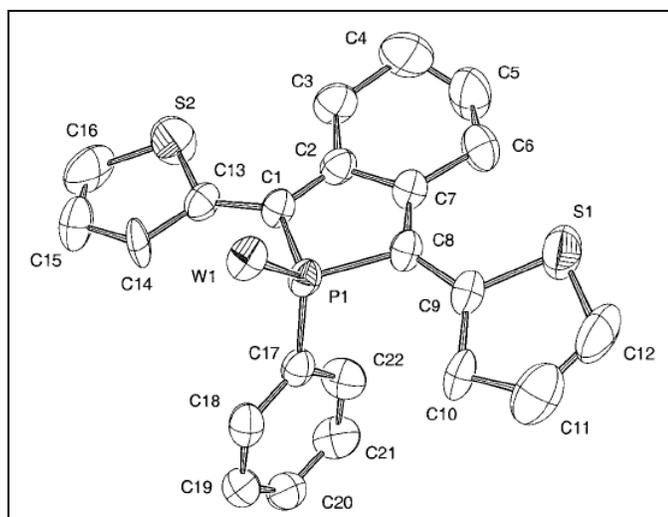


Fig. 35: Estructura molecular de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{L})]$ ($\text{L} = 2,5\text{-bis}(5\text{-(2-tienil)piridil})\text{-1-fenilfosfol}$). (En el dibujo ORTEP se han omitido los ligandos CO).

El estudio de los derivados bifosfoles (C-C) incluyen las reacciones con mononucleares carbonílicos; por ejemplo,

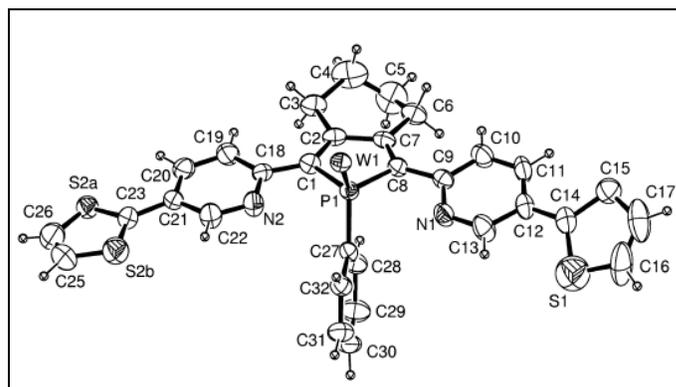


Fig. 36: Estructura molecular de $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{L} = 2,5\text{-bis}(5\text{-(2-tienil)piridil})\text{-1-fenilfosfol}$). (En el dibujo ORTEP se han omitido los ligandos CO).

el 3,4-dimetil-1-fenil-2-bifosfol reacciona con $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ dando lugar a un complejo dinuclear el cual presenta al ligando bifosfol coordinado en puente a través de los átomos de fósforo ($\mu\text{-}k^1:k^1$) formando un bimetalociclo de cinco miembros (figura 37)⁵⁹.

Agregados metálicos

El primer complejo en el cual el anillo fosfol actúa como un dador de seis electrones a través del par de electrones libres del átomo de fósforo y el sistema diénico es descubierto por Bray y colaboradores⁶⁰. Así, la reacción del pentafenilfosfol con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ bajo reflujo de isooctano, condujo al derivado dinuclear $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PPP})]$ con un 36% de rendimiento (figura 38).

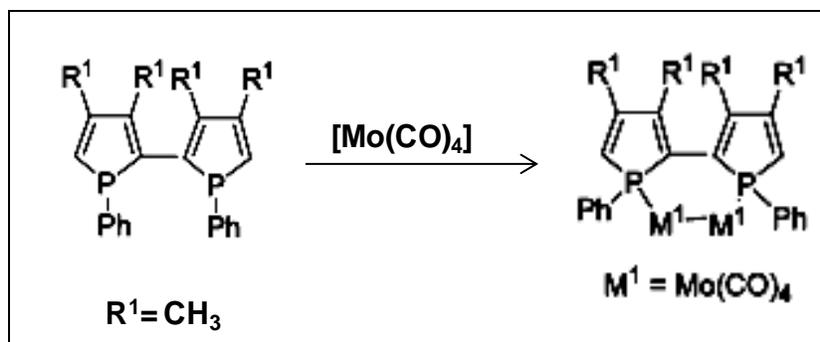


Fig. 37: Reacción de 3,4-dimetil-1-fenil-2-bifosfol con $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$.

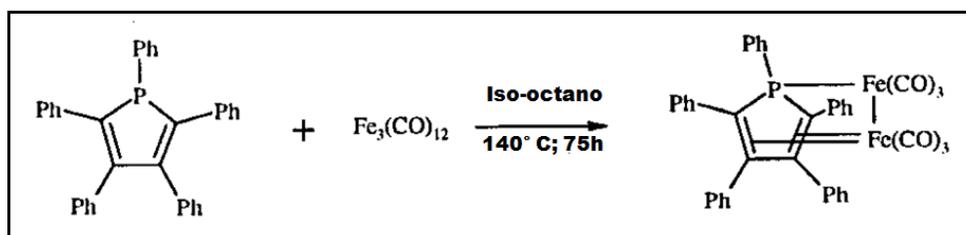


Fig. 38: Reacción del PPP con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

El $k^1:\eta^4$ -complejo se caracteriza por análisis elemental y espectroscopía IR, revelando un compuesto hexacarbonílico.

Mezclando 3,4-dimetil-1-fenilfosfol y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en reflujo en tolueno se obtiene el complejo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{DMPP})]^{61}$, el cual a diferencia del anterior no contiene un enlace metal-metal (figura 39). Adicionalmente, los compuestos $k^1:\eta^2:\eta^2$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}]$, sin enlace M-M, dan un derivado tipo sandwich cuando se calientan a 150°C con exceso de fosfol (figura 40)⁶². La estructura cristalina del complejo tipo sandwich (figura 41) está compuesta por dos unidades $\text{LFe}(\text{CO})_2$ que

forman un complejo dimérico, el cual posee un centro de inversión. Esta estructura posee dos características muy importantes, una es que la distancia entre los centros metálicos es muy larga ($3,933\text{\AA}$), lo cual impide alguna interacción entre los dos átomos de hierro. La segunda característica es la corta distancia $\text{P}\cdots\text{Fe}$ ($2,757\text{\AA}$) comparada con la distancia del verdadero enlace P-Fe ($2,202\text{\AA}$), lo que puede permitir interacciones directas entre éstos dos átomos.

