

Fosfoles como nuevos materiales luminiscentes

Carlos Romero Nieto, Sonia Merino, Julián Rodríguez López

Resumen: En los últimos años los derivados de fosfol han experimentado un enorme desarrollo motivado por el gran potencial de estos compuestos en diferentes campos. En este artículo se presenta una revisión sobre la estructura, síntesis y propiedades de los principales tipos de fosfol haciendo especial hincapié en aquellos con esqueleto π -conjugado y sus aplicaciones fotoluminiscentes. Una parte importante del mismo se centra en los fosfoles que incorporan ramas dendríticas, con ejemplos representativos desarrollados en nuestro grupo de investigación.

Palabras clave: Heterociclos, fosfoles, dendrímeros, materiales luminiscentes, sistemas π -conjugados.

Abstract: In the last years, phospholes have experienced an enormous development due to the great potential shown in different fields. In this review article the structure, synthesis and properties of the main types of phospholes are discussed. Particular interest has been paid to their π -conjugated derivatives and their photoluminescent applications. An important part of this manuscript focuses on phospholes incorporating dendritic branches with representative examples developed in our research group.

Keywords: Heterocycles, phospholes, dendrimers, luminescent materials, π -conjugated systems.

Introducción

Los fosfoles son compuestos heterocíclicos de cinco miembros formados por cuatro átomos de carbono y un átomo de fósforo. A priori se podrían considerar como heterociclos análogos a los pirroles (Figura 1), aunque sin embargo, como veremos a lo largo de este artículo difieren enormemente en sus propiedades y características.¹

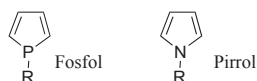


Figura 1. Estructura de los anillos de fosfol y pirrol.

El primer fosfol fue descubierto en 1953,² le siguió el pentafenilfosfol en 1959,³ pero el compuesto cabeza de serie, el propio fosfol (R=H), no fue descrito hasta 1983⁴ (Figura 2).

Para poder racionalizar y entender todo lo que distingue a los fosfoles del resto de heterociclopentadienos (tiofeno, pirrol, furano, etc.), es necesario comenzar hablando sobre

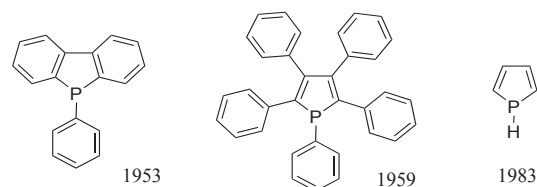


Figura 2. Primeros fosfoles sintetizados.

las características electrónicas del fósforo en el seno de estos sistemas de cinco eslabones.

El átomo de fósforo en estado de oxidación III adopta una geometría piramidal. Además, presenta un par de electrones solitario con un elevado carácter *s*. Estas características geométricas y electrónicas impiden la interacción eficiente entre el par electrónico del fósforo y el sistema π de los carbonos diénicos. Como resultado, los fosfoles están considerados sistemas prácticamente no aromáticos. De hecho, presentan una aromaticidad aproximadamente tres veces inferior a la del pirrol y sólo levemente superior al ciclopentadieno.

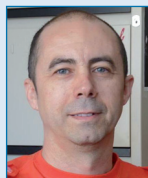
Por tanto, la pregunta que cabe plantearse es de donde surge esa débil aromaticidad. Se ha demostrado que el carácter aromático de estos sistemas viene dado principalmente por la hiperconjugación entre el enlace P-R exocíclico y el sistema diénico.⁵ Esto es posible debido a la disposición tetraédrica que presenta el átomo de fósforo y a que dicho enlace es relativamente débil. Diferentes estudios desvelan que si el fósforo tuviese geometría plana los fosfoles serían más aromáticos que los pirroles pero, sin embargo, esta estabilización que podrían adquirir no es suficiente para poder compensar la alta barrera energética que los restringe a la conformación tetraédrica (35 kcal·mol⁻¹).⁶ Recientemente se ha demostrado que, además de la hiperconjugación mencionada, el par de electrones solitario del átomo de fósforo juega también un papel importante en la aromaticidad del sistema de fosfol.⁷



C. Romero-Nieto



S. Merino



J. Rodríguez-López

Área de Química Orgánica. Facultad de Química-IRICA.
Avda. Camilo José Cela, 10. 13071-Ciudad Real.

C-e: sonia.merino@uclm.es, julian.rodriguez@uclm.es

Recibido: 01/09/2011. Aceptado: 11/10/2011.

Otra característica especial de los fosfoles es su elevada afinidad electrónica. Mediante cálculos DFT (*Density Functional Theory*),⁸ se ha podido estimar que la energía del nivel electrónico LUMO es 0,2 eV inferior a la del LUMO del ciclopentadieno. Este hecho ha sido atribuido a un efecto hiperconjugativo entre el orbital σ^*_{P-R} (exocíclico) y el orbital π^* del sistema diénico endocíclico (Figura 3).^{5,8,9} Como resultado de esta estabilización, los niveles electrónicos correspondientes a los estados excitados son accesibles mediante radiación UV-Vis. De no existir, dada la baja aromaticidad y la riqueza electrónica del anillo, probablemente sería necesario utilizar una radiación en la zona del ultravioleta lejano (<200 nm).

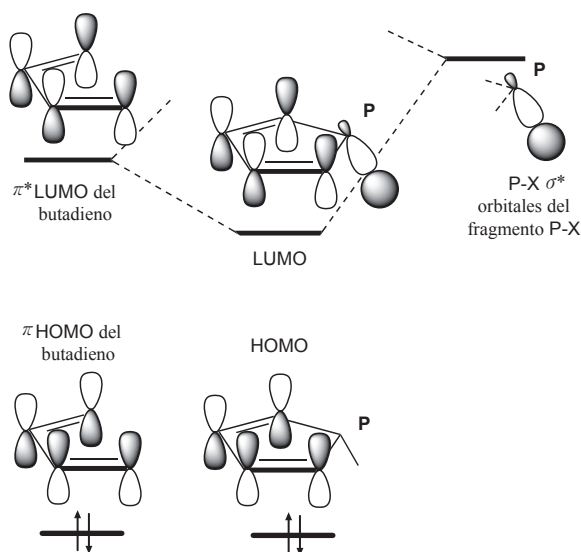


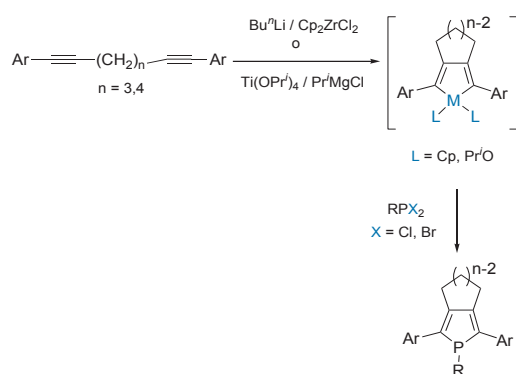
Figura 3. Diagrama de orbitales del fosfol.

