



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Perhalofenilos funcionalizados como precursores de materiales heterometálicos con propiedades luminiscentes
Autor/es
Tania Lasanta Cascante
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez
Facultad
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico
2011-2012



Perhalofenilos funcionalizados como precursores de materiales heterometálicos con propiedades luminiscentes, tesis doctoral

de Tania Lasanta Cascante, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**PERHALOFENILOS FUNCIONALIZADOS
COMO PRECURSORES DE MATERIALES HETEROMETÁLICOS
CON PROPIEDADES LUMINISCENTES**

Memoria presentada en el Departamento de Química
de la Universidad de La Rioja para optar al
Grado de Doctora en Química
por la Licenciada

Tania Lasanta Cascante

JOSÉ M^a LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja, y

M^a ELENA OLMOS PÉREZ, Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Perhalofenilos funcionalizados como precursores de materiales heterometálicos con propiedades luminiscentes*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Licenciada Tania Lasanta Cascante y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, Abril de 2012

Prof. Dr. José M^a López de Luzuriaga

Dra. M^a Elena Olmos Pérez

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido al desarrollo de este trabajo, tanto de forma directa como indirecta.

A los miembros de mi grupo de investigación, todo mi cariño, admiración y gratitud:

A los directores de este trabajo, el *Prof. Dr. José María López de Luzuriaga* y la *Dra. Elena Olmos*, sin los que no podría haber recorrido este camino. Gracias por abrirme las puertas al mundo de la investigación, así como por vuestra confianza, enseñanzas y apoyo tanto en el terreno profesional como en el personal.

Al *Dr. Miguel Monge*, por la realización de cálculos teóricos, su interés por el desarrollo de este trabajo y su atención en la realización de tareas docentes.

Al *Dr. Manuel Montiel (Monti)*, por guiar mis primeros pasos en el laboratorio.

A mis compañeros/as del “labo” y, sobretodo, amigos: Raquel, María, Jorge, Vilma, Eva, David, July, Elena & co, de quienes tanto he aprendido y con los que trabajar es un auténtico placer.

Al Prof. Dr. M. A. Omary y al Prof. Dr. H. Yersin, por darme la oportunidad de realizar estancias en sus grupos de investigación. Así como a todos los que han hecho de esas experiencias un antes y un después en mi vida.

Al grupo de los “platineros”, siempre dispuestos a echar una mano, y, en especial, a mis compañeros de despacho Álvaro, Julio, Sergio y Patricia.

Al resto del Departamento: orgánicos, analíticos, químico-físicos,... por tener siempre un gesto amable.

Agradezco también al M.I.C.I.N.N. la concesión de una beca F.P.U.

Por último, a todos los que sin pertenecer al mundo de la química, siempre muestran su apoyo e interés por mi trabajo:

A mis amigos/as y, en especial, a Mariana, Inma y Tato, por acompañarme en esta montaña rusa que a veces es la vida.

Y, finalmente, a mi familia. Gracias por apoyarme en cada paso y darme tanto, tanto... que no haya palabras para agradecerlo.

Gracias a todos.

No se avalanza la montaña, eres tú quien la va ascendiendo...

"El viaje más largo comienza con un sólo paso."

(Lao Tse)

INDICE

ABREVIATURAS	7
RESUMEN	9
I. INTRODUCCIÓN	11
II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
1. <u>Reactividad de bis(tetrafluoroyodofenil)auratos(I) frente a sales de plata(I).</u> ...	31
1.1. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1).	36
1.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (1)) frente a AgOClO_3 .	
1.2.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2). Reactividad en distintos disolventes: síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (3), THF (4), MeCN (5)). Estudio de las propiedades ópticas.	37
1.2.2. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6). Reactividad en distintos disolventes: síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (7), THF (8), MeCN (9)). Estudio de propiedades ópticas y cálculos teóricos.	45
1.2.3. Estudio del comportamiento vapocrómico de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (2), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (6)).	81
1.3. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (1)) frente a AgCF_3CO_2 .	
1.3.1. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (10).	102
1.3.2. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (11).	117
1.4. Bibliografía	125

2. <u>Reactividad de bis(bromotetrafluorofenil)auratos(I) frente a sales de plata(I).</u>	131
2.1. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (12).	134
2.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (12)) frente a AgOCIO_3 : síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (13), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (14)).	135
2.3. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (12)) frente a AgCF_3CO_2 .	146
2.4. Bibliografía	159
3. <u>Reactividad de tetrafluoro(difenilfosfino)fenilderivados de oro(I) frente a sales de plata(I).</u>	161
3.1. Síntesis y caracterización de precursores funcionalizados por grupos difenilfosfino.	165
3.1.1. Síntesis y caracterización de $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (17).	165
3.1.2. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18).	168
3.1.3. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (19).	170
3.2. Reactividad frente a derivados de oro(I) y sales de plata(I).	173
3.2.1. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18) frente a $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$: síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (20).	
3.2.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18) frente a AgOCIO_3 y AgCF_3CO_2 .	179
3.2.3. Reactividad de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (19) frente a AgOCIO_3 y AgCF_3CO_2 .	189
3.3. Bibliografía	200

4. <u>Reactividad de perhalobifenilfosfinocomplejos de oro(I) frente a sales de plata(I).</u>	203
4.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (25).	208
4.2. Preparación de derivados con monofosfinas. Reactividad frente a sales de plata(I).	213
4.2.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ (L = PPh ₃ (26), PPh ₂ Py (27)).	213
4.2.2. Reactividad de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ (L = PPh ₃ (26), PPh ₂ Py (27)) frente a AgOCIO ₃	220
4.2.3. Reactividad de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ (L = PPh ₃ (26), PPh ₂ Py (27)) frente a AgCF ₃ CO ₂	234
4.3. Preparación de derivados con difosfinas. Reactividad frente a sales de plata(I).	250
4.3.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ (n = 1 (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35).	250
4.3.2. Reactividad de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ (n = 1 (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) frente a AgOCIO ₃	261
4.3.3. Reactividad de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ (n = 1 (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) frente a AgCF ₃ CO ₂	269
4.4. Bibliografía	290

III. EXPERIMENTAL	293
1. Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos.	295
2. Síntesis de reactivos.	298
3. Síntesis de nuevos complejos.	299
3.1. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1).	299
3.2. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2).	301
3.3. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = Me_2CO (3), THF (4), MeCN (5)).	
3.4. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6).	308
3.5. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = Me_2CO (7), THF (8), MeCN (9)).	
3.6. Síntesis de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (10).	315
3.7. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (11).	317
3.8. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (12).	319
3.9. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ (R = $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (13), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (14)).	321
3.10. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (15).	324
3.11. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (16).	326
3.12. Síntesis de $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (17).	328
3.13. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18).	330
3.14. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (19).	333
3.15. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (20).	336
3.16. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_4]_n$ (21).	338
3.17. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (22).	341
3.18. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OCIO}_3)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]_n$ (23).	343
3.19. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$ (24).	346
3.20. Síntesis de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (25).	348

3.21. Síntesis de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (26), PPh_2Py (27)).	350
3.22. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]_n$ (28).	355
3.23. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$ (29).	358
3.24. Síntesis de $[\text{AuAg}_7(\text{CF}_3\text{CO}_2)_8(\text{PPh}_3)_2]_n$ (30).	360
3.25. Síntesis de $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Py})]_n$ (31).	363
3.26. Síntesis de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35).	365
3.27. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (36), 2 (37), 5 (38)) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (39).	375
3.28. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (40), 2 (41), 5 (42)) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (43).	386
4. Tablas de datos cristalográficos	397
5. Detalles computacionales	442
6. Bibliografía	443
 IV. CONCLUSIONES	 445

ABREVIATURAS

Bu	Butilo
dppb	1,2-bis(difenilfosfino)benceno
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm	Bis(difenilfosfino)metano
dpppe	1,5-bis(difenilfosfino)pentano
<i>i-</i>	<i>ipso-</i>
IR	Infrarrojo
L	Ligando neutro monodentado
L-L	Ligando neutro bidentado
M	Metal de transición
<i>o-</i>	<i>orto-</i>
<i>p-</i>	<i>para-</i>
Ph	Fenilo
Py	Piridina
PPh₂Py	Difenil-2-piridilfosfina
R	Arilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
tht	Tetrahidrotiofeno
tfa	Trifluoroacetato
TGA	Análisis termogravimétricos (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
XPD	Difracción de rayos X de polvo (<i>X-Ray Powder Diffraction</i>)

En Espectrometría de masas

DCTB	1,1-Dicloro-4- ^t butilfenil-3-metilbutadieno
DIT	Ditranol
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
<i>m/z</i>	Masa/Carga

En Infrarrojo

v	Número de onda
a	Ancha
d	Débil
f	Fuerte
m	Media
mf	Muy fuerte

En Rayos X

Goof	Bondad de ajuste (Goodness of Fit)
-------------	---------------------------------------

En RMN

J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
s	Singlete
dd	Doblete de dobletes
pt	Pseudotriplete
q	Cuadruplete
t	Triplete

En Luminiscencia

τ	Tiempo de vida de emisión
λ_{exc}	Longitud de onda de los máximos de excitación
λ_{em}	Longitud de onda de los máximos de emisión
IL	Intraligando
MLCT	Transferencia de carga del metal al ligando
LMCT	Transferencia de carga del ligando al metal

En Cálculos Teóricos

- DFT** Teoría del Funcional de la Densidad
(*Density Functional Theory*)
- TD-DFT** Teoría del Funcional de la Densidad
Dependiente del Tiempo
(*Time-Dependent-Density Functional Theory*)
- HOMO** Orbital ocupado de más alta energía
(*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO** Orbital vacío de más baja energía
(*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- SOMO** Orbital molecular ocupado por un electrón
de más alta energía
(*Single Occupied Molecular Orbital*)

RESUMEN

El presente trabajo está dedicado a la síntesis y caracterización de nuevos complejos homonucleares de oro(I) con ligandos perhalofenilo funcionalizados por distintos grupos o átomos dadores, así como al estudio de su reactividad frente a sales de plata(I), lo que ha permitido sintetizar y caracterizar nuevos derivados heteronucleares de oro(I) y plata(I) que presentan interacciones metalofílicas. Además, se ha llevado a cabo un estudio experimental y teórico que ha permitido confirmar la naturaleza y propiedades de estas especies. Así, en función de los sustratos básicos de oro(I) empleados, se ha dividido esta memoria en cuatro capítulos:

El primer apartado se centra en la síntesis de derivados heteronucleares de oro(I) y plata(I), empleando como precursores básicos los derivados aniónicos $[\text{AuR}_2]^-$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$). Nuestro principal objetivo reside en estudiar la influencia que la posición del sustituyente dador en el arilo ejerce en las disposiciones estructurales de los compuestos, así como en sus propiedades fotofísicas. Además, en este apartado se incluye un estudio del comportamiento vapocrómico que presentan algunos de estos derivados, así como cálculos teóricos que ayudan a la comprensión de la diferente reactividad y propiedades ópticas de algunos compuestos.

En el capítulo 2 se analiza la capacidad dadora de los precursores aniónicos $[\text{AuR}_2]^-$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$) en reacciones ácido-base frente a sales ácidas de plata(I) como perclorato o trifluoroacetato de plata, lo que permite analizar la influencia que la presencia de un nuevo átomo dador, como bromo, así como su posición relativa

al centro de oro(I), ejercen en los derivados finales y compararlos con los resultados del capítulo anterior.

El capítulo 3 está dedicado a la preparación de nuevos precursores básicos de oro(I), neutros y aniónicos, que presentan ligandos perhalofenilo funcionalizados por un grupo fósforo-dador, así como al estudio de su reactividad frente a sales ácidas de plata(I), caracterización y estudio de las propiedades fotofísicas de los nuevos derivados.

El cuarto y último apartado de esta memoria se refiere a la síntesis de precursores neutros de oro(I) sustituidos por ligandos de tipo bifenilo y fosfina y a su empleo en reacciones ácido-base frente a sales de plata(I). Así, se han utilizado varias monofosfinas, como PPh_3 o PPh_2Py , y difosfinas, como dppm , dppe , dpppe o dppb , lo que ha permitido analizar la influencia que la longitud o flexibilidad de la cadena alquímica o arílica de la difosfina ejercen en la disposición estructural de estos precursores, así como en la posterior reactividad de los mismos. De esta manera, hemos obtenido productos con una gran diversidad estructural y diferente comportamiento fotofísico. Finalmente, la realización de cálculos teóricos ha permitido profundizar en el análisis de las propiedades de algunas especies.

INTRODUCCIÓN

1. Oro

Elemento químico de número atómico 79, perteneciente al *Grupo 11* de la Tabla Periódica, y de símbolo químico **Au** (del latín *aurum*, "brillante amanecer"), el oro es un metal de transición amarillo rojizo, blando, dúctil, maleable y buen conductor del calor y de la electricidad. No reacciona con la mayoría de los productos químicos, pero es sensible al cloro y al agua regia, mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico denominada así por su capacidad para disolver al "rey de los metales".¹

Se trata de un metal poco abundante en la corteza terrestre. Dado que es relativamente inerte, suele encontrarse en la naturaleza en estado puro, en forma de pepitas o pequeñas inclusiones en algunos minerales, vetas de cuarzo, pizarra, rocas metamórficas y depósitos aluviales originados de estas fuentes.

Debido a su carácter noble, el oro es uno de los metales tradicionalmente empleados para acuñar monedas. Además, por su resistencia a la corrosión, se utiliza en joyería, industria y electrónica.

La transición desde la artesanía hacia una investigación basada en las necesidades tecnológicas,² ha permitido también el desarrollo de la química de este metal en innumerables ramas científicas de gran interés y aplicación en numerosos campos, como la astronomía, la medicina, la industria aeronáutica, etc.