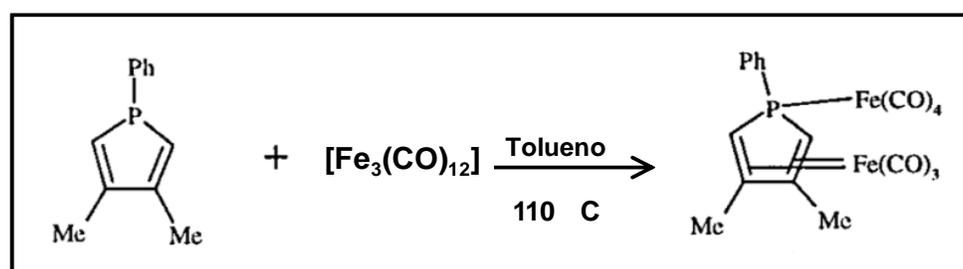


Fig. 39: Obtención del complejo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{DMPP})]$ sin enlace M-M.

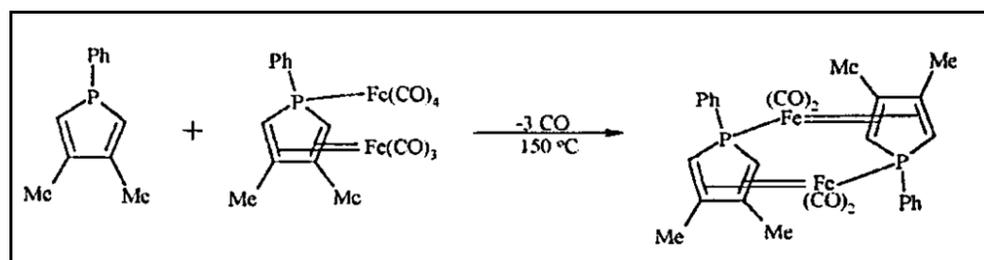


Fig. 41: Obtención del complejo tipo sandwich $[\text{LFe}(\text{CO})_2]_2$.

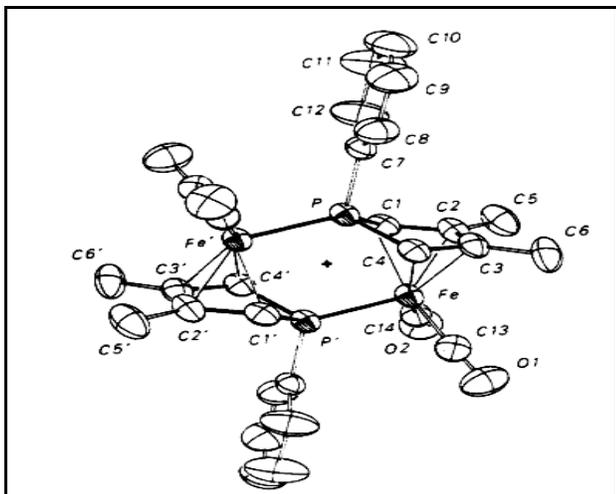


Fig. 41: Estructura rayos X del complejo [(DMPP)Fe(CO)₂]₂.

Los productos principales obtenidos con carbonilos dinucleares son $k^1\text{-}\eta^4$ -complejos análogos al reportado por Bray⁶⁰. Así, la reacción de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con diferentes fosfoles (1-fenilfosfol, 3,4-dimetil-1-fenilfosfol, 3-metil-1-fenilfosfol, entre otros)⁶³⁻⁶⁴ conduce a $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7\text{L}]$ (L = fosfoles). Para el complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7\text{L}]$ (L = 3,4-dimetil-1-t-butilfosfol) se obtuvo la estructura cristalina (figura 42), la cual muestra al ligando fosfol coordinado $\mu\text{-}k^1:\eta^4$ a través del átomo de fósforo y del sistema diénico a los centros metálicos aportando un total de seis electrones.

La interacción de diferentes fosfoles con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ bajo calentamiento y en presencia de irradiación UV fue reportada⁶³, encontrándose la formación de tres complejos: los dos primeros son compuestos $\sigma(k^1)$ $[\text{L}_x\text{Mn}(\text{CO})_{10-x}]$ (L = fosfol; X = 1,2) y $\sigma, \pi(\mu\text{-}k^1:\eta^4)$ $[\text{LMn}_2(\text{CO})_7]$, discutidos anteriormente, y el tercer compuesto que se obtiene es el mononuclear $[\text{LMn}(\text{CO})_3]$ (figura 43), donde ocurre la ruptura del enlace P-C exocíclico permitiendo que el anillo fosfol se coordine η^5 al centro metálico.

La reacción del benzofosfol con el dinuclear $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, al igual que en los casos anteriores, conduce a la formación del complejo σ monosustituido $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}]$ y al mononuclear $[\text{LMn}(\text{CO})_3]$ (figura 44)⁶⁵. La estructura cristalina de $[\text{LMn}(\text{CO})_3]$ (figura 45) revela la ruptura del enlace metal-metal, dando lugar al mononuclear; así el anillo fosforado se encuentra coordinado η^5 al átomo de

Mn, pudiéndose definir el compuesto como un obteniendo un benzofosfacimantreno.

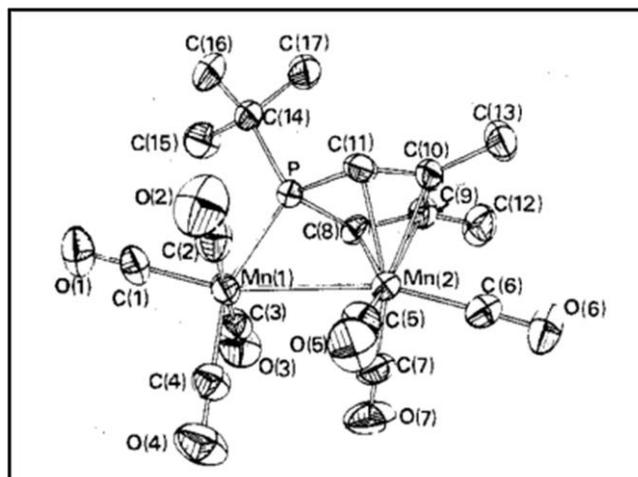


Fig. 42: Estructura de rayos X del complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7\text{L}]$ (L = 1-t-butil-3,4-dimetilfosfol).

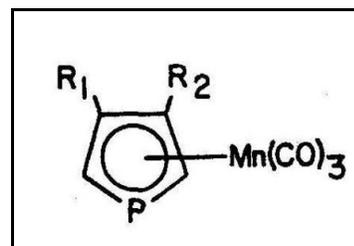


Fig. 43: Complejo $\eta^5\text{-LMo}(\text{CO})_3$, L = 3,4-dimetilfosfolil; 3-metilfosfolil.