Estas características inusuales repercuten enormemente sobre la reactividad de estos sistemas de forma que los fosfoles no sufren reacciones de sustitución electrófila, y el átomo de fósforo conserva su reactividad. Así, un electrófilo no atacará al carbono α sino al átomo de fósforo, siendo éste capaz de reaccionar con agentes oxidantes o con ácidos de Lewis, y también de ser coordinado con metales de transición. Esto ofrece una variedad única de posibilidades sintéticas mediante las cuales la naturaleza electrónica de estos heterociclos puede ser modificada. Como consecuencia, los fosfoles tienen su propia química, que no puede ser predicha por extrapolación con sus análogos de azufre y nitrógeno.¹⁰ Es importante destacar que la versátil reactividad de los fosfoles junto con la polarizabilidad que presentan dada su baja aromaticidad, hace de estos sistemas unos candidatos excelentes para obtener materiales con interesantes y nuevas propiedades optoelectrónicas.¹¹

En los últimos años, la química de los fosfoles ha experimentado un avance espectacular, poniendo de manifiesto el carácter único de este tipo de heterociclos. En este artículo nos centraremos principalmente en los 2,5-diarilfosfoles y los ditienofosfoles dado que fueron los primeros derivados enfocados claramente hacia aplicaciones fotoluminiscentes.

2,5-Diarilfosfoles

Este tipo de fosfoles suele prepararse mediante ciclación asistida por metales de transición, metodología que fue empleada por primera vez en 1999 por Réau y *col.*¹² En general, este protocolo sintético consta de dos etapas: la primera consiste en la formación de un intermedio organometálico cíclico a partir de sistemas diénicos (principalmente 1,6 y 1,7-diinos) y derivados de metales de transición activados; en la segunda etapa, este intermedio altamente reactivo se trata con una determinada dihalofosfina para dar lugar al anillo de fosfol final. Cuando se emplea Zr como metal de transición el método de ciclación se conoce como Fagan-Nugent¹³ (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 2,5-diarilfosfoles mediante ciclación asistida por metales de transición.

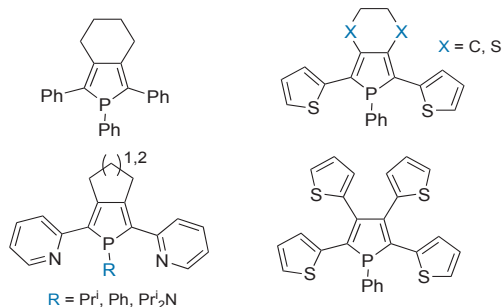


Figura 4. Diferentes estructuras de 2,5-diarilfosfoles.

Con esta metodología se pueden preparar 2,5-diarilfosfoles con distintos grupos R en el átomo de fósforo empleando diferentes tipos de dihalofosfinas. La estabilidad térmica de los compuestos resultantes depende en gran medida de este sustituyente R. Así, los fosfoles son estables a temperatura ambiente cuando dicho grupo es fenilo, ciclohexilo, ciano o alcóxilo, mientras que sólo son estables a baja temperatura si se trata de un hidrógeno. En general, los P-fenilfosfoles son los que presentan una mayor estabilidad, siendo en la mayoría de los casos estables incluso frente a la humedad y al aire.⁸

De la misma forma, modificando tanto la longitud del dieno empleado como los grupos Ar terminales, se pueden obtener fosfoles con carbociclos fusionados de diferente tamaño y distintos sistemas aromáticos en las posiciones 2 y 5. Réau y *col.* han utilizado ampliamente esta metodología para la síntesis de una gran variedad de 2,5-diarilfosfoles con excelentes resultados (Figura 4).^{8,12,14}

Las aplicaciones de este tipo de fosfoles se centran principalmente en el campo de la química supramolecular y/o de coordinación,^{14b,14e,15} en óptica no lineal (ONL),^{14c} como materiales electroluminiscentes en diodos de emisión de luz orgánicos (OLEDs)¹⁶ y en el campo de los polímeros/oligómeros.^{14f,17} Algunos ejemplos representativos se muestran en la Figura 5.

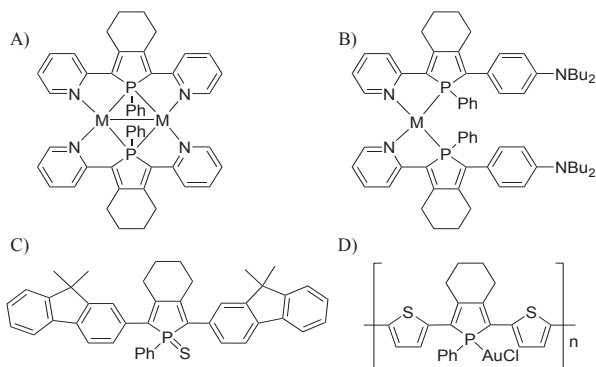


Figura 5. Derivados de 2,5-diarilfosfol utilizados en química supramolecular y/o de coordinación (A), ONL (B), OLEDs (C) y polímeros (D).

Cuando el metal de transición empleado para la ciclación es el Ti el método se denomina Sato-Urabe,¹⁸ y consiste en la activación de la especie $Ti(OPr^t)_4$ con Pr^tMgCl para dar lugar a una especie de Ti (II) que, análogamente a los derivados de circonio, reacciona con sistemas diénicos para dar lugar a los correspondientes titanaciclos. Esta modificación ha sido principalmente utilizada por Matano y *col.* logrando extender la química de los 2,5-diarilfosfoles a estructuras que incorporan dobles¹⁹ y triples enlaces²⁰ (Figura 6). Muchos de los fosfoles sintetizados mediante esta segunda variante han encontrado aplicación en el campo de los polímeros/oligómeros,^{20a} de las porfirinas,²¹ de la química de coordinación^{20b} y la óptica no lineal.¹⁹

Las propiedades (opto)electrónicas de los fosfoles que se obtienen mediante ciclación asistida por metales de transición (2,5-diarilfosfoles) han sido ampliamente estudiadas. La incorporación de los sistemas aromáticos en las posiciones α al átomo de fósforo da lugar a una conjugación π exocíclica

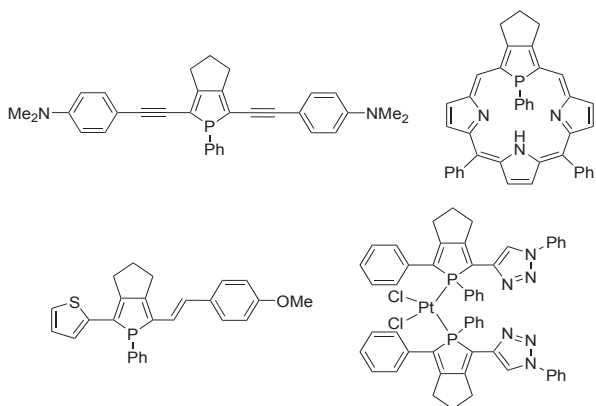
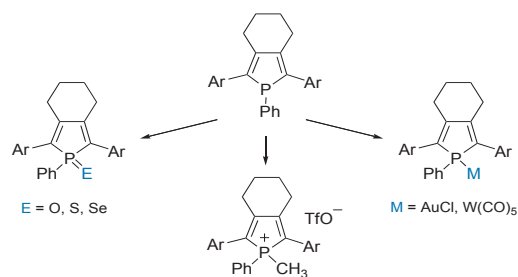