Pese a tratarse de un metal noble, el oro puede formar muchos compuestos, generalmente con bajos índices de coordinación y alta tendencia a la linealidad (L-Au-L), en el caso de Au(I), o a la formación de complejos planocuadrados, en el caso de Au(III). Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3, aunque con menor frecuencia también se encuentra en los estados de oxidación +2 ó +5 con ligandos muy electronegativos, como el fluoruro, llegándose incluso a alcanzar el estado de oxidación +7.

En las tres últimas décadas, el estudio de compuestos de oro ha experimentado un gran avance, como consecuencia de sus enormes posibilidades. Éstas se deben a que el oro es el elemento químico que presenta mayores efectos relativistas,³ por lo que sufre la mayor contracción del radio atómico de los metales comunes, lo que se manifiesta como un mínimo en su serie desde el *Grupo 1* (Cs) al *Grupo 18* (Rn) (Figura 1).

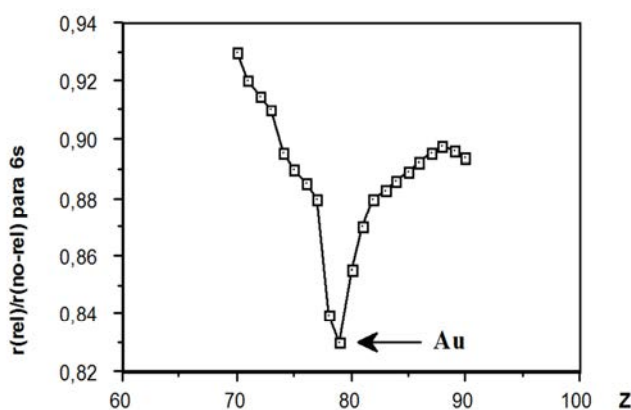


Figura 1. Fracción $r(\text{relativista})/r(\text{no relativista})$ frente al número atómico para electrones **6s**.

Como consecuencia de estos efectos, destaca la concurrencia en este metal de una serie de hechos poco habituales:

- Si bien presenta color negro, rubí, azul o morado cuando se encuentra en grados de división finos,^{1,2} el oro aparece en estado masivo como un metal amarillo debido a que los efectos relativistas hacen que la separación energética entre la banda **5d** llena y el nivel de Fermi (esencialmente la banda **6s**) sea pequeña, de modo que los electrones pueden ser excitados por parte de los fotones de luz visible incidente. De este modo, la absorción se produce en el azul del espectro visible, emitiendo en el complementario.
- Su electronegatividad es la más alta entre los metales.

- Su potencial electroquímico es más bajo que para cualquier otro metal, lo que implica que su forma catiónica se reduce fácilmente a estado metálico y evidencia la durabilidad del oro metálico frente a factores externos.
- Por otra parte, si bien no es frecuente mencionar valores de electroafinidad para los metales, puesto que normalmente éstos no se encuentran en forma aniónica, el caso del oro es excepcional debido a que forma aniones Au^- con relativa facilidad.⁴⁻⁷

Pero además, el desarrollo experimentado en la química de oro durante las últimas décadas, en todos sus estados de oxidación y en especial en oro(I), ha generado nuevas observaciones en torno al carácter único de este elemento. Así, el fenómeno más llamativo es la tendencia que presentan los centros de oro(I) a situarse a distancias inferiores a la suma de sus radios de Van der Waals ($r_{\text{vdwAu}} = 1.62 \text{ \AA}$), generando dímeros, oligómeros o polímeros con contactos cortos oro...oro.^{8,9} La existencia de estas interacciones entre centros metálicos de capa cerrada ($\text{Au(I)}: [\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$) resulta sorprendente desde el punto de vista de la teoría clásica de enlace, según la cual no debieran existir las interacciones $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ sino que cabría esperar repulsiones de tipo culómbico. Así, en 1988 Hubert Schmidbaur acuñó el término *Aurofilia* con el objetivo de definir el nuevo tipo de interacción observado en los compuestos de oro(I).¹⁰ Más adelante, estudios llevados a cabo por Pyykkö y Zhao permitieron atribuir el fenómeno de la aurofilia a efectos de correlación electrónica (dispersión) reforzados por efectos relativistas.¹¹ La energía generada por la atracción entre centros de oro(I) es comparable a un enlace de hidrógeno fuerte ($\sim 45 \text{ kJ/mol}$),^{12,13} lo que sitúa a este tipo de enlace en una posición intermedia entre el enlace clásico covalente/iónico y las interacciones de Van der Waals.

2. Oro y plata

El concepto original *Aurofilia*, acuñado para describir lo que parecía una característica innata del oro(I), se ha observado como un hecho más general en otros centros metálicos con configuraciones electrónicas d^8 , d^{10} o s^2 ,¹⁴⁻²² produciendo una evolución a un término más general, *Metalofilia*. Sin embargo, mientras se conocen numerosos ejemplos de contactos Au(I)⋯Au(I), el número de compuestos que presentan interacciones Au(I)⋯M es comparativamente menor, a pesar de la importancia derivada de sus propiedades fotofísicas²³ y potenciales aplicaciones,^{24,25} así como a su interés teórico.¹⁷

Debido al creciente interés en torno al estudio de las interacciones Au⋯M, en los últimos años se han descrito numerosos complejos que presentan contactos Au⋯Ag,²⁶ observándose en muchos casos distancias Au⋯Ag inferiores a las encontradas en complejos homometálicos análogos de Au⋯Au o de Ag⋯Ag.

La estrategia sintética más habitual para la obtención de derivados heterometálicos de oro y plata se basa en el empleo de ligandos polidentados, simétricos o asimétricos, que pueden actuar como ligandos puente entre los centros metálicos²⁶⁻³⁴ y, en particular, la reacción de complejos de tipo $[Au(L-L)_2]^+$ con cantidades equimoleculares de sales de plata(I), como $AgCF_3SO_3$,^{27,32} $AgOCIO_3$,³¹ o $AgBF_4$.²⁹

El primer derivado dinuclear con interacciones Au(I)⋯Ag(I) soportadas por puentes descrito fue $[AuAg(PPh_2Py)_2](ClO_4)_2$, donde el centro de oro(I) se enlaza a dos átomos de fósforo mientras que el centro de plata(I) se coordina a los dos átomos de nitrógeno de los ligandos bidentados, situándose ambos metales a una distancia de interacción Au(I)⋯Ag(I) de 2.820(1)Å.³¹

Por otra parte, el empleo del ligando asimétrico $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ en la reacción entre $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ y AgCF_3SO_3 conduce a la obtención del derivado $[\text{AuAg}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2(\text{Et}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, en el que la interacción $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Ag}(\text{I})$ encontrada es ligeramente más débil ($2.9314(5)\text{\AA}$).³² En este caso, el centro de oro(I) se encuentra coordinado a los átomos de fósforo, mientras que el centro de plata(I) se enlaza a los átomos de azufre (Figura 2).

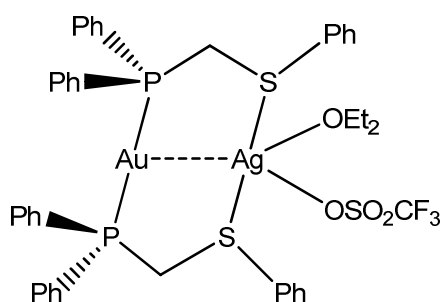


Figura 2. Representación esquemática del catión en $[\text{AuAg}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2(\text{Et}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Sin embargo, cuando el precursor de oro(I) contiene un único ligando $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ coordinado al metal a través del átomo de fósforo, tal como sucede en el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})]$, las especies heterometálicas resultantes dependen de la naturaleza del contraión de la sal de plata y de la relación molar empleada. Así, la reacción frente a AgCF_3CO_2 , en proporción molar 1:1 ó 2:1, genera la especie tetranuclear $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]$, con dos centros de oro(I) y dos de plata(I) dispuestos en zig-zag con una secuencia $\text{Au}\cdots\text{Ag}\cdots\text{Ag}\cdots\text{Au}$ (Figura 3). En este compuesto, los centros de oro y plata mantienen interacciones soportadas de $3.0335(8)\text{\AA}$, mientras que los dos átomos de plata se enlazan a través de ligandos trifluoroacetato puente ($\text{Ag-Ag } 2.8155\text{\AA}$).³²

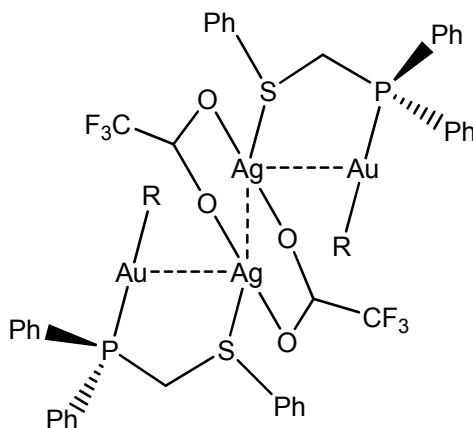


Figura 3. Representación esquemática de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]$.

Recientemente, Catalano y colaboradores abordaron la síntesis de compuestos con interacciones $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ soportadas por ligandos imidazolio N-sustituidos.^{29,35-37} Generalmente, se emplean precursores de tipo $[\text{Au(L)}_2](\text{BF}_4)$, donde el centro de oro (I) se enlaza a la parte carbeno del ligando, frente a AgBF_4 , generando derivados en los que los iones Ag^+ se coordinan a los átomos de nitrógeno de los grupos piridilo. La nuclearidad de los productos heterometálicos aislados, así como su grado de asociación, dependen de la naturaleza del ligando carbeno.

Además, la existencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ soportadas se observa en varias especies con núcleos Au_2Ag ^{33,38-40} o AuAg_2 .^{39,40} Entre ellas, cabe señalar el complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{Mes})_2(\mu\text{-dppm})_2](\text{ClO}_4)$, en el que cada ligando dppm actúa como puente entre el átomo de plata central y uno de los dos átomos de oro, generando distancias $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ de 2.944(2) y 2.946(2) Å (Figura 4); o las especies triangulares $[\text{AuAg}_2(\text{carb})(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]$, $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{carb})_2(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})]$ y $[\text{AuAg}_2(\text{bzim})(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]$ (bzim = 1-bencil-2-imidazolato; carb = $-\text{C}(\text{OEt}_2)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$), que muestran contactos intramoleculares $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ (3.21-3.28 Å) correspondientes a interacciones metal-metal muy débiles, y que se asocian en dímeros a través de contactos intermetálicos $\text{Au}\cdots\text{Ag}$.

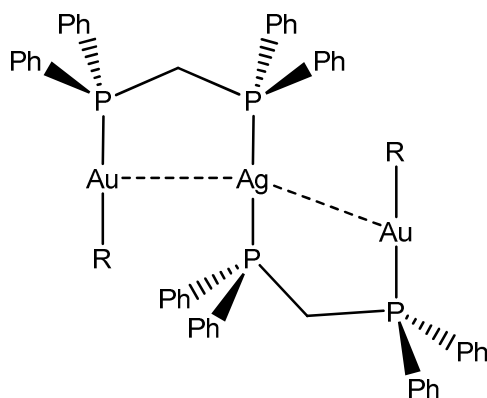


Figura 4. Representación esquemática del catión en $[\text{Au}_2\text{AgR}_2(\mu\text{-dppm})_2](\text{ClO}_4)$ ($\text{R} = \text{Mes}$).

Sin embargo, son escasos los compuestos en los que el centro de plata se encuentra coordinado exclusivamente a los átomos de oro, exhibiendo contactos no soportados $\text{Au}\cdots\text{Ag}$. Así, además del cluster $[\text{Ag}\{\text{Au}_3(\mu\text{-C}^2, \text{N}^3\text{-bzim})_3\}_2](\text{BF}_4)$ (Figura 5),⁴¹ se han descrito otros dos compuestos. En primer lugar, el derivado $[\text{Ag}\{\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-dppm})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, procedente de la reacción de $[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-dppm})]$ frente a AgCF_3SO_3 en proporción molar 2:1, en el que dos unidades del precursor de oro(I) se coordinan a un centro de plata a través de cuatro enlaces oro-plata (2.718(1)/2.782(1) Å) en un núcleo tetraédrico distorsionado Au_4Ag (Figura 6).⁴² Por otra parte, el tratamiento de $[\text{PPN}][\text{Au}(\text{trip})\text{Cl}]$ (PPN = bis(trifenilfosfino)imino; trip = 2,4,6-triisopropilfenil) con AgCF_3SO_3 conduce a la obtención del complejo $[\text{Ag}\{\text{Au}(\mu\text{-trip})\}_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, que muestra un núcleo Au_6Ag , con el átomo de plata en la posición central de un hexágono regular constituido por átomos de oro y los carbonos *ipso* de los grupos aromáticos actuando como puentes entre dos átomos de oro consecutivos.⁴³

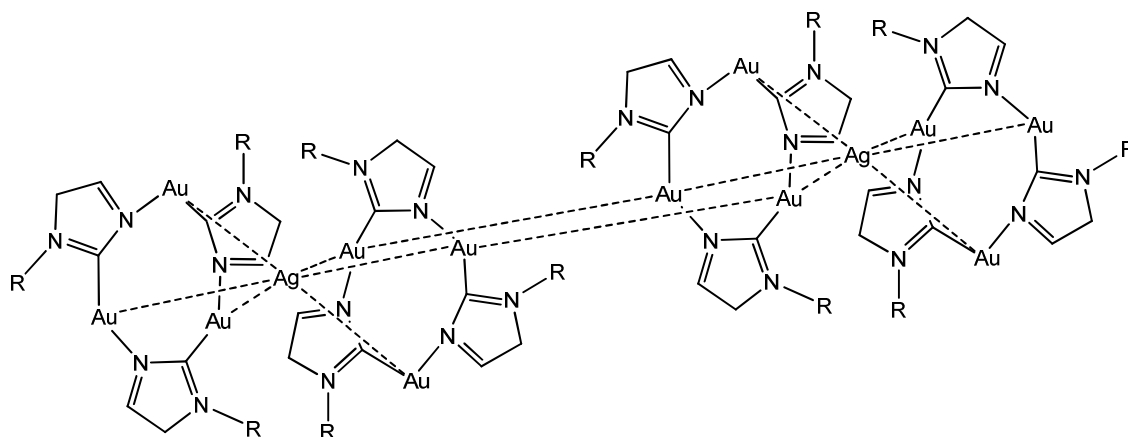


Figura 5. Expansión del catión en $[Ag\{Au_3(\mu-C^2,N^3\text{-bzim})_3\}_2](BF_4)$.