Para el caso de agregados metálicos del grupo 8 se obtienen complejos simples mono o disustituidos, donde el fosfol se encuentra coordinado k^1 por el par de electrones libre del átomo de fósforo. Estos al ser tratados térmica o fotoquímicamente experimentan decarbonilaciones, rupturas de enlaces metal-metal y activaciones P-C. De esta manera, la reacción del 1-fenilfosfol (PP) con $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]$ (y = 1,2) forma los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12-y}(\text{PP})_y]$ (y = 1,2)⁶⁶. El tratamiento térmico de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PP})]$ conduce, por activación del enlace P-C, a los agregados metálicos $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P},\eta^1:\eta^1:\eta^3\text{-PhPC}_4\text{H}_4)]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-P},\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-PhPC}_4\text{H}_4)]$ (figura 46).

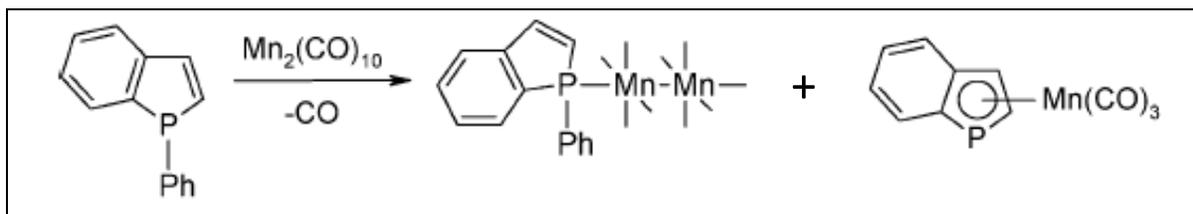


Fig. 44: Reacción del benzofenilfosfolil con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

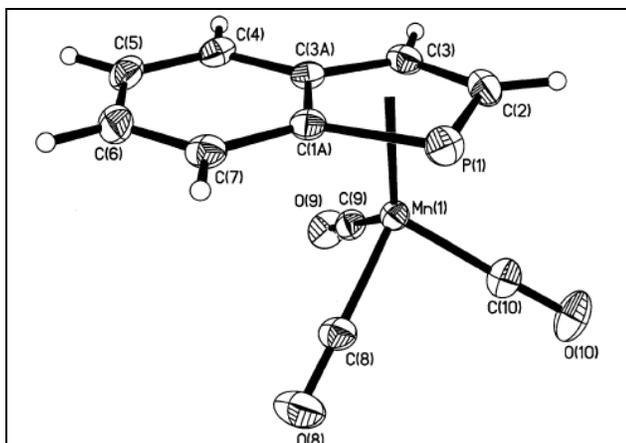


Fig. 45: Estructura cristalina de $[M(CO)_3L]$ ($L =$ benzofenilfosfoli).

El espectro de 1H RMN indica que el complejo $[Os_3(CO)_9(\mu-P, \eta^1: \eta^1: \eta^3-PhPC_4H_4)]$ no contiene un ligando hidruro y que la cadena de cuatro carbonos está intacta pero enlazada sólo por un extremo al átomo de fósforo. La estructura molecular (figura 47) muestra que el ligando se encuentra coordinado a los tres centros metálicos actuando como un dador de 8 electrones, que lo hace un compuesto de 50 electrones con solo dos enlaces Os–Os. La coordinación puede ser considerada como un μ -fosforo (dador de tres electrones) y un alquilideno (dador de dos electrones) en puente sobre Os1–Os2, y un grupo η^3 -alilo (dador de tres electrones) enlazado al Os3.

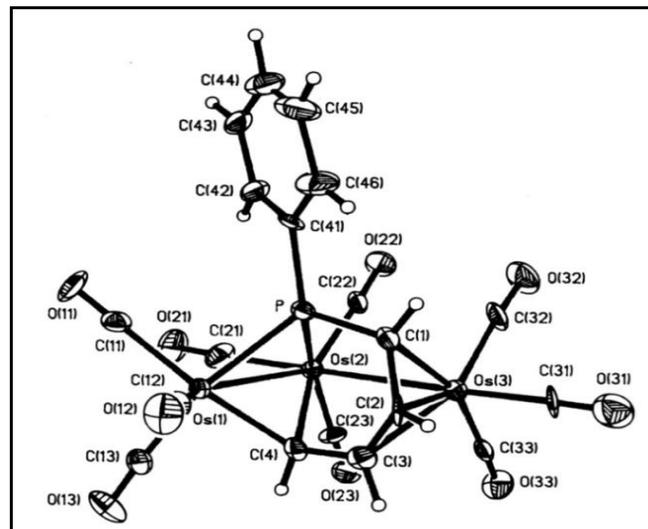


Fig. 47: Estructura molecular del complejo $[Os_3(CO)_9(\mu-P, \eta^1: \eta^1: \eta^3-PhPC_4H_4)]$.

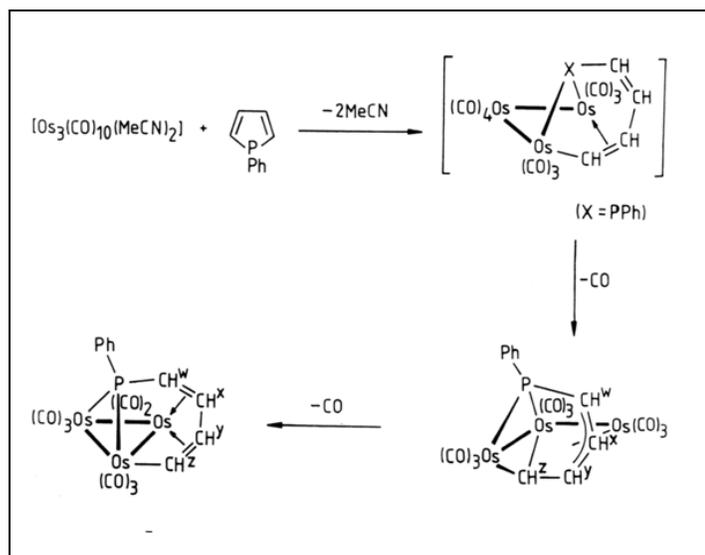


Fig. 46: Mecanismos propuesto para la formación de $[Os_3(CO)_9(PhPC_4H_4)]$ y $[Os_3(CO)_8(PhPC_4H_4)]$.