Figura 6. Ejemplos de fosfoles sintetizados mediante el empleo de titanaciclos.

entre éstos y el anillo de fosfol. Como consecuencia, la deslocalización del sistema 1,3-butadiénico del fosfol aumenta, reduciéndose al mismo tiempo el carácter aromático del anillo central.²² Este balance entre la deslocalización exocíclica y endocíclica tiene una gran repercusión sobre las características generales de la molécula. Los orbitales frontera de estos compuestos quedan distribuidos de tal forma que, según demuestran estudios mecanocuánticos,²² el LUMO apenas varía con el cambio de los sustituyentes en posición α . Sin embargo, no ocurre lo mismo con el HOMO. Dependiendo de la efectividad con la que interactúen los orbitales de los sustituyentes arílicos con los del fosfol, el nivel energético del HOMO cambia. Como resultado, la diferencia energética HOMO-LUMO, y en consecuencia las propiedades luminiscentes, quedan determinadas por los sustituyentes aromáticos en las posiciones 2 y 5 del fosfol.

Por otro lado, gracias a la versátil reactividad que presenta el átomo de fósforo, los niveles HOMO-LUMO también pueden ser modulados por medio de modificaciones químicas en el heteroátomo. De esta forma, se pueden obtener múltiples compuestos con diferentes propiedades optoelectrónicas a partir de un mismo esqueleto de fosfol (Esquema 2).



Esquema 2. Reactividad de los 2,5-diarilfosfoles.

La oxidación es una de las reacciones más efectivas para modificar la naturaleza electrónica del átomo de fósforo. Éste puede alcanzar el estado de oxidación V mediante reacción con cualquier agente oxidante como por ejemplo el peróxido de hidrógeno, el azufre elemental o el selenio. Las propiedades luminiscentes de estos compuestos quedan modificadas con respecto al fosfol precursor sin oxidar, de tal manera que tanto los máximos de longitudes de onda de absorción como los de emisión son desplazados hacia el rojo. Este hecho ha podido ser explicado mediante el uso de cálculos DFT.²³ Se ha demostrado que la oxidación del átomo de fósforo provoca una estabilización tanto del HOMO como del LUMO, reduciéndose la diferencia energética entre ellos y dando lugar a los desplazamientos batocrómicos que se observan.

Otro tipo de modificación que se puede efectuar sobre el átomo de fósforo es la metilación con triflato de metilo. En este caso el máximo de onda de absorción apenas varía pero el máximo de onda de emisión se desplaza enormemente hacia el rojo. De hecho, con esta modificación es con la que se consigue la mayor variación de la longitud de onda de emisión.

Finalmente, dada la baja participación del par solitario del fósforo en el sistema aromático, éste puede ser utilizado en reacciones de coordinación con metales de transición. Aunque se pueden encontrar múltiples familias de complejos prepara-

dos a partir de fosfoles, cabe destacar los complejos de wolframio y oro. Éstos delimitan la influencia que puede ejercer un metal coordinado al fósforo sobre el anillo de fosfol. En el caso del wolframio, las propiedades fotoquímicas sólo se ven relativamente afectadas.⁸ No ocurre lo mismo en el caso de los complejos de oro, en los que las propiedades varían drásticamente con respecto al fosfol sin coordinar.^{14c,14h} Los máximos de absorción y emisión son desplazados hacia el rojo, pero lo más importante es que la eficiencia de fluorescencia aumenta en un 300% con respecto al fosfol sin coordinar. Estas observaciones, junto con las propiedades únicas de emisión que muestran una vez depositados en películas finas, hace que estos complejos de diarilfosfol-AuCl sean excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos de emisión de luz.^{14d}

Ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]fosfoles

Los ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]fosfoles, descritos por primera vez en el año 2004 por el profesor Baumgartner,²⁴ están compuestos por dos anillos de tiofeno y un anillo de fosfol fusionados (Figura 7).

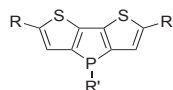
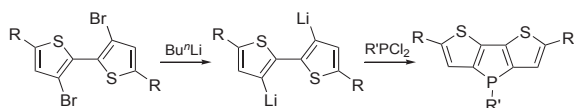


Figura 7. Sistema de ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]fosfol.

La síntesis mediante la cual se preparan consiste en la doble litación del 3,3'-dibromo[2,2']bitiofeno, seguida por reacción con la diclorofosfina correspondiente (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de ditienofosfoles.

Generalmente, los sistemas π -conjugados formados por anillos aromáticos a menudo presentan un determinado grado de torsión entre cada una de las unidades que los componen.²⁵ En consecuencia, el grado de conjugación π se reduce, ya que el solapamiento de cualquier sistema π -conjugado disminuye aproximadamente con el coseno del ángulo de torsión. Una de las ventajas que ofrecen estos ditienofosfoles es que adoptan una conformación plana de forma que el solapamiento de los orbitales π de los heterociclos que lo forman se maximiza. Adicionalmente, esta disposición limita los procesos de relajación no radiativa dando lugar a procesos de emisión altamente efectivos, es decir, a rendimientos cuánticos de fluorescencia elevados.

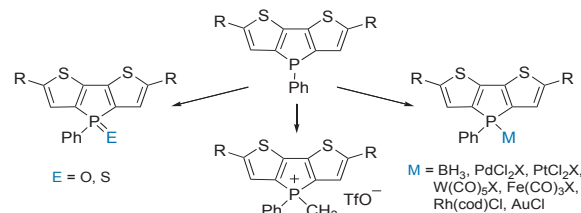
Estructuralmente, la molécula resultante presenta un acortamiento de los enlaces C-C y un alargamiento de los enlaces C=C, como consecuencia del alto grado de conjugación. Este acortamiento/alargamiento es significativamente superior al que ocurre en los 2,5-diarilfosfoles, poniendo de manifiesto una mayor conjugación entre sistemas aromáticos. Como sucedía en estos últimos, el átomo de fósforo de los ditienofosfoles también está piramidalizado. La longitud de los enlaces

P-C endocíclicos es similar a la de los enlaces P-C exocíclicos, demostrándose así la baja participación del par solitario del fósforo que posee un elevado carácter *s* en el sistema aromático. De no ser así, los enlaces P-C endocíclicos estarían notablemente acortados con respecto al enlace P-C exocíclico. Como resultado de todo esto, se puede concluir que el sistema de ditienofosfol presenta una elevada conjugación π , manteniendo la baja aromaticidad del anillo central de fosfol.