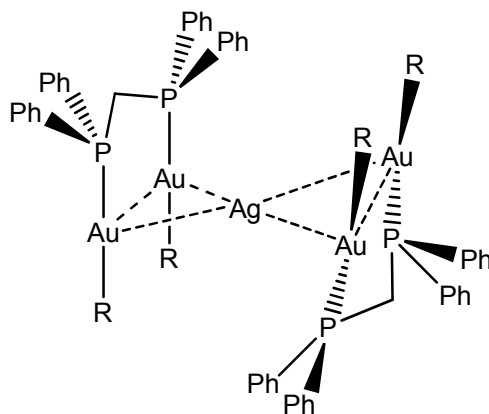


Figura 6. Representación esquemática de $[Ag\{Au_2(CH_2SiMe_3)_2(\mu\text{-dppm})\}_2]^+$.

Otra estrategia más novedosa para la síntesis de materiales supramoleculares heteronucleares consiste en llevar a cabo reacciones ácido-base entre un precursor de oro(I), neutro o aniónico, y una sal que contiene el heterometal (Cu(I), Ag(I) o Tl(I))⁴⁴ que presenta carácter de ácido de Lewis. En estos estudios se ha observado que, tanto la estructura como las propiedades que presentan estos materiales, dependen fundamentalmente del número y tipo de interacciones $M\cdots M$ que contienen, así como de los entornos de coordinación en los centros metálicos y del tipo de ligandos que los acompañan.

En esta dirección, nuestro grupo de investigación ha contribuido con un número de publicaciones en las que se describen reacciones entre precursores aniónicos de oro(I) (bis(perhalofenil)auratos(I)) y sales de plata, que actúan como ácidos de Lewis.^{27,45-50}

El primer derivado de oro y plata aislado a partir de esta estrategia sintética se obtuvo a través de la reacción de $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y AgOCIO_3 , y se identificó como un polímero constituido por unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$, capaz de reaccionar con ligandos neutros generando derivados de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$ (Figura 7).^{45,51-54}

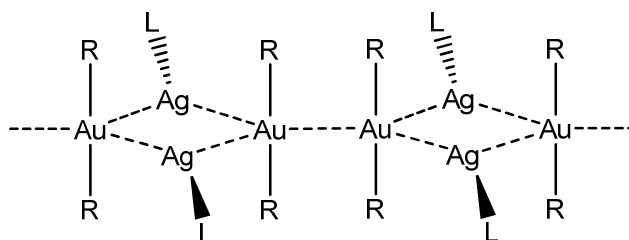


Figura 7. Expansión esquemática de derivados de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$.

La utilización como sustratos básicos de bis(perhalofenil)auratos(I) con grupos arilo que presentan distinta electronegatividad y, por tanto, diferente capacidad dadora, permite realizar un estudio comparativo de la influencia de los grupos arilo unidos a oro(I) en la reactividad de los aniones complejos $[\text{AuR}_2]^-$ y en las propiedades que presentan los compuestos heterometálicos obtenidos. Estos estudios han demostrado la influencia que la naturaleza del precursor básico de oro(I) ejerce en la estructura y propiedades ópticas⁵⁵ de los complejos sintetizados. Así, la introducción de modificaciones en el precursor de oro(I), que actúa como dador en las reacciones ácido-base, permite aumentar las posibilidades coordinativas, lo que previsiblemente modificará las propiedades de los materiales sintetizados e influirá, por tanto, en sus propiedades ópticas.

A la vista de los antecedentes expuestos, en el presente trabajo nos proponemos llevar a cabo la síntesis de compuestos organometálicos homonucleares de oro(I) con ligandos perhalofenilo funcionalizados para, posteriormente, evaluar su reactividad frente a sales de plata(I) y analizar la influencia de estos ligandos en las propiedades ópticas y disposiciones estructurales de los derivados finales.

Así, en el **Capítulo 1** de esta memoria se recoge un estudio sobre la reactividad de complejos organometálicos de oro(I), bis(tetrafluoroyodofenil)auratos(I), frente a sales de plata(I), describiendo la síntesis, caracterización estructural y propiedades ópticas de los nuevos derivados heterometálicos obtenidos. Estos materiales combinan interacciones aurofílicas, metalofílicas y enlaces con halógenos, que se analizan mediante cálculos teóricos. Por último, se recoge un análisis detallado de la capacidad que presentan algunos de estos materiales para actuar como sensores de moléculas volátiles.

De modo semejante, en el **Capítulo 2** se emplean precursores de tipo bis(bromotetrafluorofenil)aurato(I) con el fin de estudiar la influencia que la sustitución de átomos de yodo por átomos de bromo en el precursor básico de oro(I) ejerce en su posterior reactividad frente a sales ácidas de plata(I). Nuevamente, el estudio incluye la síntesis, caracterización estructural y propiedades ópticas de los derivados heterometálicos obtenidos.

En el **Capítulo 3** se aborda la preparación de derivados heterometálicos de oro(I) y plata(I) a partir de nuevos precursores básicos de oro(I), neutros o aniónicos, con ligandos perhalofenilo funcionalizados por grupos fósforo-dadores, mientras que el **Capítulo 4** se centra en la síntesis de precursores neutros de oro(I) de tipo $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ (L = monofosfina) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-L-L})]$ (L-L = difosfina), así como en el posterior análisis de su reactividad frente a sales metálicas

ácidas de plata(I), en ambos con el objetivo de preparar derivados heteronucleares de oro y plata de distinta nuclearidad a partir de complejos de oro(I) con distintas propiedades dadoras. También se incluye la caracterización estructural y el análisis de las propiedades ópticas de los nuevos compuestos sintetizados.

3. Bibliografía

- [1] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; Butterworth Heinemann: Leeds, **1997**.
- [2] Laguna, A.; Laguna, M.; Gimeno, M. C. *Complejos polinucleares de oro: interacciones y enlace metal-metal*. 25 Reunión bienal, RSEQ: Vitoria-Gasteiz, **1994**.
- [3] Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *19*, 41.
- [4] Mudring, A. V.; Jansen, M.; Daniels, J.; Krämer, S.; Mehring, M.; Prates Ramalho, J. P.; Romero, A. H.; Parrinello, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120.
- [5] Zintl, E.; Goubeau, J.; Dullenkopf, W. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *153*, 1.
- [6] Sommer, A. H. *Nature* **1943**, *152*, 215.
- [7] Dietzel, P. D. C.; Jansen, M. *Chem. Comm.* **2001**, 2208.
- [8] Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3.
- [9] Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
- [10] Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417.
- [11] Pyykkö, P.; Zhao, Y. F. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 622.
- [12] Codina, A.; Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Rodríguez, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6781.
- [13] Gade, L. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *19*, 3573.
- [14] Schmidbaur, H. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391.
- [15] Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.

- [16] Schmidbaur, H.; Grohmann, A. en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Gold Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. Eds.; Pergamon: Oxford **1995**, p. 1.
- [17] Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [18] Pyykkö, P.; Zhao, Y. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 604.
- [19] Pyykkö, P.; Li, J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 586.
- [20] Pyykkö, P.; Li, J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2630.
- [21] Pyykkö, P.; Straka, M. *Phys. Chem.* **2000**, *2*, 2489.
- [22] Crespo, O.; Laguna, A.; Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Jones, P. G.; Teichert, M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Schütz, M.; Werner, H. *J. Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4786.
- [23] Forward, J. M.; Fackler, Jr., J. P.; Assefa, Z. en *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Roundhill, D. M., Fackler, Jr., J. P. Eds.: Plenum: New York, **1999**, p. 195.
- [24] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M. Spanish Patent P200001391, **2003**.
- [25] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Laguna, A.; Mohammed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022.
- [26] Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *334*, 376.
- [27] Crespo, O.; Fernández, E. J.; Gil, M.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1319.
- [28] Catalano, V. J.; Horner, S. J. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8430.

- [29] Catalano, V. J.; Malwitz, M. A.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5714.
- [30] Römbke, P.; Schier, A.; Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 235.
- [31] Olmos, M. E.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.*, **1997**, *52b*, 203.
- [32] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Rodríguez, M. A.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 636.
- [33] Vicente, J.; Chicote, M. T.; Lagunas, M. C.; Jones, P. G. *Chem. Comm.*, **1991**, 1730.
- [34] Vicente, J.; Chicote, M. T.; Lagunas, M. C. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3748.
- [35] Catalano, V. J.; Moore, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6558.
- [36] Catalano, V. J.; Etogo, A. O. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6041.
- [37] Catalano, V. J.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5608.
- [38] Contel, M.; Garrido, J.; Gimeno, M. C.; Jiménez, J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 157.
- [39] Mohammed, A. A.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5012.
- [40] Ahmed, A. A.; Galassi, R.; Papa, F.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7770.
- [41] Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Chem. Comm.* **1998**, 95.
- [42] Contel, M.; Garrido, J.; Gimeno, M. C.; Laguna, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1083.
- [43] Cerrada, E.; Contel, M.; Valencia, A. D.; Laguna, M.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2353.

- [44] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. *Dalton Trans. Perspective* **2007**, 1969.
- [45] Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7287.
- [46] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4307.
- [47] Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 5931.
- [48] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Runeberg, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 750.
- [49] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20652.
- [50] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069.
- [51] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodriguez-Castillo, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3639.
- [52] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 285.
- [53] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Manzano, B. R.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *Chem. Comm.* **1981**, 1097.
- [54] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puelles, R. C.; Saenz, J. C. *Dalton Trans.* **2005**, 1162.

- [55] López-de-Luzuriaga, J. M. en *Luminescence of supramolecular gold-containing materials* in *Modern supramolecular gold chemistry; gold-metal interactions and applications*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**, p. 347.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1

REACTIVIDAD DE BIS(TETRAFLUOROYODOFENIL)AURATOS(I) FRENTE A
SALES DE PLATA(I).

Dado el interés teórico y experimental generado en los últimos años en torno a la existencia de interacciones aurofílicas¹⁻⁶ y, de forma más general, en torno a interacciones metalofílicas entre oro(I) y diferentes centros metálicos de capa cerrada,⁷⁻¹⁰ como plata(I),¹¹⁻¹⁵ nuestro grupo de investigación ha profundizado en el empleo de la estrategia ácido-base entre precursores básicos de oro(I) (bis(perhalofenil)auratos(I)) y sales ácidas de plata(I),¹⁶⁻¹⁸ con el objetivo de sintetizar compuestos heteropolinucleares con contactos Au...Ag no soportados.

La química de aril derivados de oro es una de las subdisciplinas más relevantes en química organometálica y ha dado lugar a la publicación de varios artículos de revisión desde 1986.¹⁹⁻²⁴ En estos se ha podido comprobar cómo el número de aril derivados de oro sintetizados ha aumentado considerablemente gracias al uso de grupos perhalofenilo, que confieren a los compuestos una mayor estabilidad cinética y termodinámica y, por otro lado, se ha demostrado la influencia que la naturaleza del precursor básico de oro(I) ejerce en la estructura y propiedades ópticas de los complejos sintetizados.²⁵ Sin embargo, el número de compuestos organometálicos homolépticos de oro(I) descritos hasta la fecha es muy limitado y sólo se conocen cinco ejemplos del tipo $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2, \text{FMes}$ (Fmes = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$)).^{22,23,26,27}

Durante los últimos años, nuestro grupo de investigación ha avanzado en el estudio de la reactividad de derivados de oro(I) con nuevos grupos perhalofenilo, como los que provienen de la introducción en el anillo de un nuevo átomo o grupo dador, como cloro, con lo que las posibilidades de coordinar nuevos heterometales aumenta.¹⁸

El empleo de precursores de oro(I) constituidos por grupos perhalofenilo sustituidos por otros halógenos resulta de especial interés debido a que favorece la formación de interacciones secundarias que contribuyen a la estabilidad de los sistemas. El enlace con halógenos²⁸⁻³¹ es un tipo de interacción intermolecular relativamente poco explorado, de crítica relevancia en la estructura y propiedades de sistemas que contienen halógenos y que carecen de otras interacciones fuertes direccionales. Este tipo de interacción, de notable fortaleza ($5-180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), aparece entre un halógeno (X) y una base de Lewis de carácter dador (D), tiene un marcado carácter direccional ($\text{D}\cdots\text{X}-\text{Y}$ (Y = C, N, X, ...)) y resulta de crítica relevancia en la estructura y propiedades de los derivados finales, de modo que posee importantes aplicaciones en los campos de la ingeniería cristalina, superconductores, cristales líquidos o separación analítica, además de explicar las interacciones sustrato-receptor.²⁷⁻³¹

Para evaluar cualitativamente la importancia de las interacciones aurofílicas, metalofílicas y enlaces con halógenos en las propiedades de nuevos compuestos heterometálicos de oro(I) y plata(I), abordamos en este capítulo el estudio de la reactividad de precursores básicos de oro(I) con ligandos perhalofenilo sustituidos por yodo en posición *orto* o *para* respecto al centro metálico.

Hasta la fecha, los únicos datos encontrados en la bibliografía acerca de la reactividad de bis(tetrafluoroyodofenil)auratos(I) frente a sales metálicas son los publicados por nuestro grupo de investigación para describir la síntesis de las cadenas

poliméricas $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}_2(\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2)_3]\}_n$ y $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}(\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2)_2]\}_n$ a partir de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ y TlPF_6 en distintas proporciones molares.³²

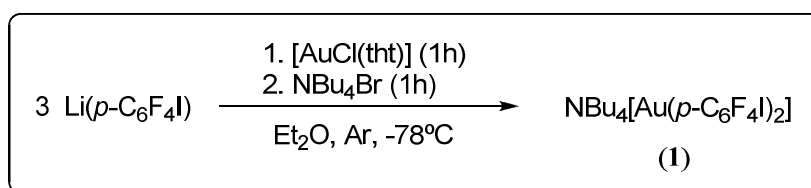
Con estos antecedentes, decidimos estudiar la reactividad del precursor básico $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ frente a sales de plata(I), para analizar la influencia que los efectos estéricos y las propiedades electrónicas del ligando $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ ejercen sobre las interacciones intermetálicas, las estructuras y, en consecuencia, las propiedades ópticas de los derivados heteronucleares generados.