La decarbonilación del compuesto $[Os_3(CO)_9(\mu-P, \eta^1: \eta^1: \eta^3-PhPC_4H_4)]$ provoca la formación de un nuevo enlace Os–Os, y un rearrreglo en el modo de coordinación del ligando para formar el compuesto $[Os_3(CO)_8(\mu-P, \eta^1: \eta^2: \eta^2-PhPC_4H_4)]$. El espectro de 1H RMN indica la presencia del ligando

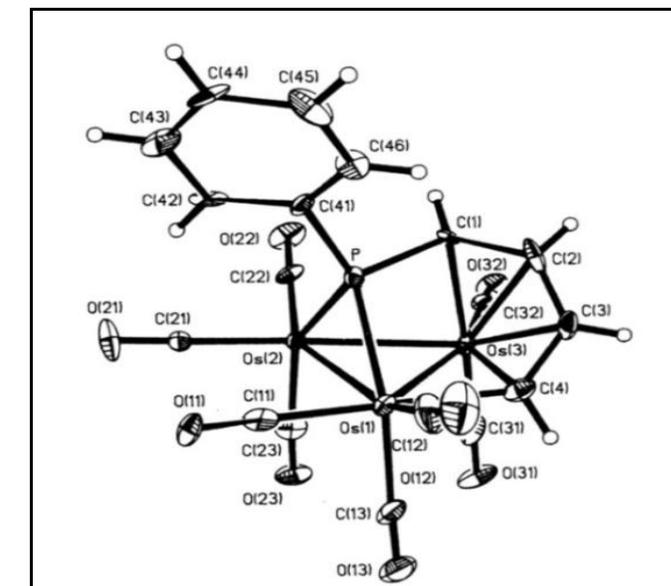


Fig. 48: Estructura molecular del complejo $[Os_3(CO)_8(\mu-P, \eta^1: \eta^2: \eta^2-PhPC_4H_4)]$.

La reacción de $[Os_3(CO)_{12-y}(CH_3CN)_y]$ ($y=1,2$) con el ligando 3,4-dimetil-1-fenilfosfol (DMPP), también conduce a complejos donde los fosfores están coordinados mediante el átomo de fósforo $[Os_3(CO)_{12-y}(PhPC_4H_2Me_2)_y]$ ⁶⁷. El tratamiento térmico de $[Os_3(CO)_{11}(DMPP)]$ da los productos de decarbonilación $[Os_3(CO)_9(\mu-P, \eta^1: \eta^1-PhPC_4H_2Me_2)]$,

$[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_9]$, y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1:\eta^3\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$, observándose además una conversión reversible entre $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1:\eta^3\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ por efecto de la luz (figura 49).

La estructura molecular del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ (figura 50) muestra al anillo fosfol abierto debido a la ruptura del enlace P-C, comportándose así como

donador de seis electrones. El compuesto posee tres enlaces Os-Os a diferencia del compuesto obtenido con el fenilfosfol; el ligando se coordina por el átomo de fósforo como μ -fosfido a Os1-Os2, como μ -alquilideno a Os2-Os3 y vía σ por el átomo C1 formando el enlace Os3-C1. Se puede esperar que la sustitución del metilo desestabilice la interacción η^3 -alilo con respecto al σ -alilo.

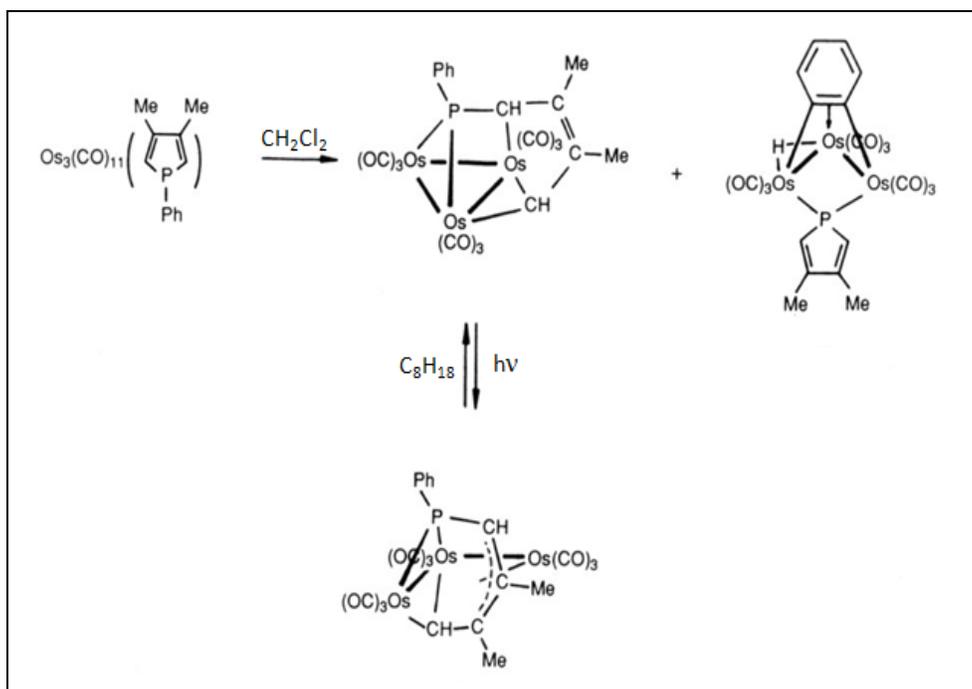


Fig. 49: Tratamiento térmico del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{DMPP})]$.

La reacción fotoquímica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ provoca la ruptura del enlace Os-Os y a una reorganización en el modo de coordinación del ligando para generar el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1:\eta^3\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$, cuyos espectros de IR y ^1H RMN son similares al compuesto al $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1:\eta^3\text{-PhPC}_4\text{H}_4)]$ de estructura conocida (figura 47).

El tratamiento térmico de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{DMPP})]$ genera activaciones C-H y P-C, dando lugar al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_9]$. La estructura cristalina (figura 51) revela la presencia de un grupo μ -fosfolil producto de la ruptura del enlace P-C exocíclico. El grupo fenilo se coordina a los tres átomos metálicos, a través de un doble enlace y por dos enlaces σ Os-C, siendo el modo de coordinación similar a moléculas relacionadas⁶⁸.

Recientemente se ha reportado la reacción del 3,4-dimetil-1-fenilfosfol con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ⁶⁹, la cual conduce a los complejos mono, di y trisustituidos en buenos rendimientos, además se obtienen en menor cantidad dos

nuevas especies: $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}k^1:\eta^2:\eta^2\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}k^1:\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (figura 52).