Lo más sorprendente de los ditienofosfoles es, sin lugar a dudas, su intensa luminiscencia con rendimientos cuánticos asombrosamente elevados, del 35 al 88%,^{11b} prueba de que la emisión radiativa de estos compuestos está altamente favorecida. Además, sus propiedades optoelectrónicas son especialmente sensibles a las modificaciones químicas que se lleven a cabo en su esqueleto (bien en el átomo de fósforo o en las posiciones 2 y 6).

La mayoría de estas propiedades pueden ser explicadas en base a la disposición de los orbitales frontera.²⁶ El HOMO contiene un plano nodal que pasa por el átomo de fósforo y el LUMO contiene el enlace P-R exocíclico. En consecuencia, las propiedades optoelectrónicas de los ditienofosfoles son particularmente sensibles a las modificaciones que suceden en el átomo de fósforo. Los cambios químicos que ocurran sobre dicho átomo modificarán relativamente el nivel energético del LUMO y, por tanto, las propiedades fotofísicas del sistema en su conjunto.

Dada la baja participación del par electrónico del átomo de fósforo en el sistema aromático, y análogamente a los 2,5-diarilfosfoles, los ditienofosfoles ofrecen también la posibilidad de llevar a cabo una serie de modificaciones sencillas mediante las cuales, a partir de una misma estructura, se puede acceder a diversos derivados con diferentes propiedades (Esquema 4).



Esquema 4. Reactividad de los ditienofosfoles en el átomo de fósforo.

La oxidación es una de las reacciones mediante la cual se puede modificar el átomo de fósforo. Se trata de un proceso muy general que se lleva a cabo con rendimientos prácticamente cuantitativos. Los agentes oxidantes que se pueden emplear varían desde H_2O_2 y Bu^OOH hasta reacciones con azufre elemental.^{24,26,27} Como consecuencia de este proceso, los máximos de longitudes de onda de absorción y emisión experimentan un desplazamiento hacia el rojo. Este fenómeno ha podido ser explicado mediante cálculos mecanocuánticos.²³ En ellos se establece que la reducción en la diferencia energética HOMO-LUMO viene dada fundamentalmente por una disminución relativa en la energía del LUMO. Esto está en concordancia con la disposición orbitalaria anteriormente comentada, dado que el HOMO de la molécula no contiene contribución alguna del átomo

de fósforo. Cabe destacar también que la intensidad de fluorescencia de los ditienofosfoles oxidados con oxígeno es mayor que la intensidad de aquellos oxidados con azufre, como consecuencia de la habilidad que tiene el azufre para el “*quenching*” de la fluorescencia.

Además de las oxidaciones, el par de electrones del fósforo queda disponible para reaccionar con, por ejemplo, ácidos de Lewis y electrófilos como pueden ser los boranos.^{24,26,27b} También son posibles reacciones con triflato de metilo, dando lugar a la sal correspondiente (Esquema 4). Al igual que sucedía con los 2,5-diarilfosfoles, con esta transformación es con la que se consigue el mayor desplazamiento de los máximos de longitudes de onda, tanto de absorción como de emisión, hacia el rojo. La carga positiva localizada sobre el átomo de fósforo aumenta la capacidad aceptora de éste, produciendo una disminución en el nivel energético del LUMO y como consecuencia una disminución en la diferencia energética HOMO-LUMO. Además, hay que destacar que la metilación del centro de fósforo provoca que el sistema de ditienofosfol pueda ser soluble en agua.²⁸

Por último, este tipo de fosfoles también está sujeto a reacciones de coordinación.^{26,29} Los rayos X de los complejos basados en Pd, Pt, W y Au revelan que las propiedades estructurales de los ditienofosfoles no se ven apenas alteradas tras la complejación. A pesar de esto, la capacidad aceptora del fósforo aumenta ligeramente observándose así el típico desplazamiento de los máximos de absorción y emisión hacia el rojo. La magnitud de ese desplazamiento no es siempre predecible ya que depende de numerosos factores como son la naturaleza del metal, la sustitución del ditienofosfol y la geometría del complejo resultante.²⁹ Mientras que los complejos de Pt, W, Fe y Rh presentan una fluorescencia relativamente intensa, los complejos de oro han mostrado poseer interesantes propiedades optoelectrónicas que pueden ser moduladas mediante la modificación del esqueleto de ditienofosfol. Tanto la intensa emisión en disolución como en estado sólido hacen de los fosfoles coordinados con oro compuestos atractivos para ser utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos avanzados.²⁹

Como se ha mencionado anteriormente, no sólo las reacciones sobre el átomo de fósforo permiten modular las propiedades optoelectrónicas, sino también la introducción de diferentes funcionalidades en las posiciones 2 y 6 (Figura 8). Es importante destacar que el efecto optoelectrónico que producen los sustituyentes en esas posiciones es aditivo al que provocan las modificaciones sobre el centro de fósforo. En general, la presencia de grupos electroattractores en los anillos de tiofeno así como la extensión de la deslocalización π da lugar a un

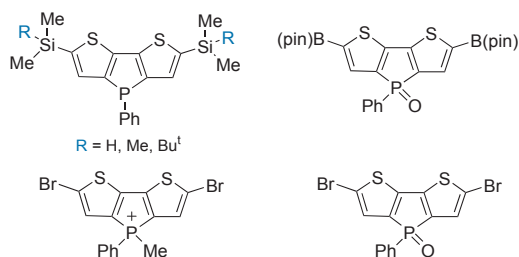
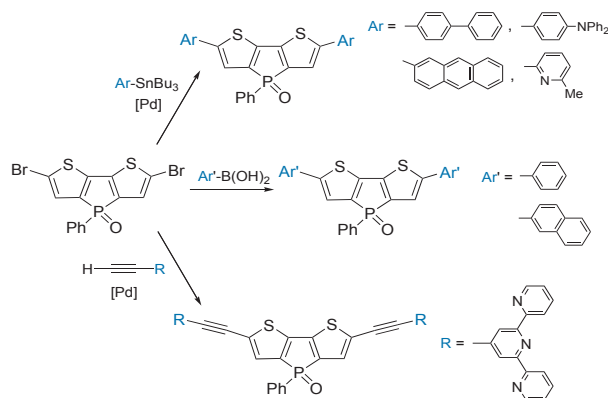


Figura 8. Derivados de sililo, pinacolborilo y 2,6-dibromoditienofosfol.

desplazamiento de las longitudes de onda de absorción y emisión hacia el rojo. Una excepción son los derivados de sililo, cuyos máximos de absorción son desplazados hacia el rojo mientras que la emisión permanece prácticamente inalterada.^{26,27b}

Por otro lado, la funcionalización con pinacolboranos ha permitido el acceso a especies de bis(pinacolboro), que pueden ser utilizadas como sensores de ion fluor dada la selectividad que presentan ante este tipo de aniones.^{27a}

La introducción de sustituyentes bromo en las posiciones 2 y 6 se puede llevar a cabo por tratamiento con NBS. Como con otros sustituyentes electroattractores, el bromo disminuye la diferencia de energía entre el HOMO-LUMO originando el desplazamiento de las longitudes de onda hacia el rojo. Estos derivados bromados son muy importantes dado que permiten introducir en dichas posiciones homo- y heteroarilos, así como triples enlaces, mediante diferentes reacciones de acoplamiento (Esquema 5).³⁰



Esquema 5. Síntesis de derivados de ditienofosfol mediante reacciones de acoplamiento.