De modo semejante, abordamos el estudio de la síntesis y reactividad del precursor básico de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$, con objeto de comparar los resultados obtenidos para los precursores anteriores, ya que el átomo de yodo en posición *para* favorecerá, presumiblemente, la formación de enlaces metal-halógeno debido a que la disposición del ligando arilo minimiza el impedimento estérico.

Así, en este capítulo estudiamos la reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$) frente a sales de plata, como perclorato o trifluoroacetato de plata, para observar la influencia que el átomo de yodo del grupo arilo ejerce en los complejos finales. Además, el empleo de distintas sales ácidas de plata(I) permite preparar derivados heteronucleares de Au/Ag de distinta nuclearidad. Estudios realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación pusieron de manifiesto la capacidad que presenta la sal ácida AgCF_3CO_2 de reaccionar con especies básicas de oro(I) dando lugar a productos de diversa composición y con diferentes relaciones molares Au/Ag, en los que generalmente el ligando trifluoroacetato actúa como ligando puente y favorece la formación de un mayor número de interacciones intermetálicas, con las consecuencias tanto ópticas como estructurales que éstas pudieran implicar.^{17,18,33}

1.1. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (**1**).

El complejo $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (**1**) se obtiene mediante la adición de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ sobre una disolución recién preparada de $\text{Li}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})$ y posterior reacción con NBu_4Br , siguiendo el procedimiento descrito para compuestos análogos³⁴ (Ecuación I.1). Los datos analíticos y espectroscópicos concuerdan con la estequiometría propuesta para **1**. Es soluble en acetona, tetrahidrofurano, disolventes halogenados o alcoholes e insoluble en hexano o dietiléter.



Ecuación I.1

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, absorciones a 1639 (d), 1556 (d), 1107 (m) y 894 cm^{-1} (f), correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{C-F})$, $\nu(\text{C-I})$ y $\nu(\text{Au-C})$. Además, se pone de manifiesto la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha a 883 cm^{-1} , lo que se confirma con el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 , que muestra señales correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos metileno y metilo a 3.04 (m), 1.50 (m), 1.32 (m) y 0.93 (m) ppm. También en su espectro de masas MALDI-TOF(+) en ditranol se observa el pico atribuido al catión NBu_4^+ a $m/z = 242$ (100%). Por otra parte, en el espectro de masas MALDI-TOF(-) de **1**, se observan las señales correspondientes a la unidad bis(aril)aurato(I) a $m/z = 747$ (100%).

Además, su espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 muestra las señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor inequivalentes a -113.5 y -123.8 ppm, que aparecen como multipletes por tratarse de un sistema de primer orden $\text{AA}'\text{XX}'$ (Figura I.1). Al igual que en otros derivados metálicos con grupos perhalofenilo

semejantes a los que se incluyen en este trabajo,^{35,36} los átomos de flúor en posición *orto* respecto al centro de oro(I) aparecen más desapantallados debido a que aportan más densidad electrónica al enlace Au-C que los restantes átomos de flúor. Así, en general, conforme más alejados quedan éstos del metal, aparecen desplazados a campo más alto.

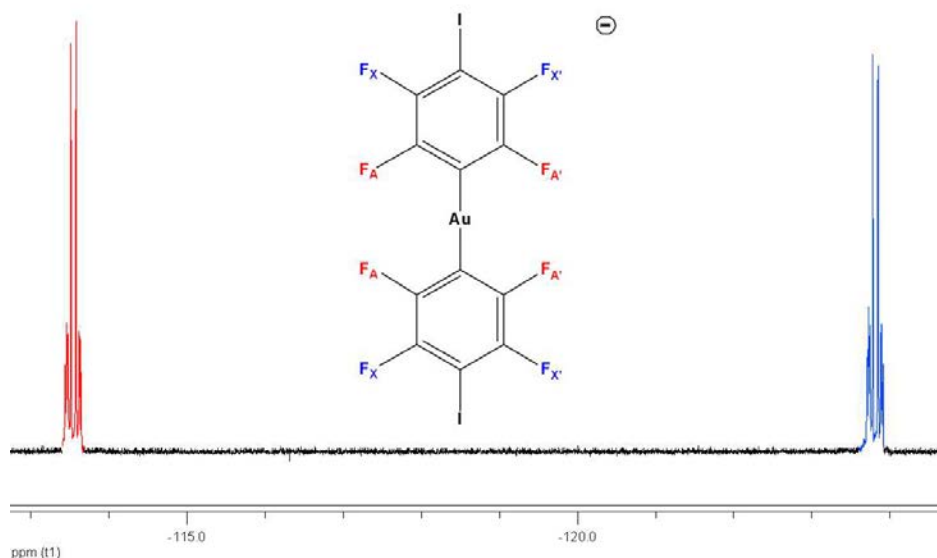
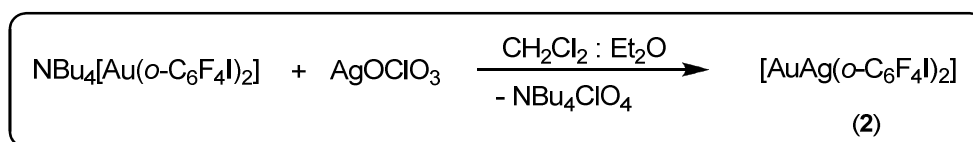


Figura I.1. Espectro de RMN de ^{19}F de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1) en acetona- D_6 .

1.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$) (1) frente a AgOClO_3 .

1.2.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2). Reactividad en distintos disolventes: síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (3), THF (4), MeCN (5)). Estudio de las propiedades ópticas.

En primer lugar, estudiamos la reactividad del compuesto $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ frente a AgOClO_3 en proporción molar 1:1 en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1), aislando el producto de reacción como un sólido rojo (Ecuación I.2). Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto concuerdan con una estequiometría $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$.



Ecuación I.2

El compuesto **2** es soluble en disolventes coordinantes tales como tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo e insoluble en diclorometano, dietiléter o hexano. Su espectro de infrarrojo muestra las absorciones asociadas al arilo (*o*-C₆F₄I)⁻ enlazado a oro(I) a 1606 (f), 1589 (f), 1083 (mf) y 812 cm⁻¹ (mf). Además, en condiciones de espectrometría de masas MALDI-TOF(-), empleando ditranol como matriz, se observan las señales correspondientes a los fragmentos [Au₂AgR₄-I]⁻, a *m/z* = 1474 (30%), y [Au₂AgR₄]⁻, a *m/z* = 1600 (100%) (R = *o*-C₆F₄I).

En la caracterización del derivado **2** por RMN empleamos los disolventes deuterados (CD₃)₂CO, THF-D₈ o CD₃CN, debido a la baja solubilidad que presenta este compuesto en disolventes clorados y que impide la acumulación del espectro de RMN de ¹⁹F. Así, tal como se muestra en la Figura I.2, el espectro de RMN de ¹⁹F de **2** en CD₃CN muestra el patrón de (*o*-C₆F₄I)⁻ enlazado a centros de oro(I). Las posiciones de las señales en el espectro son similares a las del producto de partida NBu₄[Au(*o*-C₆F₄I)₂],³² probablemente debido a que las interacciones intramoleculares Au⋯Ag no se mantienen en disolución.

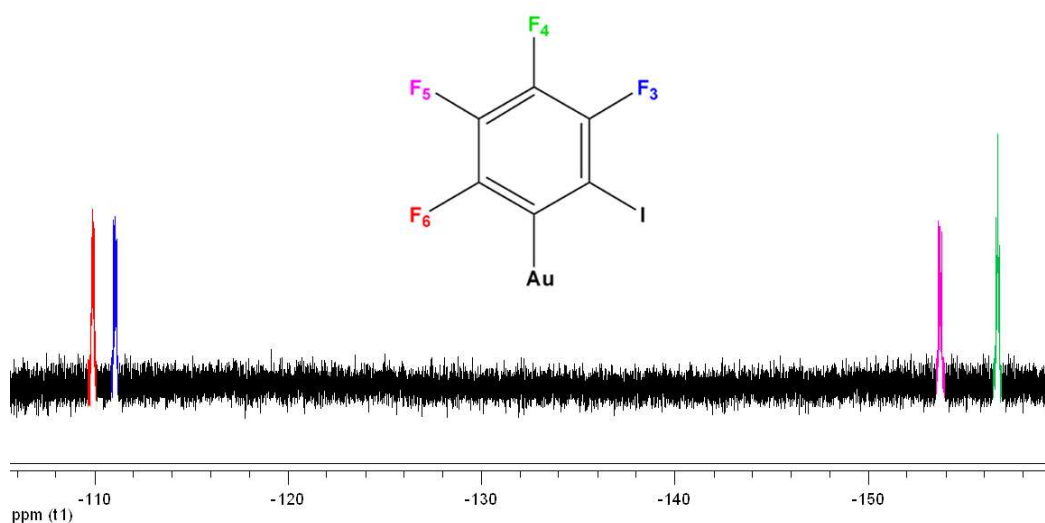
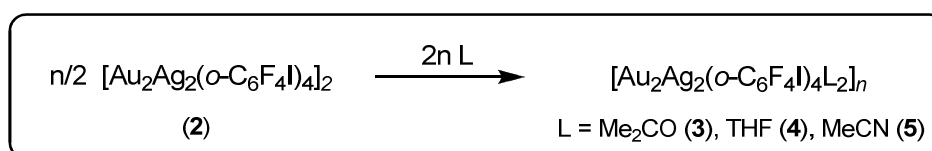


Figura I.2. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**) en CD_3CN .

La disolución del complejo **2** en acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo y posterior evaporación del disolvente, conduce a la obtención de productos de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = acetona (**3**), tetrahidrofurano (**4**), acetonitrilo (**5**)) (Ecuación I.3) como sólidos de colores naranja (**3**, **4**) o rojo (**5**). El rendimiento de estas reacciones es prácticamente cuantitativo.



Ecuación I.3

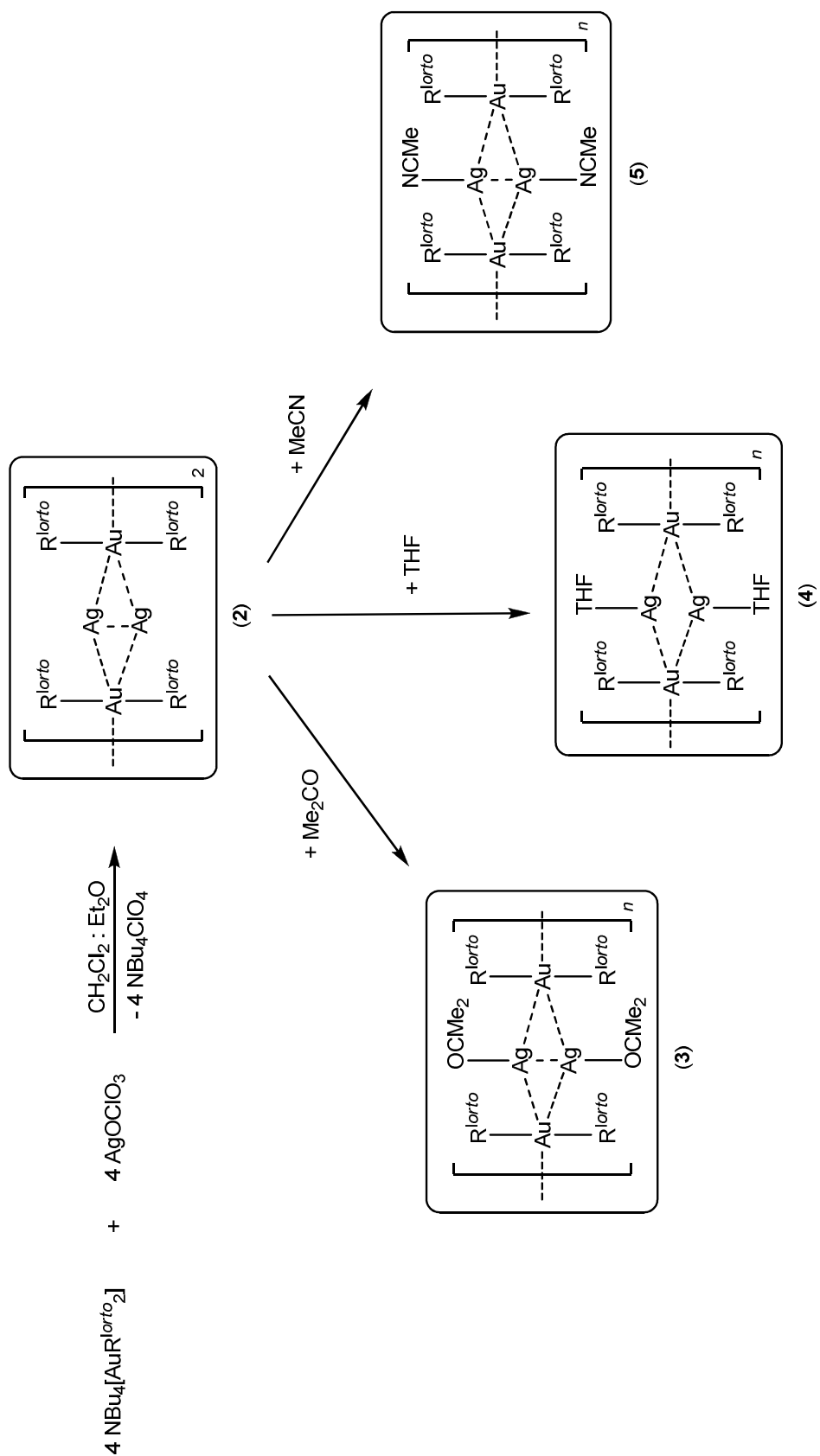
Las disoluciones de estos complejos en sus respectivos disolventes son estables al aire y a la humedad durante algunas horas. La presencia de los ligandos neutros oxígeno o nitrógeno-dadores se confirma en sus respectivos espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 , que muestran un singlete a 2.17 ppm, correspondiente a acetona (**3**), dos multipletes a 3.75 y 1.85 ppm, correspondientes a tetrahidrofurano (**4**), y un singlete a 2.17 ppm, correspondiente a acetonitrilo (**5**). Estos desplazamientos químicos son similares a los de los correspondientes ligandos libres, lo que está de acuerdo con un

proceso de disociación en disolución. Los espectros de RMN de ^{19}F de estos complejos se han llevado a cabo en sus respectivos disolventes deuterados, ya que la baja solubilidad que presentan en disolventes clorados no permite la acumulación de los mismos, y muestran el patrón de $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a centros de Au(I), previamente señalado en la Figura I.2.