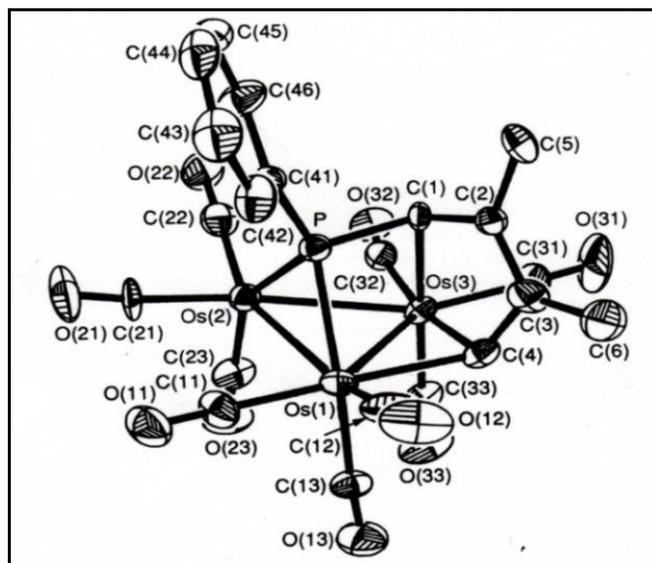


Fig. 50: Estructura molecular del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-P}, \eta^1:\eta^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$.

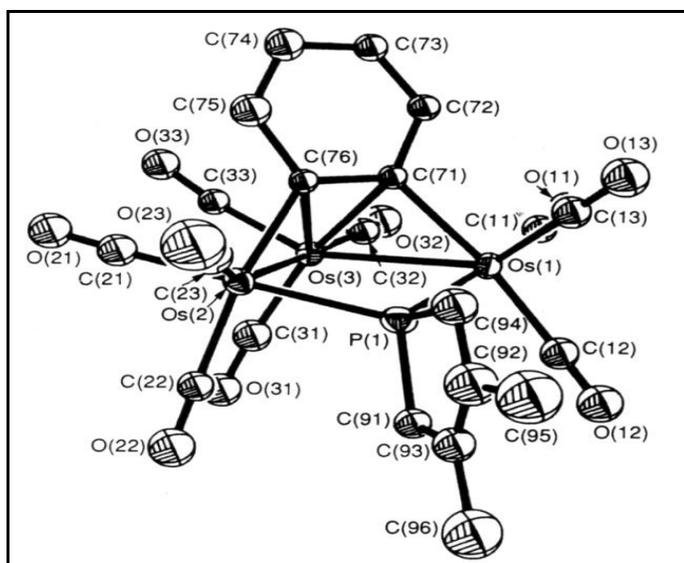


Fig. 51: Estructura molecular de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_9]$.

El compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}k^1:\eta^2:\eta^2\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ presenta un espectro de infrarrojo similar a $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)]$ y sus espectros de ^{31}P , ^1H y ^{13}C RMN concuerdan con el tipo de coordinación $\mu^3\text{-}k^1:\eta^2:\eta^2$ ya que las señales presentan desplazamientos significativos a campo alto característico de esta coordinación, de esta forma el ligando se comporta como dador de seis electrones, dos electrones por cada coordinación.

La termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(k^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$ en ciclohexano conduce en muy buenos rendimientos el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}k^1:\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)]$. Su

estructura cristalina (figura 53) revela al trinuclear de rutenio abierto con dos enlaces metal-metal y una unidad de $k^1:\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ en puente a dos centros metálicos, obtenido con la doble decarbonilación de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(k^1\text{-PhPC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)]$, la ruptura del enlace metal-metal y la inserción de una unidad $\text{Ru}(\text{CO})_3$ dentro del enlace P-Ph; donde $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ está coordinado como un fosfilo a dos átomos metálicos, actuando como dador de siete electrones, cinco electrones por la coordinación η^5 del anillo y dos electrones por la coordinación del par de electrones libres del átomo de fósforo; por su parte el grupo fenilo aporta un electrón a la estructura obteniendo un cluster con un total de 50 electrones.

Para el caso de la reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 3,4-dimetil-1-fenilfosfol se obtuvo un único compuesto caracterizado como $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-}k^1:\eta^1:\eta^2\text{-PhPC}_4\text{H}_3\text{Me}_2)]$ (figura 54)⁶⁹, donde el ligando fosfol se encuentra parcialmente hidrogenado sobre el plano del esqueleto metálico, comportándose como un dador de cinco electrones. El espectro de ^1H -RMN muestra una nueva señal de protón indicando la hidrogenación del anillo fosforado, además revela la coordinación del doble enlace y del carbono α al átomo de fósforo ya que las señales de los protones asociados a estos carbonos se encuentran desplazadas a campo alto con respecto al ligando libre; y muestra la señal característica de un hidruro en puente (δ -17,94).

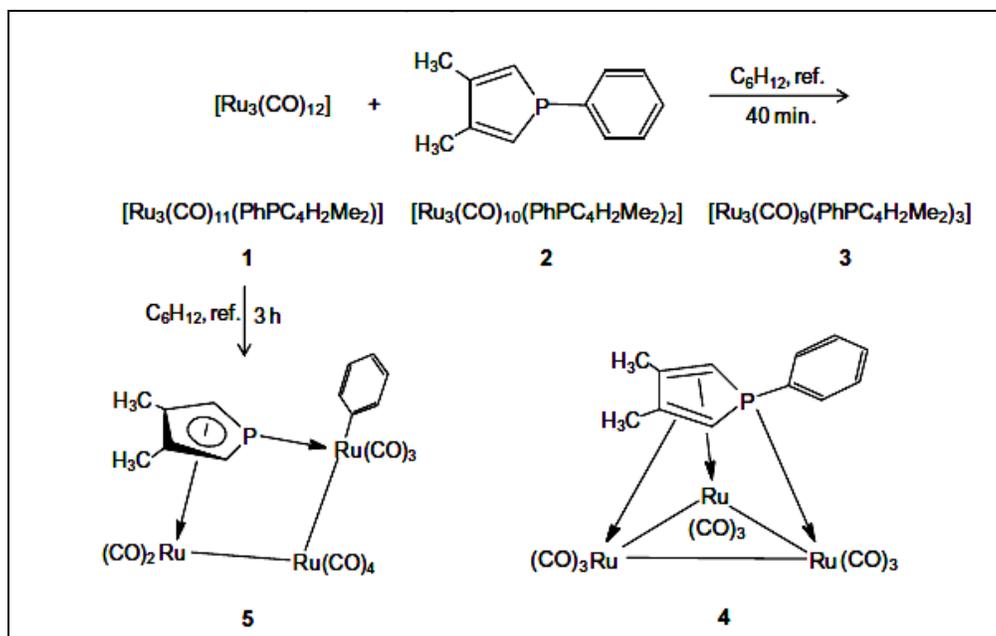


Fig. 52: Reacción de 3,4-dimetil-1-fenilfosfol con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

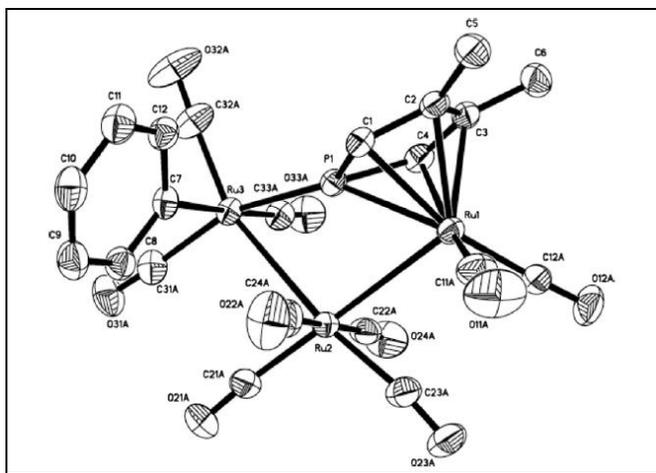


Fig. 53: Estructura molecular de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}k^1:\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)]$.