De esta forma se puede extender la conjugación de los ditienofosfoles a lo largo de diferentes sistemas aromáticos. Como consecuencia, los niveles HOMO-LUMO se ven afectados de tal manera que se logran alcanzar longitudes de onda de emisión ($\lambda = 511\text{-}566\text{ nm}$) mayores que las conseguidas modificando únicamente el centro de fósforo ($\lambda = 453\text{-}495\text{ nm}$). El intervalo de fluorescencia se extiende así a la región de color amarillo-naranja (Figura 9).



Figura 9. Fluorescencia de diferentes derivados homo- y heteroarílicos de ditienofosfol. Imagen cedida por el Prof. Thomas Baumgartner.

Los rendimientos cuánticos de estos sistemas π -extendidos son particularmente excelentes (36-68%), a pesar de que disminuyen con respecto al ditienofosfol sin funcionalizar (88%). Esta disminución puede ser explicada en base al aumento de los grados de libertad y, por tanto, al aumento de transiciones no radiativas.

Con objeto de reducir aún más la diferencia energética HOMO-LUMO, recientemente se han preparado una serie de derivados que incorporan átomos de flúor, tanto en el fenilo unido directamente al átomo de fósforo como en los anillos de las posiciones 2 y 6 (Figura 10).³¹ Mediante cálculos teóricos se confirmó que la introducción de los átomos de flúor en la estructura provocaba una disminución en la energía del LUMO en comparación con los sistemas no fluorados, siendo más acusado dicho descenso en los derivados *meta*-sustituídos. Sin embargo, no se pudieron alcanzar longitudes de onda de emisión mayores a 566 nm, logrando como máximo llegar a 539 nm.

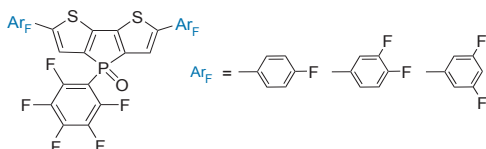


Figura 10. Derivados fluorados de ditienofosfol.

El mayor desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de este tipo de derivados se ha conseguido mediante el empleo del grupo difenilamino como sustituyente en las posiciones 2 y 6 ($\lambda=566$ nm). Si se compara con la longitud de onda de emisión del ditienofosfol sin ningún tipo de funcionalización, $\lambda=415$ nm, resulta asombrosa la posibilidad que ofrece este sistema de modular las propiedades luminiscentes.

A partir de los 2,6-dibromoderivados, usando reacciones de acoplamiento, también se han podido preparar oligómeros³² y copolímeros π -conjugados^{26,28,30,33} (Figura 11).

Las propiedades fotoluminiscentes de los oligómeros que presentan anillos de bipyridina^{32a} se pueden modificar mediante complejación con metales de transición como Zn, Pt o Ru, observando fenómenos de transferencia de carga intramolecular. Por otro lado, los copolímeros de ditienofosfol-fluoreno

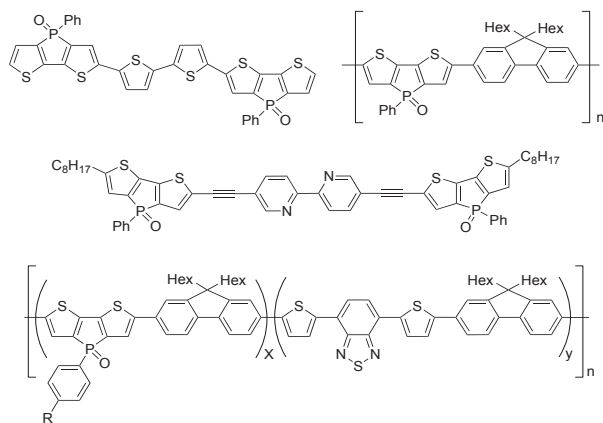


Figura 11. Oligómeros y copolímeros π -conjugados de ditienofosfol.

fueron preparados por Baumgartner y *col.* con la intención de investigar las propiedades ópticas de estas estructuras macromoleculares y con el fin último de ser empleados en células solares orgánicas. Cabe destacar de estos polímeros los elevados rendimientos cuánticos que poseen (46%). Además, cambiando las diferentes unidades monoméricas que forman los copolímeros, las propiedades de emisión pueden ser moduladas.

En este sentido, se ha sintetizado un polímero que emite luz blanca por combinación de tres cromóforos diferentes (azul, naranja, verde), gracias a la incorporación de dos monómeros de ditienofosfol (A y B) en poliestireno (Figura 12). Una simple protonación de los grupos amino del óxido de fosfol B permite la obtención del componente verde (C). Estos resultados son muy interesantes dado que las emisiones observadas son similares a las de las bombillas incandescentes.³⁴

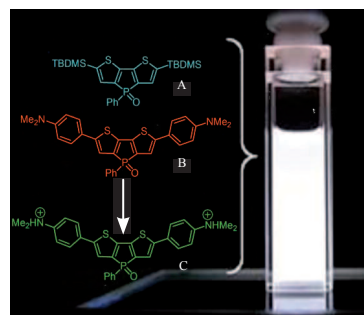


Figura 12. Monómeros modelo de ditienofosfol cuya combinación permite la emisión de luz blanca.

Fosfoles y dendrímeros

En la literatura existen pocos ejemplos que combinen fosfoles con dendrímeros. El primero de ellos fue descrito en 2007 por Tanaka y *col.*³⁵ Se trata de una estructura con ramificaciones no conjugadas de tipo poli(benciléter) (en la Figura 13 se muestra la segunda generación).

Este tipo de compuestos mostró una intensa fotoluminiscencia azul, observándose que tanto el rendimiento cuántico como la transferencia de energía desde las ramas dendríticas al núcleo de fosfol aumentaban con la generación del dendrímero. A su vez, ofrecen la posibilidad de modular sus propiedades ópticas mediante la oxidación del átomo de fósforo.