Por otra parte, los espectros de masas MALDI-TOF(-) en DCTB (**3**) o ditranol (**4**, **5**) muestran los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 747$ (60% (**3**), 100% (**4**), 10% (**5**)) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1600$ (100% (**3**, **5**), 70% (**4**)) ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$).

Finalmente, los espectros de infrarrojo de las especies **3-5** en Nujol muestran, entre otras, las absorciones asociadas al arilo $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a oro(I) a 1611-1608 (f), 1589-1583 (f), 1083-1080 (mf) y 807 cm^{-1} (mf). Además, el espectro del derivado **3** presenta una banda a 1699 cm^{-1} correspondiente al grupo ceto $\nu(\text{C}=\text{O})$; el del compuesto **4** a 923 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$; y el de **5** a 2297 y 2264 cm^{-1} , asociadas a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

A continuación, en el Esquema I.1, se recogen a modo de resumen las reacciones y productos descritos en este apartado.



Esquema I.1

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

Los compuestos **2-5** muestran intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Los máximos de excitación, localizados a 420 (**2**) o 370 nm (**3-5**), conducen a máximos de emisión a 575 (**2**), 585 (**3**), 640 (**4**) y 630 nm (**5**) a temperatura ambiente. A 77 K, las emisiones observadas se desplazan a 560 ($\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm) (**2**), 610 (**3**), 715 ($\lambda_{\text{exc}} = 640$ nm) (**4**) y 673 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm) (**5**) (Figura I.3).

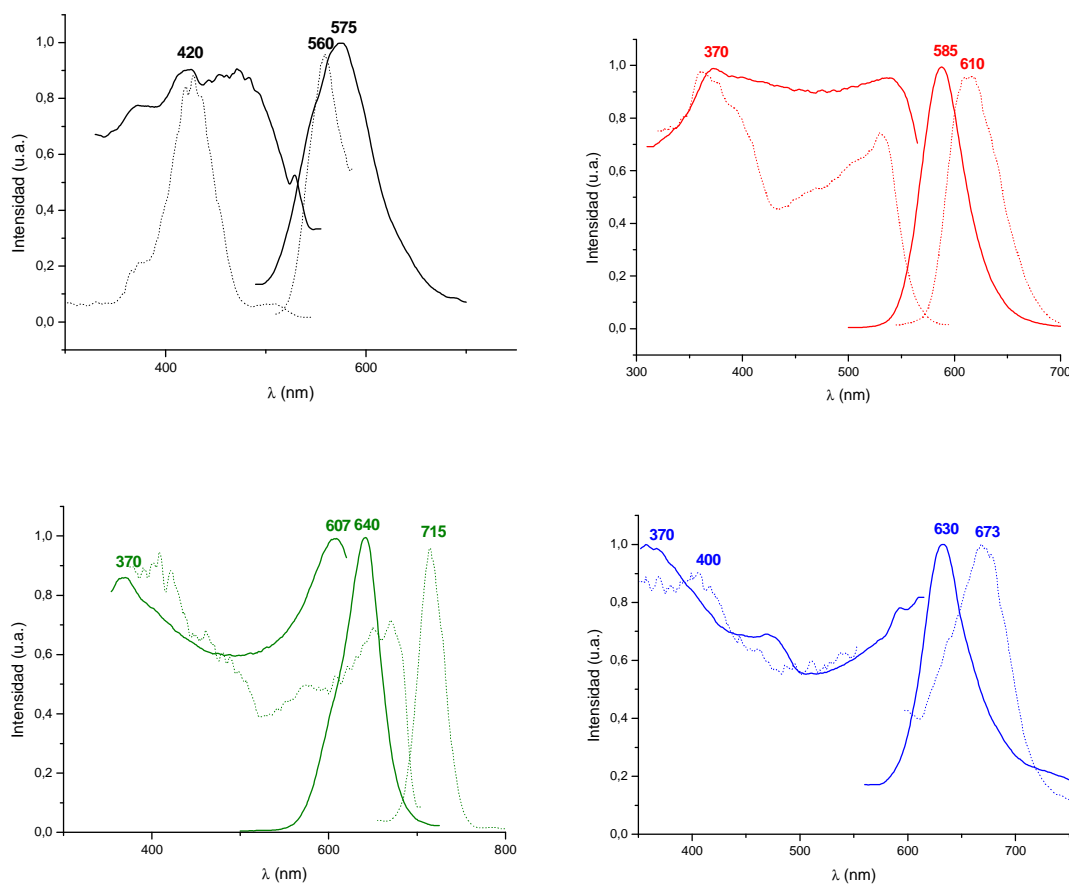
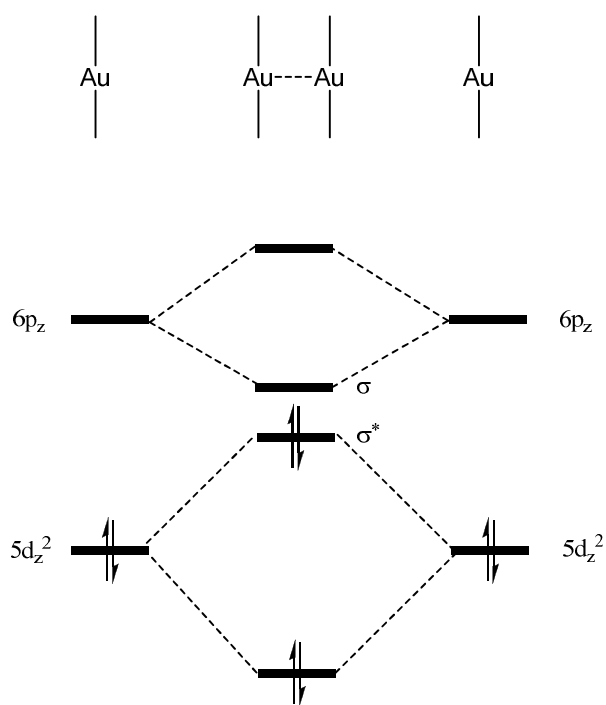


Figura I.3. Espectros de absorción y emisión de los compuestos **2** (arriba, izda), **3** (arriba, dcha), **4** (abajo, izda) y **5** (abajo, dcha) en estado sólido a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

Tal como se ha descrito previamente para complejos relacionados y confirmado mediante cálculos DFT y TD-DFT,^{16,17,25,37-39} las emisiones observadas en la Figura I.3 para los compuestos **2-5** estarán probablemente originadas en los orbitales centrados en las unidades tetranucleares [Au₂Ag₂].

Además, en los derivados **3-5** se observa un desplazamiento de las bandas a zonas de menor energía al descender la temperatura, hecho apreciado con anterioridad en otros derivados de oro(I)^{37,40,41} y que se asocia a una compresión de la estructura a través del acortamiento de las distancias de enlace de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas, disminuyendo, por lo tanto, la diferencia energética entre los orbitales frontera.

La presencia de interacciones aurofílicas en estos compuestos tiene una influencia significativa en la separación HOMO-LUMO puesto que, ante dos átomos de oro(I) con entorno lineal, la interacción entre los orbitales ocupados 5d_{z²} provoca la aparición de dos orbitales de simetría σ ocupados, uno enlazante y otro antienlazante. Por su parte, la interacción entre los orbitales 6p_z vacíos da lugar a la misma situación, σ y σ^* , aunque vacíos. De este modo, la diferencia HOMO-LUMO se reduce tras establecerse la interacción aurofílica (Esquema I.2). No obstante, cuanto más fuerte es dicha interacción, mayor es el solapamiento y menor la diferencia HOMO-LUMO. Esta diferencia se ve también reducida al aumentar el número de interacciones oro-oro, de forma similar a lo que sucede con los metales, en los que el solapamiento de los orbitales de valencia disponibles da lugar a prácticamente un continuo entre bandas de valencia y bandas de conducción.

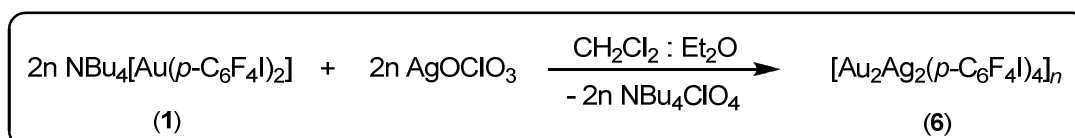


Esquema I.2.

Las medidas de tiempos de vida de los derivados **2-5** en estado sólido a temperatura ambiente, realizadas con la técnica Single Photon Counting, muestran los valores $\{[\tau_1 = 0.33 \mu\text{s}, \tau_2 = 2.35 \mu\text{s}, (R^2 = 1.13) \text{ (2)}] [\tau_1 = 2.08 \mu\text{s}, \tau_2 = 0.34 \mu\text{s}, (R^2 = 1.07) \text{ (3)}] [\tau_1 = 2.69 \mu\text{s}, \tau_2 = 0.35 \mu\text{s}, (R^2 = 1.11) \text{ (4)}] [\tau_1 = 0.85 \mu\text{s}, \tau_2 = 0.56 \mu\text{s}, \tau_3 = 6 \text{ ns}, (R^2 = 1.07) \text{ (5)}]\}$, que están de acuerdo con transiciones fosforescentes. No obstante, atendiendo a los pequeños desplazamientos de Stokes recogidos en la Figura I.3, cabría esperar transiciones fluorescentes, de modo que no podemos realizar una asignación concluyente.

1.2.2. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6). Reactividad en distintos disolventes: síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = Me₂CO (7), THF (8), MeCN (9)). Estudio de propiedades ópticas y cálculos teóricos.

Estudiamos la reactividad del compuesto $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1) frente a AgOClO_3 en proporción molar 1:1 en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1), aislando el producto de reacción $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6) como un sólido amarillo pálido (Ecuación I.4). Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto concuerdan con la estequiometría propuesta.



Ecuación I.4

El compuesto **6** es soluble en disolventes coordinantes tales como tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo e insoluble en diclorometano, dietiléter o hexano. Su espectro de infrarrojo muestra las absorciones asociadas al arilo $(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a oro(I) a 1609 (d), 1561 (d), 1082 (m) y 865 cm^{-1} (m). Además, en condiciones de espectrometría de masas MALDI-TOF(-), empleando ditranol como matriz, se observa el pico correspondiente al fragmento $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ a $m/z = 1600$ (15%).

En la caracterización del derivado **6** por RMN empleamos los disolventes deuterados $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, THF-D₈ o CD_3CN , debido a la insolubilidad que presenta este compuesto en disolventes clorados. Los espectros de RMN de ¹⁹F de **6** en los disolventes mencionados muestran el patrón de $(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a centros de oro(I), tal y como señalamos anteriormente en la Figura I.1. Las posiciones de las señales en el espectro son similares a las del producto de partida $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1),

probablemente debido a que las interacciones intramoleculares Au...Ag no se mantienen en disolución.

De forma curiosa, el compuesto **6** sufre una transformación inmediata de color y luminiscencia, de amarillo a naranja, tras ser sometido a presión manual en el mortero, tal y como se refleja en la Figura I.4. La explicación a este fenómeno será comentada posteriormente.

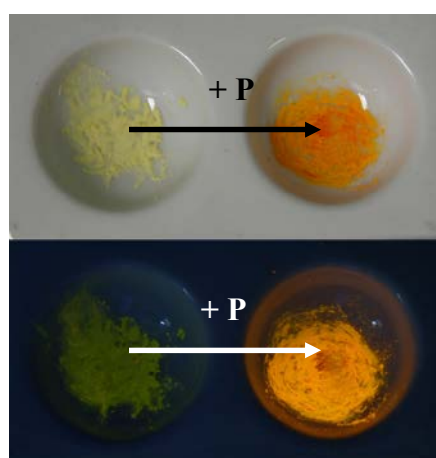
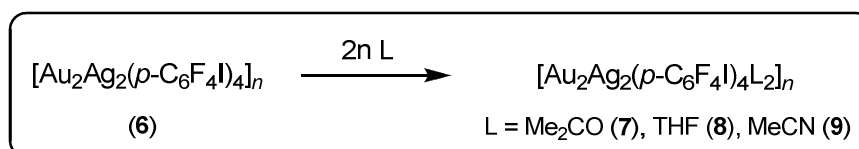


Figura I.4. Cambios de color (arriba) y luminiscencia (abajo) al someter **6** a presión.

Por otra parte, cuando el complejo **6** se disuelve en acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo y posteriormente se evapora el disolvente, se obtienen productos de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = acetona (**7**), tetrahidrofurano (**8**), acetonitrilo (**9**)) (Ecuación I.5) y coloración roja (**7**, **8**) o naranja (**9**), con un rendimiento prácticamente cuantitativo.