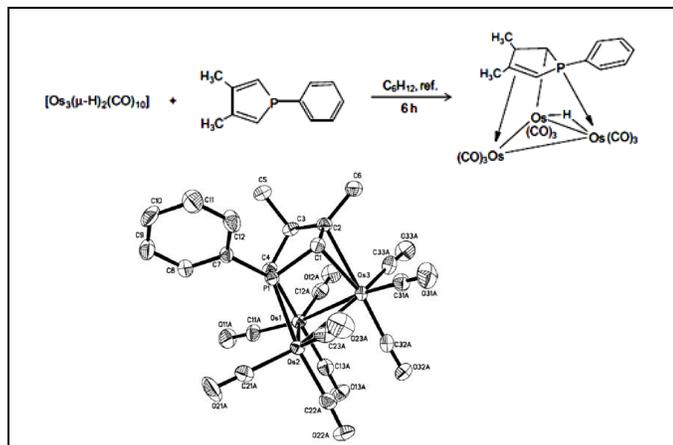


Fig. 54: Reacción de 3,4-dimetil-1-fenilfosfol con $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

Conclusiones

La coordinación de los fosfoles a los centros metálicos a través del uso de los electrones del átomo de fósforo, la unidad dieno, los sustituyentes π -conjugados, o de las nuevas especies fosforadas obtenidas por la degradación del anillo fosfol, tales como hidrogenación, ruptura del enlace P-C endo o exocíclico, etc, conducen a estructuras y números de coordinación inusuales, que ofrecen mejoras en la actividad catalítica y/o poseen propiedades electrónicas interesantes para ser explotadas en el área de la fotoquímica, electroquímica o la óptica no lineal. Es por ello, que el estudio de la reactividad de derivados de fosfol frente a diferentes centros metálicos es de gran importancia, tanto en el área académica como en el área industrial, para la síntesis de novedosos complejos. Claramente, son pocos los estudios y el uso de los fosfoles, en especial los fosfoles con sustituyentes π -conjugados en agregados metálicos, por lo que continuará siendo el foco de una intensa investigación en el futuro.

Referencias

1. G Keglevich, T Kégl, T Chuluunbaatar, B Dajka, P Mátyus, B Balogh, L Kollar. Hydroformylation of styrene in the presence of rhodium-2,4,6-trialkylphenyl-phosphole in situ catalytic systems. *J. Mol. Catal.*, **200**, 131-136 (2000).
2. C Bergounhou, D Neibecker, R Mathieu. Kinetics and mechanism of the hydroformylation of styrene catalysed by the rhodium/TPP system (TPP = 1,2,5-triphenyl-1H-phosphole). *J. Mol. Catal.*, **220**, 167-182 (2004).
3. T Hayashi, M Tanaka, I Ogata. Catalytic hydroformylation using dibenzophospholes as ligands. *J. Mol. Catal.*, **6**, 1-9 (1979).
4. D Neibecker, R Réau. 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.*, **57**, 153-163 (1989).
5. D Neibecker, R Réau. 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.*, **53**, 219-227 (1989).
6. D Neibecker, R Réau, S Lecollier. 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.*, **57**, 153-163 (1989).
7. C Bergounhou, D Neibecker, R Réau. Unexpected non-influence of the phosphine/rhodium ratio on the activity and selectivity of rhodium-phosphine hydroformylation catalysts. *J. Chem. Soc. Commun*, 1370-1371 (1988).
8. D Neibecker, R Réau. Phosphanorbodienes as Ligands in the Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Fine Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 500-501 (1989).
9. M Ogasawara, A Ito, K Yoshida, T Hayashi. Synthesis of 2,5-Bis(binaphthyl)phospholes and Phosphametalocene Derivatives and Their Application in Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation. *Organometallics*, **25**, 2715-2718 (2006).
10. O Tissot, J Hydrio, M Gouygou, F Dallemer, J Daran, G Balavoine. Some Aspects of the Structural and Coordination Chemistry of the 2,2'-Biphosphole. *Tetrahedron*, **56**, 85-93 (2000).
11. G Mora, B Deschamps, S van Zutphen, X Le Goff, L Ricard, P Le Floch. Xanthene-Phosphole Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry, and Activity in the Palladium-Catalyzed Amine Allylation. *Organometallics*, **26**, 1846-1855 (2007).
12. S Doherty, E Robins, J Knight, C Newman, B Rhodes, P Champkin, W Clegg. Selectivity for the methoxycarbonylation of ethylene versus CO-ethylene copolymerization with catalysts based on C4-bridged bidentate phosphines and phospholes. *J. Organometal. Chem.*, **640**, 182-196 (2001).
13. C Hay, M Hissler, C Fischmeister, J Rault-Berthelot, L Toupet, L Nyulaszi, R Réau. Phosphole-Containing π -Conjugated