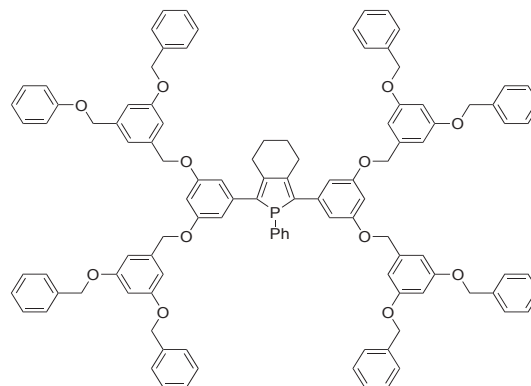


Figura 13. Dendrímico de segunda generación con núcleo de fosfol.

En un trabajo más reciente, el grupo de Tanaka *et al.* ha diseñado nuevos derivados que introducen azúcares en las ramificaciones de este tipo de sistemas (Figura 14). Estos compuestos presentan aplicación como sensores fluorescentes de lectinas ya que en su presencia son capaces de formar agregados con una intensa emisión azul.³⁶

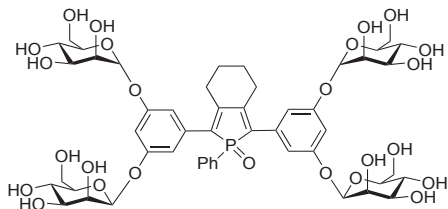
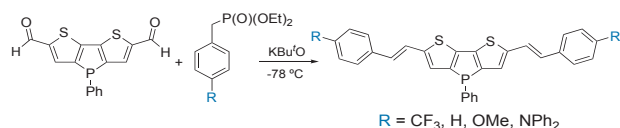


Figura 14. Fosfol dendrítico con azúcares en las ramificaciones.

Otra interesante aplicación, pero basada en un proceso inverso, es la encontrada en los dendrímeros de primera generación con núcleos de fosfol oxidado. Este tipo de compuestos tienen la habilidad de detectar trazas (nanogramos) de explosivos nitrogenados aromáticos como el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) por “quenching” de la fluorescencia.³⁷

Motivados por la escasez de ejemplos que se pueden encontrar en la literatura, y tomando como base la experiencia que nuestro grupo de investigación posee en la síntesis de estructuras dendríticas π -conjugadas,³⁸ nos planteamos introducir ramas de oligofenilvinileno (OPV) en sistemas de ditienofosfol con objeto de mejorar sus propiedades fotofísicas.



Esquema 6. Síntesis de 2,6-diarilvinilenditienofosfoles.

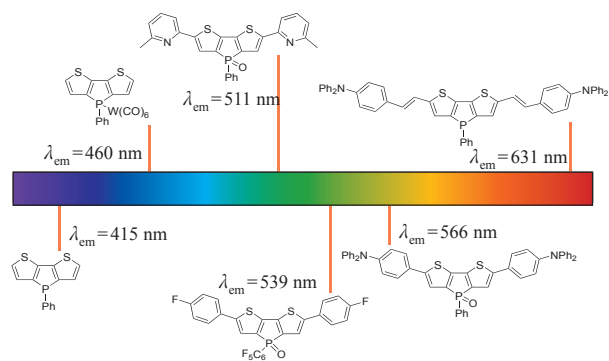


Figura 15. Máximos de emisión de derivados de ditienofosfol.

En una primera aproximación, se prepararon diversos derivados de 2,6-diarilvinilenditienofosfol mediante una reacción de Wittig-Horner entre el 2,6-diformilditienofosfol [3,2-*b*:2',3'-*d*] fosfol y los correspondientes fosfonatos benílicos con sustituyentes dadores y aceptores de electrones en posición *para* (Esquema 6).³⁹

Estos compuestos muestran una intensa fluorescencia, con colores de emisión que varían desde el rojo al verde dependiendo del sustituyente R. En concreto, el derivado con grupos NPh_2 presenta un máximo de longitud de onda de emisión de 631 nm, que es el mayor valor conocido para un material molecular con una unidad de ditienofosfol, y permite alcanzar la región de colores rojos del espectro visible (Figura 15).

Mediante una aproximación similar, también se han preparado los derivados dador-aceptor asimétricos mostrados en la Figura 16. El estudio de las propiedades de óptica no lineal desveló que los compuestos preparados eran capaces de absorber dos fotones simultáneamente en un rango de longitud de onda adecuado para aplicaciones biológicas y biomédicas.⁴⁰

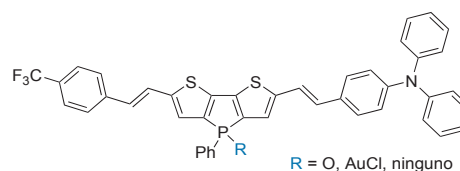


Figura 16. 2,6-diarilvinilenditienofosfoles asimétricos.

Todos los 2,6-diarilvinilenderivados anteriores pueden considerarse como los compuestos de “generación cero” de los correspondientes fosfoles dendríticos de primera generación (Figura 17), los cuáles fueron preparados utilizando una ruta sintética similar a la mostrada en el Esquema 6. La oxidación del átomo de fósforo, que se realizó fácilmente *in situ* con peróxido de hidrógeno, proporciona materiales estables al aire y a la humedad.³⁹

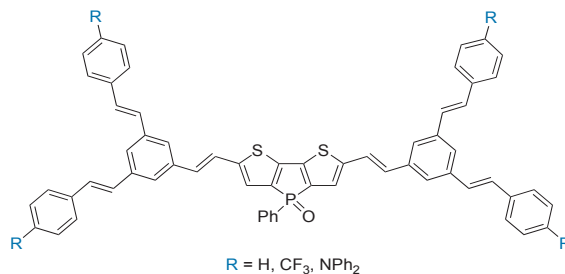


Figura 17. Ditienofosfol dendrítico de primera generación.

El estudio de las propiedades ópticas de estos compuestos mostró que las ramas de OPV actúan como antenas capturando los fotones de la luz incidente y transfiriendo la energía al núcleo de ditienofosfol, que emite con una intensidad amplificada de entre 40-60%.

Un comportamiento especialmente interesante fue encontrado en el compuesto con $R=H$. A pesar de la geometría piramidalizada del centro de fósforo, este derivado es capaz de autoorganizarse en microfibras en un disolvente como THF. Este comportamiento fue atribuido a la agregación unidimensional de moléculas a lo largo de un eje. Dichas fibras pudieron ser identificadas, medidas y fotografiadas, mostrando una intensa fluorescencia como se puede observar en la parte inferior de la Figura 18.

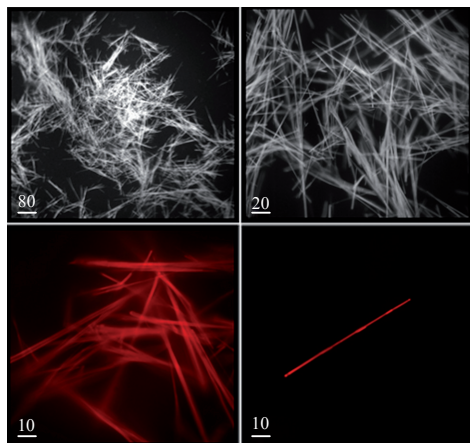


Figura 18. Imágenes tomadas con un microscopio confocal de las fibras del ditiénofosfol dendrítico con R=H (ver Figura 17) en THF. Escala en μm .