Ecuación I.5

Las disoluciones de estos complejos en sus respectivos disolventes son estables al aire y a la humedad durante algunas horas. La presencia de los ligandos neutros oxígeno o nitrógeno-dadores se confirma en sus respectivos espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 , que muestran un singlete a 2.16 ppm, correspondiente a acetona (**7**), dos multipletes a 3.74 y 1.84 ppm, correspondientes a tetrahidrofurano (**8**), y un singlete a 2.17 ppm, correspondiente a acetonitrilo (**9**). Estos desplazamientos químicos son similares a los de los correspondientes ligandos libres, lo que está de acuerdo con un proceso de disociación en disolución. Los espectros de RMN de ^{19}F de estos complejos se han llevado a cabo en sus respectivos disolventes deuterados, debido a que la baja solubilidad que presentan en disolventes clorados impide la acumulación de los mismos, y muestran el patrón de $(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a centros de oro(I), previamente señalado en la Figura I.1.

Por otra parte, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF(-) en ditranol para estos complejos, que muestran los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 747$ (85% (**7**), 100% (**8**, **9**)) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1600$ (100% (**7**), 10% (**8**, **9**)) ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$).

Finalmente, los espectros de infrarrojo de las especies **7-9** en Nujol muestran, entre otras, las absorciones asociadas al arilo $(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})^-$ enlazado a oro(I) a 1607-1602 (m), 1564-1559 (m), 1106-1087 (a) y 865 cm^{-1} (m), correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{C-F})$, $\nu(\text{C-I})$ y $\nu(\text{Au-C})$. Además, el espectro infrarrojo del derivado **7** presenta una banda a 1670 cm^{-1} (f) correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ de la acetona; el del complejo **8** a 935 cm^{-1} (mf), correspondiente a la vibración $\delta(\text{C-O-C})$ del tetrahidrofurano; y el del derivado **9** a 2304 (f) y 2278 cm^{-1} (f), asociadas a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del acetonitrilo.

Además, se han determinado las estructuras cristalinas de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8**), MeCN (**9**)), cuyo proceso de cristalización se llevó a cabo por lenta difusión de hexano en una disolución de **7**, **8** y **9** en Me_2CO , THF y MeCN, respectivamente. Sorprendentemente, en el caso particular del solvato con tetrahidrofurano, se aprecia la aparición simultánea de dos tipos de cristales: agujas rojas de luminiscencia roja y prismas luminiscentes naranjas, a los que nos referiremos como **8a** y **8b**, respectivamente.

Las estructuras obtenidas para los derivados **7** y **9**, así como para el primer tipo de cristales en tetrahidrofurano/hexano (**8a**), cristalizan en el grupo espacial monoclinico $\text{C}2/c$, del mismo modo que sucede para los complejos de tipo $[\text{Au}_2\text{M}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4\text{L}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{halógeno}$, $\text{L} = \text{ligando neutro}$) descritos hasta la fecha.^{16,17,39,42,43} Estas estructuras muestran unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8a**), MeCN (**9**)) (Figuras I.5, I.6 y I.7) conectadas a través de contactos $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ no soportados, generando un polímero unidimensional con sus respectivos ligandos neutros oxígeno o nitrógeno-dadores enlazados a los centros de plata(I) que, en el caso de **7** y **8a**, discurre paralelo al eje cristalográfico y (Figuras I.8 y I.9), mientras que en **9** es paralelo al eje z (Figura I.10).

En el caso del derivado **7**, la mitad de la molécula queda en la unidad asimétrica, cristalizando con dos moléculas adicionales de acetona por unidad tetranuclear.

La distancia Au-Au intermolecular en **7**, de 2.7853(14) Å, es bastante inferior a las encontradas en los estructuras **8a**, de 2.8738(9) a 2.8986(12) Å, y **9**, de 2.9481(3) Å, así como en estructuras de compuestos descritos con estequiometría $[\text{Au}_2\text{M}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$,^{16,17,39,42,43} en los que las distancias Au-Au varían desde 2.8807(4) Å en $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{NCCH}_3)_2]_n$ ¹⁷ hasta 3.1959(3) Å en $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{THF})_2]_n$,³⁹ lo que sugiere sustanciales interacciones de enlace entre los centros de oro(I).

Cabe señalar la existencia de contactos Au...Ag adicionales en la unidad tetranuclear, más fuertes nuevamente en **7**, con distancias de 2.6814(16) y 2.7105(16) Å, que en **8a**, de 2.6607(15) a 2.8314(15) Å, o **9**, de 2.7376(5) y 2.7579(5) Å. Estas distancias son también inferiores a las encontradas en los complejos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$ (L = Me₂CO, C₆H₆, SC₄H₈,^{16,42,43} CH₃CN¹⁷ or THF³⁹) citados anteriormente, en los que se observa un rango de 2.7267(5) a 2.7903(9) Å para los contactos Au-Ag.

Además, se observa la presencia de contactos Ag...Ag adicionales en las unidades tetranucleares, con valores de 2.966(3) Å en **7**, de 2.8123(18) y 2.889(2) Å en **8a**, y de 3.1385(9) Å en **9**, tal y como se observaba en los derivados de pentafluorofenilo de tipo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$, que presentan acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo como ligandos enlazados a plata.³⁹ En el caso de los derivados **7** y **8a**, se trata de las interacciones M...M más fuertes observadas en este tipo de compuestos, puesto que las separaciones Ag-Ag en los compuestos previamente citados oscilan entre 3.1084(10) Å en el complejo de acetonitrilo¹⁷ y 3.2291(6) Å en el de THF.³⁹

Finalmente, cada centro de plata(I) se enlaza al átomo dador del ligando neutro: oxígeno de una molécula de acetona en **7** (Ag-O = 2.248(12) Å) o de tetrahidrofurano en **8a** (Ag-O = 2.190(11)-2.287(13) Å), nuevamente inferiores a las observadas en los compuestos de tetrahidrofurano (2.307(3) Å)³⁹ o acetona (2.537(7) Å)¹⁷ $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$, anteriormente descritos; y nitrógeno de una molécula de acetonitrilo en **9** (Ag-N = 2.063(5) Å).

A su vez, los átomos de oro(I) están linealmente coordinados a dos grupos arilo (*p*-C₆F₄I) que, además, actúan como puentes asimétricos entre los átomos de oro y plata. En el caso del derivado **7**, sólo la mitad de estos grupos arilo actúan como ligandos puente, mostrando distancias Au-C de 2.04(2) Å y Ag-C de 2.563(15) Å (Figura I.5), mientras que en los derivados **8a** y **9**, al igual que en los últimos complejos comentados,

todos los átomos de carbono *ipso* interaccionan con los centros de plata (Figuras I.6 y I.7), generando distancias Au-C de 2.037(18) a 2.096(16) Å en **8a** y de 2.063(5) Å en **9** y distancias Ag-C de 2.521(16) y 2.707(18) Å en **8a** y de 2.558(5) y 2.675(5) Å en **9**.

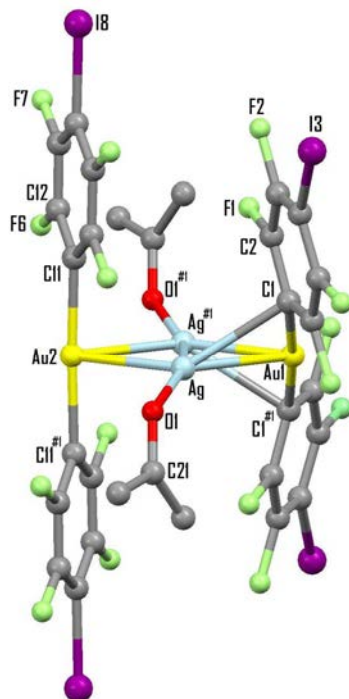


Figura I.5. Unidad tetranuclear del complejo **7** con las posiciones de los átomos etiquetadas. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

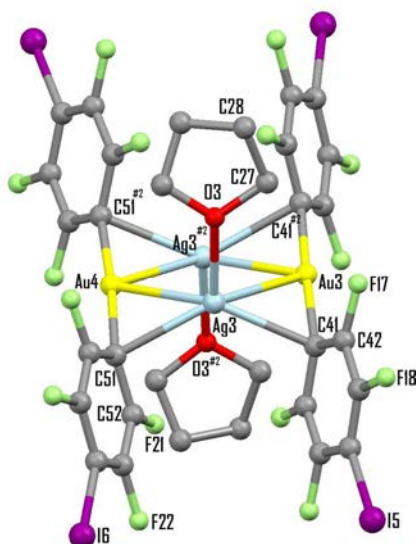


Figura I.6. Unidad tetranuclear de **8a** con las posiciones de los átomos etiquetadas. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

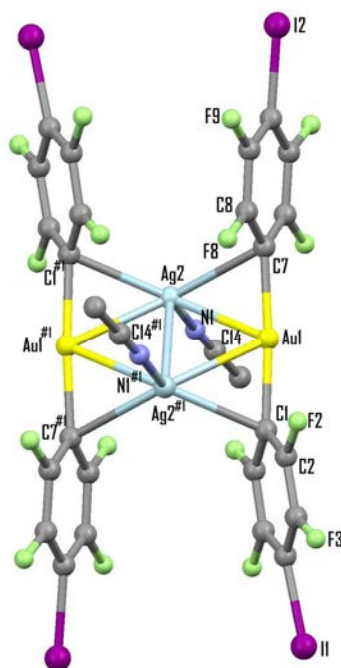


Figura I.7. Unidad tetranuclear de **9** con las posiciones de los átomos etiquetadas. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

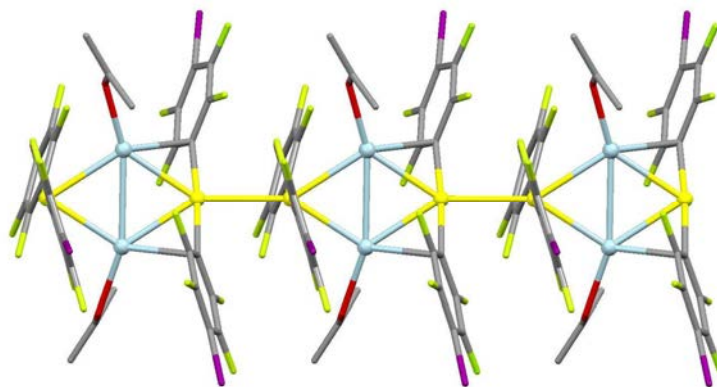


Figura I.8. Cadena polimérica de **7** construida a través de contactos Au...Au. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

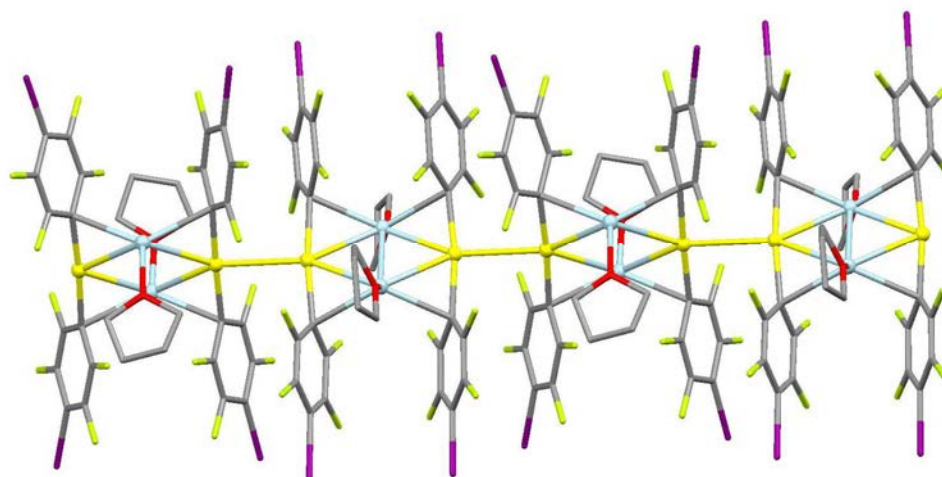


Figura I.9. Cadena polimérica de **8a** construida a través de contactos Au...Au. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

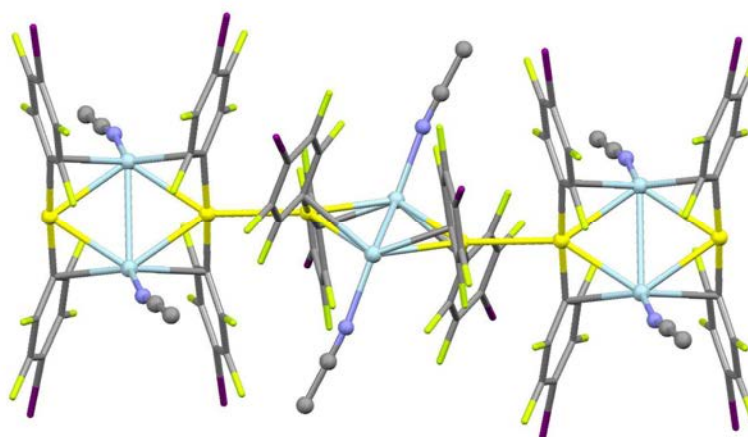


Figura I.10. Cadena polimérica de **9** construida a través de contactos Au...Au. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Por último, una de las particularidades de estas estructuras reside en que la presencia del átomo de yodo en el grupo arilo permite que se establezcan interacciones débiles en las que estos átomos se ven implicados, generando redes bi- o tridimensionales. Así, en el derivado **7**, la mitad de los átomos de yodo mantienen una interacción corta I...O de 2.837(23) Å con el átomo de oxígeno de una molécula de acetona próxima no coordinada, mientras que la otra mitad mantiene un contacto I...F de

3.320(12) Å con un átomo de flúor de una cadena polimérica adyacente. Esta última interacción es la responsable de la expansión que genera un polímero bidimensional, como se muestra en la Figura I.11.