- Systems: From Model Molecules to Polymer Films on Electrodes. **Chem. Eur. J.**, **7**, 4222-4236 (2001).
14. O Fadhel, M Gras, N Lemaitre, V Deborde, M Hissler, B Geffroy, R Réau. Tunable Organophosphorus Dopants for Bright White Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structures. **Adv. Mater.**, **21**, 1261-1265 (2009).
15. H Chen, W Delaunay, L Yu, D Joly, Z Wang, J Li, Z Wang, C Lescop, D Tondelier, B Geffroy, Z Duan, M Hissler, F Mathey, R Réau. 2,2'-Biphospholes: Building Blocks for Tuning the HOMO-LUMO Gap of π -Systems Using Covalent Bonding and Metal Coordination. **Ang. Chem. Int. Ed.**, **51**, 214-217 (2012).
16. J Crassous, R Réau. π -Conjugated Phosphole Derivatives: Synthesis, Optoelectronic Functions and Coordination Chemistry. **Dalton Trans.**, 6865-6876 (2008).
17. T Baumgarther, R Réau. Organophosphorus Conjugated Materials. **Chem. Rev.**, **106**, 4681-4727 (2006).
18. L Quin. Five Membered Ring. **Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry**. London: Pergamon, 195-363 2001.
19. F Mathey. The organic chemistry of phospholes. **Chem. Rev.**, **88**, 429-453 (1988).
20. P Coggon, J Engel, A McPhail, L Quin. Molecular structure of 1-benzylphosphole by x-ray analysis. **J. Am. Chem. Soc.**, **92**, 5779-5780 (1970).
21. W Schäfer, A Schweig, G Márkl, H Hauptmann, F Mathey. Direct Proof of the Non-aromaticity of Phospholes and Arsoles. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **12**, 145-146 (1973).
22. W Egan, R Tang, G Zon, K Mislow. Barriers to pyramidal inversion at phosphorus in phospholes, phosphindoles, and dibenzophospholes. **J. Am. Chem. Soc.**, **93**, 6205-6216 (1971).
23. P Pirano, F Faraone, R Pietropaolo. Dihalogenodicarbonyliridate (I) obtained from chlorotricarbonyliridium and their reactions with mono- and bi-dentate neutral ligands. **Inorg. Nucl. Chem. Letters**, **9**, 1237-1241 (1973).
24. F Mathey, J Fischer, J Nelson. Complexing Modes of the Phosphole Moiety. **Struct. Bonding**, **55**, 153-201 (1983).
25. J Jeffrey, J Nelson, F Mathey, J Mayerle. Phospholes as ligands: palladium(II) complexes of 1-substituted 3,4-dimethylphospholes. Structure and properties. **Inorg. Chem.**, **19**, 709-718 (1980).
26. D Holah, A Hughes, B Hui, P Tse. The coordination chemistry of simple phospholes. Complexes of rhenium, ruthenium, cobalt, rhodium and iridium chlorides and of some chlorocarbonyls of ruthenium and rhodium. **Heterocyclic Chem.**, **15**, 1239-1247 (1978).
27. L Wilkes, J Nelson, J Mitchener, M Babich, W Riley, B Helland, R Jacobson, M Yu-Cheng, L McCusker, K Seff Ruthenium(II) complexes of benzylphosphines. **Inorg. Chem.**, **21**, 1376-1382 (1982).
28. D Holah, A Hughes, B Hui, K Wrigth. Complexes of rhenium(III) chloride with phosphole derivatives. **Inorg. Nucl. Chem. Letters**, **9**, 1265-1267 (1973).
29. D Holah, A Hughes, B Hui, P Tse. The coordination chemistry of simple phospholes: Complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II). **Heterocyclic Chem.**, **15**, 89-96 (1978).
30. L Martin, R Jacobson. Crystal and molecular structure of cis-dichlorobis(dimethylphenylphosphine)palladium(II). **Inorg. Chem.**, **10**, 1795-1798 (1971).
31. G Keglevich, L Kollár. Platinum Complexes of Five- and Six-Membered P-Heterocycles as Potential Catalyst. **Lett. Org. Chem.**, **7**, 612-620 (2010).
32. M Holt, J MacDougall, F Mathey, J Nelson. A multinuclear NMR investigation of stannous chloride promoted ligand exchange of platinum phosphole complexes. **Inorg. Chem.**, **23**, 449-453 (1984).
33. O Tissot, J Hydrio, M Gouygou, F Dallemer, J Daran, G Balavoine. Some Aspects of the Structural and Coordination Chemistry of the 2,2'-Biphosphole. **Tetrahedron**, **56**, 85-93 (2000).
34. O Tissot, M Gouygou, F Dallemer, J Daran, G Balavoine. New Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes of the Chiral 1,1'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphole Ligand – Synthesis and Applications to Catalytic Hydrogenation and Hydroformylation Reactions. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2385-2389 (2001).
35. C Hay, M Sauthier, V Deboire, M Hissler, L Toupet, R Réau. A bridging ligand featuring terminal 2-pyridylphosphole moieties: synthesis, optical properties and Ru(II)-complex. **J. Organometal. Chem.**, **643**, 494-497 (2002).
36. K Redwinw, J Nelson. Thermal dimerization of 3,4-dimethyl-1-phenylphosphole (DMPP) within the coordination sphere of $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{DMPP})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ complexes. **Organometallics**, **19**, 3054-3061 (2000).
37. K Redwine, J Nelson. Scope and diastereoselectivity of intramolecular [4+2] Diels-Alder cycloaddition reactions of $(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{DMPP})\text{Cl}_2$ complexes with dieneophilic ligands. **J. Organometal. Chem.**, **613**, 177-199 (2000).
38. R van Haaren, C Duijven, G Stijdonck, H Oevering, J Reek, P Kamer, P van Leeuwen. Bite angle effect of bidentate P-N ligands in palladium catalysed allylic alkylation. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1549-1554 (2000).
39. M Sauthier, F Leca, L Toupet, R Réau. Stereoselective synthesis of 2-pyridyl-phospholenes in Pd(II)-complexes coordination sphere. **Organometallics**, **21**, 1591-1602 (2002).
40. F Leca, C Lescop, L Toupet, R Réau. A New Family of P,N Chelates: Stereoselective Synthesis of 2-Pyridyl-2-phospholenes in the Coordination Sphere of Palladium(II) Complexes. **Organometallics**, **23**, 6191-6201 (2004).
41. F Leca, M Sauthier, V Deborde, L Toupet, R Réau. Chemistry of Bridging Phosphanes: PdI-Dimers Bearing 2,5-Dipyridylphosphole Ligands. **Chem. Eur. J.**, **9**, 3785-3795 (2003).
42. F Leca, C Lescop, E Rodriguez-Sanz, K Costuas, J Halet, R Réau. Bridging Phosphanes: Exotic or Versatile Binucleating Ligands? **Angew. Chem. Int. Ed.**, **44**, 4362-4365 (2005).