El caso anterior es un claro ejemplo de como una adecuada elección de los sustituyentes periféricos permite modular el comportamiento supramolecular de estas estructuras dendríticas. En general, la organización supramolecular de un compuesto depende básicamente del equilibrio entre las fuerzas intermoleculares atractivas y/o repulsivas. Una estructura molecular plana y rígida tenderá a la agregación (debido a fuerzas atractivas de tipo π - π -stacking y/o van der Waals, entre otras) y por lo tanto a la precipitación. Por otro lado, una estructura más flexible dificultará la ordenación espacial de las moléculas. El balance adecuado entre las partes rígidas y flexibles de una molécula permite la obtención de estructuras supramoleculares tridimensionales capaces de atrapar moléculas de disolventes (geles), o bien con propiedades de fase líquida y sólida simultáneamente (cristales líquidos).

Por tanto, motivados por la posibilidad de formar agregados ordenados a partir de estructuras dendríticas derivadas de ditiénofosfol, se sintetizaron una serie de compuestos que

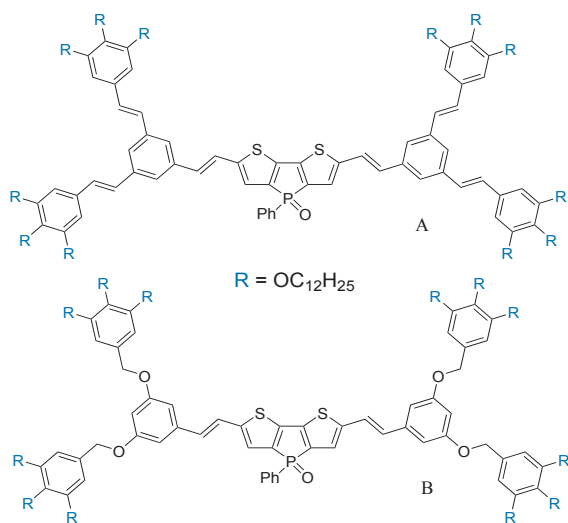


Figura 19. Ditiénofosfoles dendríticos con cadenas hidrocarbonadas flexibles en la periferia.

incorporaban cadenas hidrocarbonadas flexibles en la periferia de las ramas dendríticas (Figura 19).⁴¹

El balance entre la parte central rígida de la estructura y las ramas flexibles es crucial para controlar la organización supramolecular. Como consecuencia, todos estos materiales exhiben la capacidad de formar geles altamente fluorescentes a diferentes temperaturas y/o con distintos disolventes, pudiéndose modular el color de emisión tanto con la temperatura como con el tipo de disolvente empleado (Figura 20).

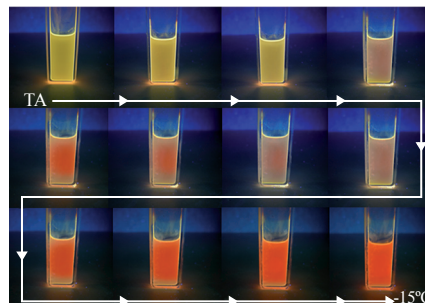


Figura 20. Cambio en el color de fluorescencia para el ditiénofosfol dendrítico A (ver Figura 19) durante la transición disolución \rightarrow gel desde temperatura ambiente (TA) hasta $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por microscopía óptica se pudo observar que la estructura tridimensional de los geles también dependía en gran medida del disolvente empleado, lo cual justificaba la obtención de diferentes colores de emisión con diferentes disolventes.

En ausencia de disolvente estos derivados presentan además propiedades mesógenas (de cristal líquido) a temperatura ambiente. Mediante técnicas de POM (microscopía óptica de luz polarizada) y XRD (difracción de rayos X) pudo establecerse una mesofase de tipo columnar hexagonal para este tipo de compuestos, independientemente de la relación parte flexible/parte rígida (Figura 21).

Esta serie de compuestos representa un interesante ejemplo de moléculas que combinan propiedades de cristal líquido a la vez que pueden formar geles en disolución.

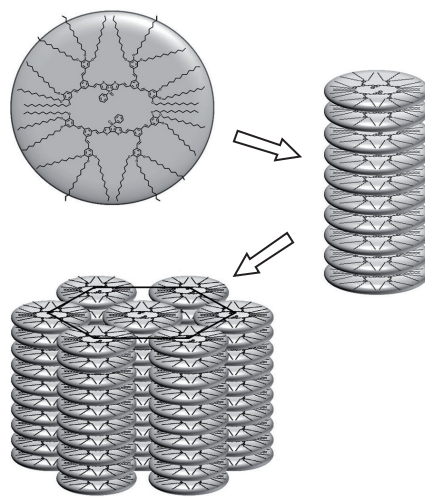


Figura 21. Vista esquemática del empaquetamiento columnar hexagonal de los ditiénofosfoles dendríticos. Se necesitan dos moléculas para generar el disco.

Conclusiones

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo sintético para la preparación de nuevos derivados de fosfol. Estos sistemas se han mostrado extraordinariamente versátiles, como resultado de las sencillas modificaciones que se pueden llevar a cabo en su estructura. El átomo de fósforo de los sistemas de fosfol puede reaccionar con agentes oxidantes, ácidos de Lewis y coordinar metales de transición, ofreciendo una variedad única de posibilidades sintéticas que, junto con el bajo grado de aromaticidad que presentan estos sistemas, permiten modular fácilmente las propiedades electrónicas del anillo. La naturaleza de los sustituyentes en el resto de posiciones del anillo también ejerce una gran influencia sobre dichas propiedades.

La incorporación de la unidad de fosfol en esqueletos π -conjugados ha permitido desarrollar nuevos materiales con fascinantes propiedades. Concretamente, la presencia de grupos fenilvinileno en las posiciones 2 y 6 del sistema de ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]fosfol ha permitido modular la longitud de onda de emisión de estos compuestos hasta cubrir prácticamente todo el espectro visible. Cuando se introducen ramas dendríticas se pueden obtener materiales que se autoorganizan en diferentes tipos de estructuras como microfibras, geles y cristales líquidos.

No obstante, el desarrollo de estas moléculas basadas en el átomo de fósforo está todavía en su infancia, y la aplicación de estos sistemas más allá de estudios fundamentales supone uno de los retos a día de hoy.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (proyecto PEI11-0106-5042) el apoyo económico recibido. C. R. N. quiere agradecer, asimismo, a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha la concesión de una beca predoctoral.