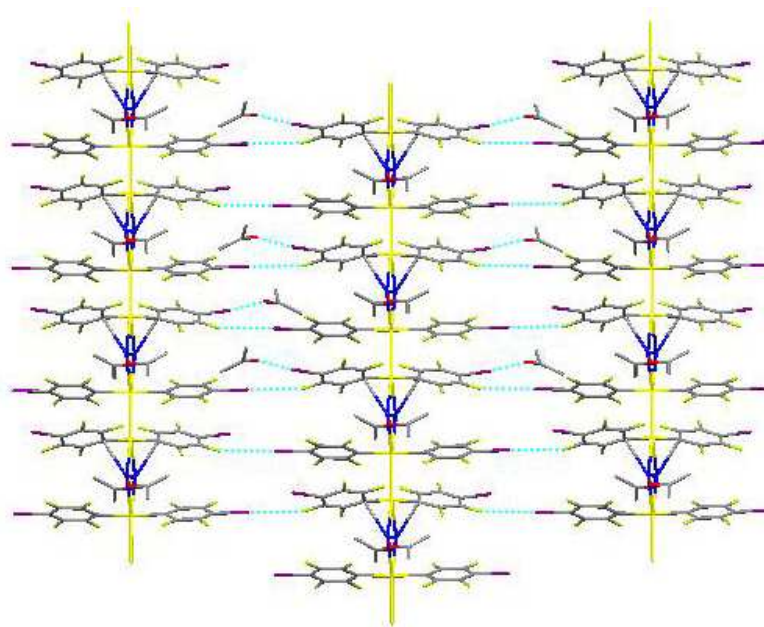


Figura I.11. Estructura bidimensional del complejo **7** formada mediante contactos I...O y I...F. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

En el caso del derivado **8a**, la presencia de interacciones intermoleculares I...F, de 3.338(11) Å, y F...F, de 2.785(11) y 2.829(16) Å, entre átomos de cadenas adyacentes, da lugar a la formación de redes bidimensionales que, a su vez, se conectan entre sí mediante interacciones I...I de 3.918(4) Å, generando una red tridimensional (Figura I.12).

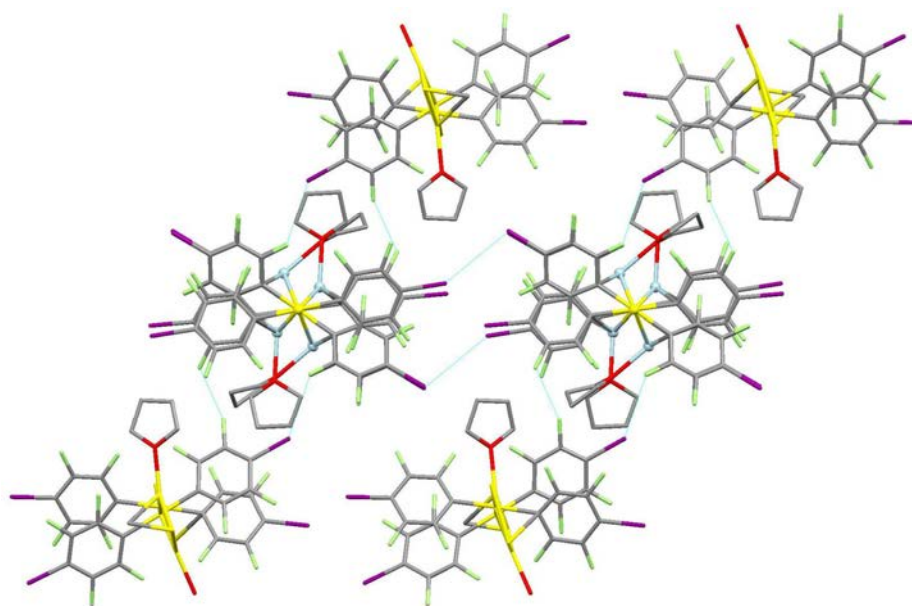


Figura I.12. Estructura tridimensional del isómero **8a**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Finalmente, el derivado **9** muestra interacciones intermoleculares I \cdots N, de 3.208(11) Å, entre átomos de cadenas adyacentes, dando lugar a una red bidimensional (Figura I.13), en la que también se aprecian interacciones F \cdots F de 2.885(11) Å.

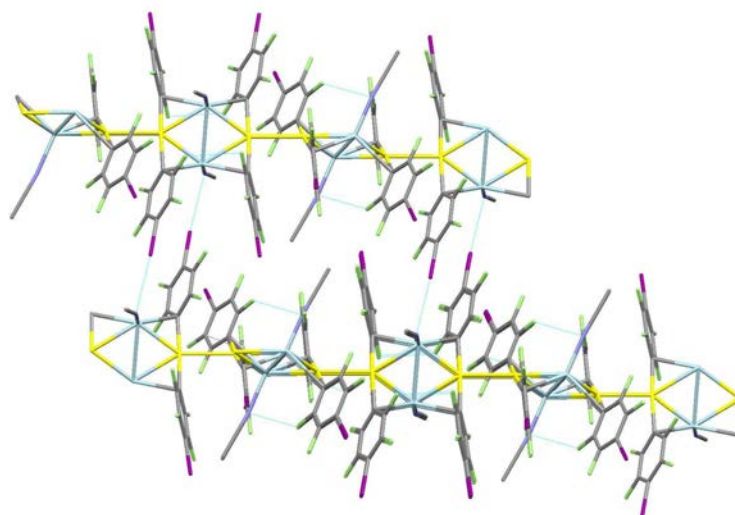


Figura I.13. Estructura bidimensional del complejo **9**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Por otra parte, como ya hemos comentado, estudiamos un segundo tipo de estructura para el solvato en tetrahidrofurano, que denominamos **8b**, mediante la resolución de cristales adecuados para difracción de Rayos X obtenidos también por lenta difusión de hexano en una disolución de **8** en tetrahidrofurano. La primera diferencia que observamos en esta estructura, frente al modelo estructural descrito anteriormente para **7**, **8a** y **9** o para el resto de derivados de fórmula $[\text{Au}_2\text{M}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{halógeno}$, $\text{L} = \text{ligando neutro}$) descritas hasta la fecha,^{16,17,39,42,43} reside en el grupo espacial en el que cristaliza **8b**: P-1 (triclínico) en lugar de C2/c (monoclínico). Esta estructura muestra la habitual unidad tetranuclear, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]$ (Figura I.14), similar a las previamente descritas, con el centro de inversión en el centro de la misma, de modo que la unidad asimétrica tan sólo contiene la mitad de la molécula. Los centros de oro(I) se hallan linealmente coordinados a dos grupos pentafluorofenilo con distancias de enlace Au-C de 2.062(5) y 2.060(5) Å, similares a las observadas en **7**, **8a** y **9**, mientras que los centros de plata(I) interaccionan con el átomo de oxígeno de una molécula de THF con una distancia de enlace de 2.266(4) Å, comparable nuevamente a las encontradas en **7** y **8a**, pero menor que en $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{THF})_2]_n$ (2.307(3) Å)³⁹ o incluso que en $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (2.537(7) Å).¹⁷ Al igual que sucede en las estructuras de complejos relacionados, los contactos Au...Ag y Ag...Ag están presentes en la unidad tetranuclear. La distancia Au...Ag más corta (2.6922(4) Å) es intermedia entre las encontradas en **7** (2.6814(16) y 2.7105(16) Å) y, a su vez, estas distancias son inferiores a las descritas en los derivados con pentafluorofenilo, mientras que la más larga (2.7893(4) Å) es prácticamente idéntica al extremo superior del rango descrito para las distancias Au-Ag en este tipo de complejos (de 2.7267(5) a 2.7903(9) Å).^{16,17,39,42,43} Además, el contacto Ag...Ag, de 2.8799(7) Å, es más corto que el encontrado en **7**

(2.966(3) Å) e intermedio a los descritos en **8a** (2.8123(18) y 2.889(2) Å) y evidencia interacciones Ag...Ag más fuertes en los derivados de tetrafluoroyodofenilo que en los de pentafluorofenilo (desde 3.1084(10) a 3.2291(6) Å).^{16,17,39,42,43} Finalmente, como en otros casos, los grupos pentafluorofenilo actúan como puentes asimétricos con los átomos de oro y plata, mostrando distancias de enlace Au-C_{ipso} de 2.062(5) y 2.060(5) Å y distancias Ag-C_{ipso} de 2.493(5) y 2.621(5) Å, similares a las encontradas en **7**, **8a** y **9**.

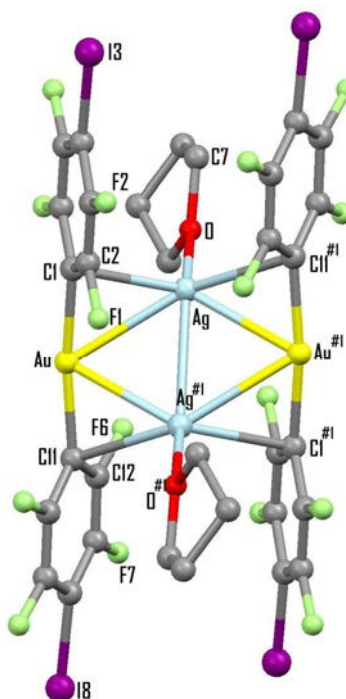


Figura I.14. Unidad tetranuclear del isómero **8b** con las posiciones de los átomos etiquetadas. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

En esta estructura destaca la ausencia de contactos aurofílicos intermoleculares que den lugar a una cadena polimérica, tal y como se observaba en los casos anteriormente señalados. Sin embargo, los átomos de yodo juegan un papel crucial en la estructura supramolecular de esta especie, como ya sucedía en **7**, **8a** y **9**, si bien en este caso la expansión bidimensional se genera a través de interacciones intermoleculares poco comunes Au...I de distinta fortaleza (3.3420(5) y 3.4474(5) Å) y contactos I...F de 3.4777(47) Å (Figura I.15). Este resultado evidencia que existe una competencia entre

las interacciones Au \cdots I y las interacciones Au \cdots Au, éstas últimas consideradas muchas veces como las fuerzas responsables de los fenómenos de agregación supramolecular en complejos de oro.

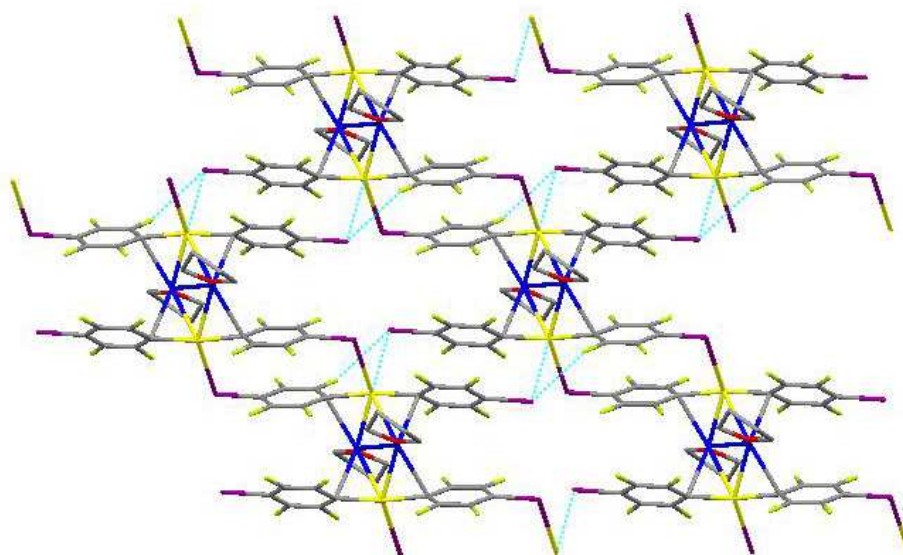
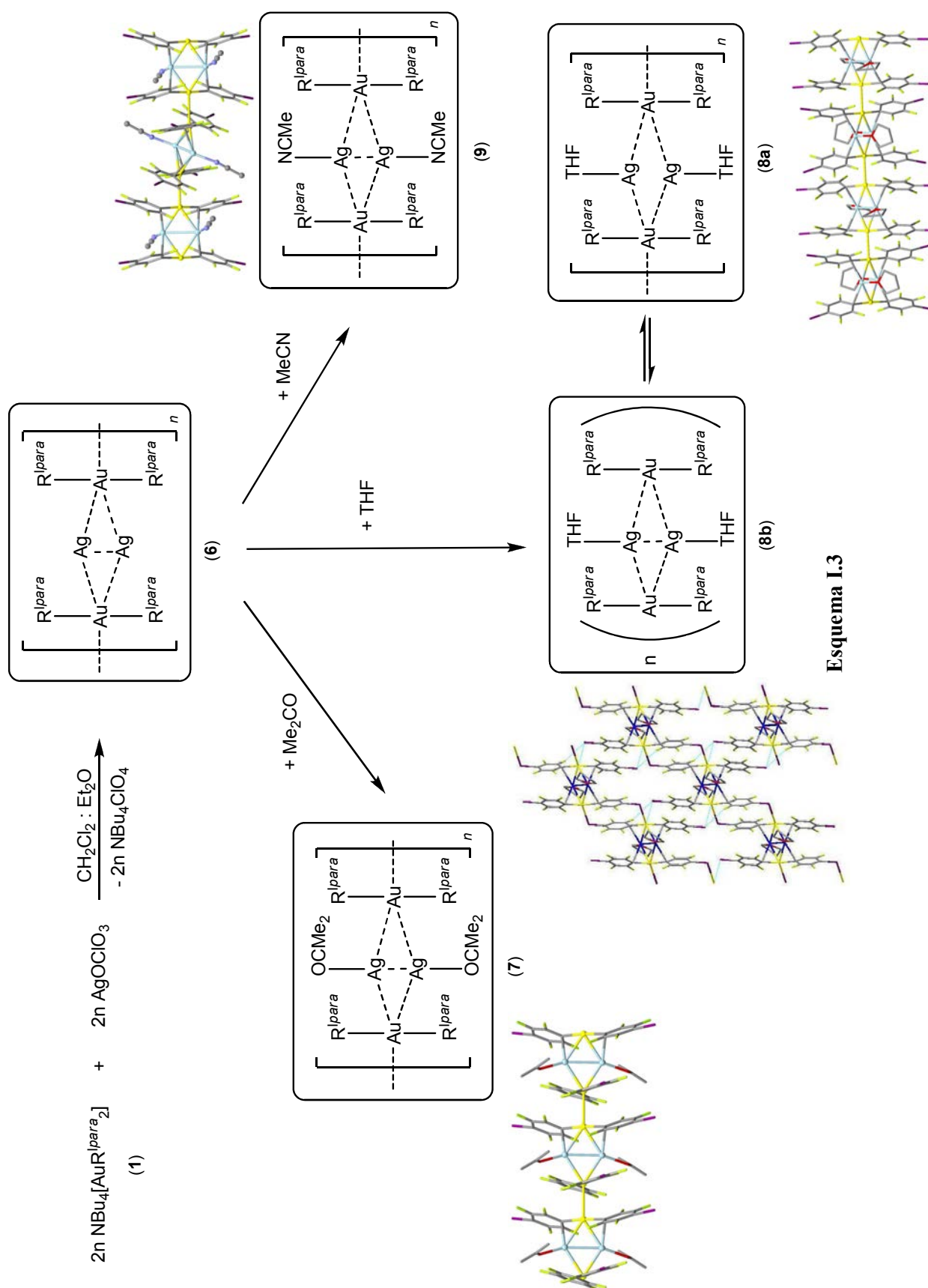


Figura I.15. Estructura bidimensional del isómero **8b** formada mediante interacciones Au \cdots I y I \cdots F. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Atendiendo a los resultados obtenidos, podemos afirmar que los derivados **7** y **9** son estructuras poliméricas de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = acetona (**7**), acetonitrilo (**9**)). Sin embargo, en el caso del derivado con tetrahidrofurano, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (**8**), se observan dos estructuras en función de que las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 interaccionen entre sí a través de contactos intermoleculares Au \cdots Au, generando una cadena polimérica infinita, (**8a**) o mediante interacciones Au \cdots I, dando lugar a una red bidimensional infinita (**8b**). Con estos resultados queda demostrada la existencia de dos isómeros para el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$, en cuyo estudio profundizaremos posteriormente.