43. B Nohra, C Lescop, M Hissler, R Réau. Organophosphorus-Conjugated Materials for Optoelectronic Applications. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, **183**, 253-257 (2008).
44. H Su, O Fadhel, C Yang, T Cho, C Fave, M Hissler, C Wu, R Réau. Toward Functional π -Conjugated Organophosphorus Materials: Design of Phosphole-Based Oligomers for Electroluminescent Devices. **J. Am. Chem. Soc.**, **128**, 983-995 (2006).
45. C Fave, M Hissler, T Kápati, J Rault-Berthelot, V Deboire, L Toupet, L Nyulászi, R Réau. Connecting π -Chromophores by σ -P-P Bonds: New Type of Assemblies Exhibiting σ - π -Conjugation. **J. Am. Chem. Soc.**, **126**, 6058-6063 (2004).
46. S Welsch, C Lescop, M Scheer, R Réau. AgI Bimetallic Molecular Clips with Adaptive Coordination Behavior for Supramolecular Chemistry. **Inorg. Chem.**, **47**, 8592-8594 (2008).
47. S Welsch, B Nohra, E Peresyphkina, C Lescop, M Scheer, R Réau. Chemistry of Bridging Phosphanes: A Comparative Study within CuI-AgI-AuI Triad-based Homonuclear-dimers. **Chem. Eur. J.**, **15**, 4685-4703 (2009).
48. S Graule, M Rudolph, N Vanthuynne, J Autschbach, C Roussel, J Crassous, R Réau. Metal-Bis(helicene) Assemblies Incorporating π -Conjugated Phosphole-Azahelicene Ligands: Impacting Chiroptical Properties by Metal Variation. **J. Am. Chem. Soc.**, **131**, 3183-3185 (2009).
49. Y Matano, H Imahori. Design and synthesis of phosphole-based π systems for novel organic materials. **Org. Biomol. Chem.**, **7**, 1258-1271 (2009).
50. G Mora, B Deschamps, S van Zutphen, X Le Goff, L Ricard, P Le Floch. Xanthene-Phosphole Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry, and Activity in the Palladium-Catalyzed Amine Allylation. **Organometallics**, **26**, 1846-1855 (2007).
51. L Wilkes, J Nelson, L McCusker, K Seff, F Mathey. Ruthenium(II) complexes of 1-substituted 3,4-dimethylphospholes. **Inorg. Chem.**, **22**, 2476-2485 (1983).
52. L Wilkes, J Nelson, J Mitchener, M Babich, W Riley, B Helland, R Jacobson, M Cheng, L McCusker, K Seff. Ruthenium(II) complexes of benzylphosphines. **Inorg. Chem.**, **21**, 1376-1382 (1982).
53. Y Matano, M Fujita, T Miyajima, H Imahori. Meso-Substituent Effects on Redox Properties of the 5,10-Porphodimethene-Type P,S,N₂-Hybrid Calixphyrins and Their Metal Complexes. **Organometallics**, **28**, 6213-6217 (2009).
54. E Takacs, A Escande, N Vanthuynne, C Roussel, C Lescop, E Guinard, C Latouche, A Boucekine, J Crassous, R Réau, M Hissler. Rhenium complexes bearing phosphole-pyridine chelates: simple molecules with large chiroptical properties. **Chem. Comm.**, **48**, 6705-6707 (2012).
55. R Cookson, G Fowles, D Jenkis. Reaction of 1,2,5-triphenylphosphole and its oxide with metal carbonyls. **J. Chem. Soc.**, 6406-6409 (1965).
56. C Santini, J Fischer, F Mathey, A Mitschler. Phosphole [2 + 2] and [4 + 2] dimerizations around metal carbonyl moieties. Structure and chemistry of a new type of exo [4 + 2] dimers. **J. Am. Chem. Soc.**, **102**, 5809-5815 (1980).
57. J Jenkis, J Moss, B Shaw. Substituted Group VI metal carbonyl complexes with the ligands trimethylphosphine, dimethylphenylphosphine, dimethylphenylarsine, and dimethyl phenylphosphonite. **J. Chem. Soc. (A)**, 2796-2800 (1969).
58. C Hay, C Fischmeister, M Hissler, L Toupet, R Réau. Electropolymerization of π -Conjugated Oligomers Containing Phosphole Cores and Terminal Thienyl Moieties: Optical and Electronic Properties. **Angew. Chem. Int. Ed.**, **39**, 1812-1815 (2000).
59. F Mercier, S Holand, F Mathey. Synthesis and some reactions of a 2,2-biphospholyl. **J. Organometal. Chem.**, **316**, 271-279 (1986).
60. E Braye, W Hübel, I Caplier. New Unsaturated Heterocyclic Systems. I. **J. Am. Chem. Soc.**, **83**, 4406-4413 (1961).
61. F Mathey, G Muller. Reduction-complexation des sulfures de phosphines par les fer-carbonyles. **J. Organometal. Chem.**, **136**, 241-249 (1977).
62. C Santini, J Fischer, F Mathey, A Mitschler. Bimetallic sandwiches based upon phosphole ligands. **Inorg. Chem.**, **20**, 2848-2852 (1981).
63. F Mathey. Reaction des phospholes avec Mn₂(CO)₁₀. Identification du (diméthyl-3,4 phospholyl)manganese tricarbonyle. **J. Organometal. Chem.**, **93**, 377-388 (1975).
64. J Rosalky, B Metz, F Mathey, R Weiss. Metal-phosphole and -phospholyl complexes. Crystal and molecular structures of (1-tert-butyl-3,4-dimethylphosphole)heptacarbonyldimanganese and (3,4-dimethylphospholyl)undecacarbonyltrimanganese. **Inorg. Chem.**, **16**, 3307-3311 (1977).
65. A Decken, F Bottomley, B. Wilkins, E. Gill. Organometallic Complexes of Benzannulated Phospholyls: Synthesis and Characterization of Benzophospholyl and the First iso-Benzophospholyl Metal Complexes. **Organometallics**, **23**, 3683-3693 (2004).
66. A Arce, Y De Sanctis, J Manzur, A Deeming, N Powell. Oxidative addition of phenylphosphole: X-ray crystal structures of two ring-opened products [Os₃(μ -3-PhPC₄H₄)(CO)_x] where x = 8 or 9. **J. Organometal. Chem.**, **408**, C18-C21 (1991).
67. A Deeming, N Powell, A Arce, Y De Sanctis, J Manzur. Ring opening versus phenyl-phosphorus bond cleavage in incorporating a phosphole into triosmium clusters. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 3381-3386 (1991).
68. A Deeming, P Rothwell, M Hursthouse, J Backer-Dirks. Solution behaviour of some benzyne complexes of osmium and the X-ray crystal structure of μ -3-benzyne-1,1,1,2,2,2,3,3,3-nonacarbonyl- μ -dimethylarsino- μ -hydrido-triosmium(2Os-Os). **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1879-1885 (1981).
69. A Arce, Y De Sanctis, M Goite, R Machado, Y Otero, T González. Insertion of a phospholide unit into a metal-metal bond: Synthesis and X-ray structure of [Ru₃(CO)₉(μ - η 1: η 5-PC₄H₂Me₂)(η 1-C₆H₅)]. **Inorg. Chim. Acta**, **392**, 241-245 (2012).