Bibliografía

- a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–453. b) L. D. Quin, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 2 (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford **1996**, pp. 757–856.
- G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann.* **1953**, *580*, 44–57.
- a) E. H. Braye, W. Hubel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250–1251. b) F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163–3164.
- a) C. Charrier, H. Bonnard, G. De Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871–6877. b) C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5025–5028.
- a) W. Schäfer, A. Schweig, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 407–414. b) E. Mattmann, F. Mathey, A. Sevin, G. Frison, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1208–1213. c) E. Mattmann, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5422–5425. d) D. Delaere, P. T. Nguyen-Nguyen, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 138–142. e) E. Mattmann, D. Simonutti, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 755–758.
- a) W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205–6216. b) D. Delaere, A. Dransfeld, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2631–2636. c) S. Pelzer, K. Wichmann, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6387–6394.
- D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 754–758.
- C. Hay, M. Hissler, C. Fischmeister, J. Rault-Berthelot, L. Toupet, L. Nyulászi, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222–4236.
- L. Nyulászi, O. Hollóczki, C. Lescop, M. Hissler, R. Réau, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 996–998.
- a) P. V. R. Schleyer, H. Jiao, B. Goldfuss, P. K. Freeman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340. b) D. B. Chesnut, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9638–9643. c) A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. V. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413–4416. d) L. J. Nyulászi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 6194–6198. e) L. J. Nyulászi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 586–591. f) D. Quiñero, C. Garau, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 433–438.
- a) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727. b) M. G. Hobbs, T. Baumgartner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3611–3628. c) Y. Matano, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1258–1271.
- D. Le Vilain, C. Hay, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Commun.* **1999**, 345–346.
- a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310–2312. b) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- a) C. Hay, C. Fischmeister, M. Hissler, L. Toupet, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1812–1815. b) M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J. F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228–231. c) C. Fave, M. Hissler, K. Sénéchal, I. Ledoux, J. Zyss, R. Réau, *Chem. Commun.* **2002**, 1674–1675. d) C. Fave, T. Y. Cho, M. Hissler, C. W. Chen, T. Y. Luh, C. C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9254–9255. e) F. Leca, M. Sauthier, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3785–3795. f) C. Hay, C. Fave, M. Hissler, J. Rault-Berthelot, R. Réau, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3467–3470. g) C. Fave, M. Hissler, T. Kárpáti, J. Rault-Berthelot, V. Deborde, L. Toupet, L. Nyulászi, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6058–6063. h) H. C. Su, O. Fadhel, C. J. Yang, T. Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C. C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 983–995. i) J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865–6876. j) O. Fadhel, D. Szieberth, V. Deborde, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4914–4924. k) O. Fadhel, Z. Benkó, M. Gras, V. Deborde, D. Joly, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11340–11356.
- a) M. Ogasawara, A. Ito, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2715–2718. b) S. Graule, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. Autschbach, C. Roussel, J. Crassous, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3183–3185. c) S. Graule, M. Rudolph, W. Shen, J. A. Gareth Williams, C. Lescop, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5976–6005. d) A. I. Aranda Pérez, T. Biet, S. Graule, T. Agou, C. Lescop, N. R. Branda, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1337–1351.
- D. Joly, D. Tondelier, V. Deborde, B. Geffroy, M. Hissler, R. Réau, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1603–1611.
- a) Y. Moriaski, Y. Aiki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2594–2597. b) H. S. Na, Y. Morisaki, Y. Aiki, Y. Chujo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2867–2875. c) Y. Morisaki, H. S. Na, Y. Aiki, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 777–784. d) H. S. Na, Y. Morisaki, Y. Aiki, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 645–652.
- a) H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4261–4264. b) H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6756–6757. c) F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2835–2886.
- Y. Matano, T. Miyajima, H. Imahori, Y. Kimura, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6200–6205.

20. a) Y. Matano, M. Nakashima, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1–5. b) Y. Matano, M. Nakashima, A. Saito, H. Imahori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3338–3341.
21. a) Y. Matano, T. Nakabuchi, T. Miyajima, H. Imahori, H. Nakano, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5713–5716. b) Y. Matano, M. Nakashima, T. Nakabuchi, H. Imahori, S. Fujishige, H. Nakano, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 553–556. c) Y. Matano, H. Imahori, *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 1193–1204. d) T. Nakabuchi, M. Nakashima, S. Fujishige, H. Nakano, Y. Matano, H. Imahori, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 375–389. e) T. Nakabuchi, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1112–1115.
22. D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 838–846.
23. a) D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1522–1530. b) J. Ma, S. Li, J. Yuansheng, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1109–1115. c) U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier, *Synth. Met.* **1998**, *96*, 177–179.
24. T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6197–6201. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 6323–6328.
25. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281–2305.
26. T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Kárpáti, T. Neumann, M. Nieger, L. Nyulász, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4687–4699.
27. a) T. Neumann, Y. Dienes, T. Baumgartner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 495–497. b) T. Baumgartner, W. Wilk, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 503–506.
28. S. Durben, Y. Dienes, T. Baumgartner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5893–5896.
29. Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Neumann, U. Englert, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2006**, 1424–1433.
30. a) Y. Dienes, S. Durben, S. D. Kárpáti, T. Neumann, U. Englert, L. Nyulász, T. Baumgartner *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7487–7500. b) D. R. Bai, C. Romero-Nieto, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1250–1260.
31. Y. Ren, Y. Dienes, S. Hettel, M. Parvez, B. Hoge, T. Baumgartner, *Organometallics* **2009**, *28*, 734–740.
32. a) D. R. Bai, T. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, *29*, 3289–3297. b) S. Durben, T. Linder, T. Baumgartner, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1585–1592.
33. S. Durben, D. Nickel, R. A. Krüger, T. C. Sutherland, T. Baumgartner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 8179–8190.
34. C. Romero-Nieto, S. Durben, I. M. Kormos, T. Baumgartner, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3625–3631.
35. a) T. Sanji, K. Shiraishi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3611–3614. b) K. Shiraishi, T. Kashiwabara, T. Sanji, M. Tanaka, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1680–1684.
36. T. Sanji, K. Shiraishi, M. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 270–273.
37. K. Shiraishi, T. Sanji, M. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1379–1382.
38. J. C. García-Martínez, E. Díez-Barra, J. Rodríguez-López, *Curr. Org. Synth.* **2008**, *5*, 267–290.
39. C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4135–4145.
40. C. Romero-Nieto, K. Kamada, D. T. Cramb, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5225–5231.
41. C. Romero-Nieto, M. Marcos, S. Merino, J. Barberá, T. Baumgartner, J. Rodríguez-López, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4088–4099.

ChemPubSoc Europe

● 16 societies ● 11 journals ● 1 network

High Impact Factor journals

Short publication times

Excellent authors

Top editorial services

Supported by 73,000 society members

Highly associated with

Angewandte Chemie
Impact Factor: 12.730

ChemViews
ChemPubSoc Europe Magazine

www.ChemistryViews.org

www.chempubsoc.eu

PSI 11-16067-0V