En el caso del compuesto **6**, no se consiguieron cristales adecuados para la determinación de su estructura por difracción de Rayos X, lo que impide establecer afirmaciones acerca de su disposición estructural. Sin embargo, los datos analíticos y espectroscópicos permiten identificar la naturaleza de esta especie, confirmando su estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]$, así como la ausencia de ligandos coordinados a los centros de plata(I), que probablemente se verán estabilizados a través de interacciones con los átomos de yodo de arilos cercanos. Además, teniendo en cuenta que las cadenas poliméricas suelen estar asociadas a bandas de emisión desplazadas hacia el rojo debido al acortamiento que sufre la diferencia energética HOMO-LUMO al aumentar el número de interacciones oro-oro, la coloración amarillo pálido del compuesto **6** nos lleva a plantearnos que, probablemente, se trate de un oligómero con un bajo número de unidades tetranucleares asociadas a través de interacciones aurofílicas intermoleculares o, incluso, de un monómero.

A continuación, en el Esquema I.3, se recogen a modo de resumen las reacciones y estructuras descritas en este apartado.



○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En estado sólido, a temperatura ambiente, los compuestos **7-9** muestran intensa luminiscencia mientras que, en el caso del derivado **6**, es bastante más débil (Figura I.16). Los máximos de emisión, localizados a 577 (442) (**6**), 603 (373) (**7**), 611 (441) (**8a**), 577 (363) (**8b**) y 575 nm (368) (**9**), se desplazan a zonas menos energéticas a 77 K: 600 (**6**), 680 (**7**), 643 (**8a**), 614 (**8b**) y 584 y 648 nm (hombro) (**9**) (Figura I.17).

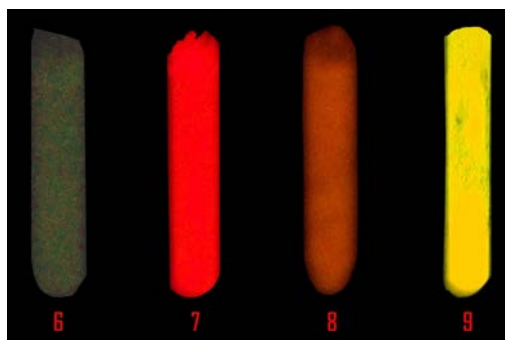


Figura I.16. Luminiscencia de los derivados **6-9**.

Tal como sucedía en el apartado anterior con los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (**3-5**), las emisiones observadas en la Figura I.17 para los compuestos **6-9** estarán probablemente originadas en los orbitales centrados en las unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**) o $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (**7-9**). Del mismo modo, al descender la temperatura a 77 K, se aprecia nuevamente un desplazamiento de las bandas del espectro a zonas de menor energía, debido probablemente al acortamiento de las distancias de enlace de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas así como a la disminución de la diferencia energética entre los orbitales frontera, lo que conlleva una compresión de las estructuras.

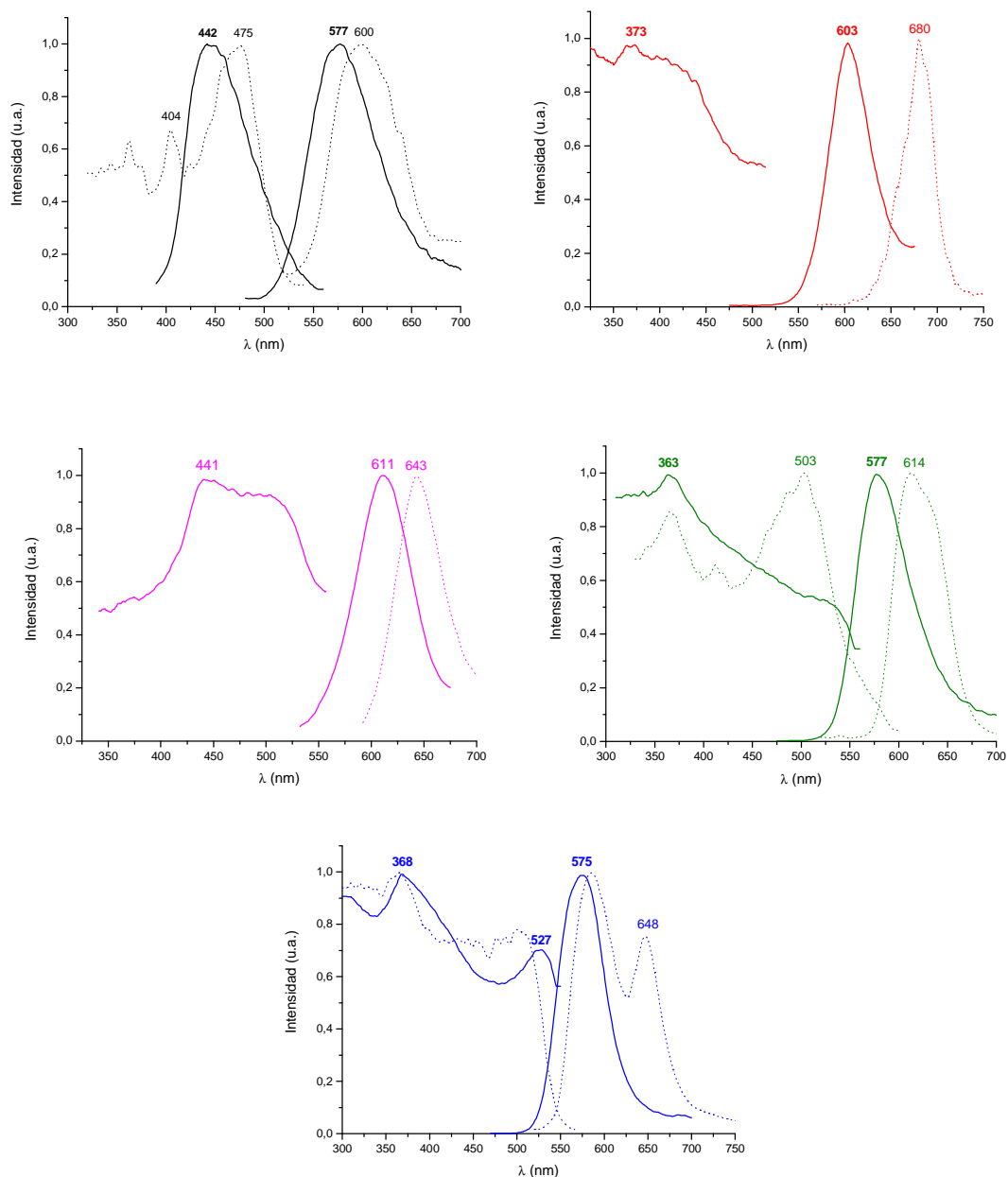


Figura I.17. Espectros de absorción y emisión de los compuestos **6** (arriba, izda), **7** (arriba, dcha), **8a** (centro, izda), **8b** (centro, dcha) y **9** (abajo) en estado sólido a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

Los tiempos de vida de los derivados **6-9** en estado sólido a temperatura ambiente se ajustan a un decaimiento biexponencial $\{[\tau_1 = 0.75 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.9 \mu\text{s}, (R^2 = 1.0)$ (**6**) $[\tau_1 = 0.25 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.7 \mu\text{s}, (R^2 = 1.2)$ (**7**) $[\tau_1 = 0.28 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.6 \mu\text{s}, (R^2 = 1.0)$ (**8a**) $[\tau_1 = 0.25 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.4 \mu\text{s}, (R^2 = 1.1)$ (**8b**) $[\tau_1 = 0.36 \mu\text{s}, \tau_2 = 2.5 \mu\text{s}, (R^2 = 1.1)$

(9)]}, con valores del rango de microsegundos. Este hecho, junto con los amplios desplazamientos de Stokes observados en la Figura 1.17, parece indicar que se trata de transiciones fosforescentes.

Además, tal como se ha señalado anteriormente, el compuesto **6** experimenta un cambio inmediato de color y luminiscencia, de amarillo pálido a naranja intenso, tras ser sometido a presión manual (Figura I.4). El estudio de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto **6** muestra un desplazamiento del máximo de emisión de 577 nm a 615 nm a consecuencia de la presión (Figura I.18).

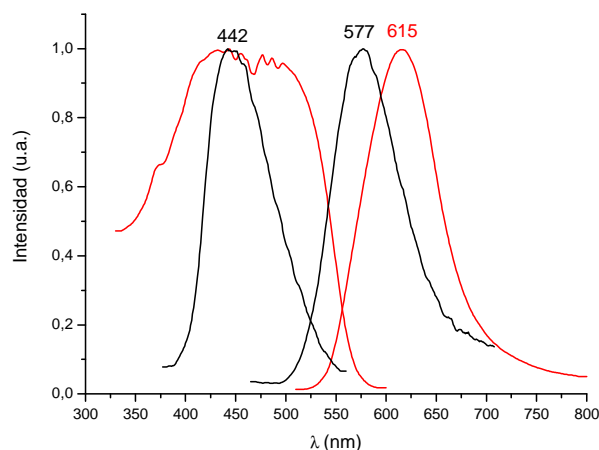


Figura I.18. Espectros de absorción y emisión del compuesto **6** antes (negro) y después de ser sometido a presión (rojo).

Además, el estudio comparativo de difracción de rayos X de polvo de este derivado (Figura I.19), muestra patrones idénticos de difracción en ambos casos, lo que nos permite descartar procesos de cambios de fase. El apreciable ensanchamiento de las bandas en el espectro del derivado presionado es consistente con un cierto grado de amorfización.⁴⁴

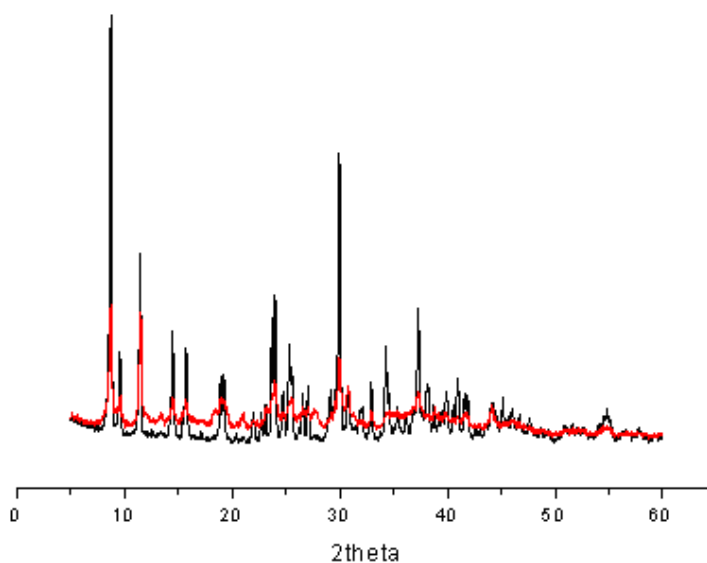


Figura I.19. Patrones de difracción de polvo del compuesto **6** (negro) y del derivado obtenido tras someterlo a presión (rojo).

A continuación, llevamos a cabo el estudio de luminiscencia de estos compuestos en disolución a temperatura ambiente y a diferentes concentraciones, aplicándolo al derivado en acetona (**7**) (Figura I.20) y al isómero **8b** en THF (Figura I.21), en sus respectivos disolventes, como ejemplos representativos de los dos tipos de disposiciones estructurales observadas: una cadena polimérica infinita establecida a través de interacciones Au \cdots Au o una red bidimensional infinita generada a través de interacciones Au \cdots I. En estas condiciones, los espectros de emisión de ambos compuestos muestran dos bandas: la primera ($\lambda_{em} = 445$ nm), que también aparece en el precursor NBu₄[Au(*p*-C₆F₄I)₂], es característica de especies aisladas. Ésta disminuye su intensidad conforme aumenta la concentración, mientras que la segunda banda ($\lambda_{em} = 570$ nm), asociada a especies oligomerizadas, evoluciona desplazándose ligeramente hacia el rojo. Estos resultados implican que el aumento de la concentración lleva asociados procesos de agregación molecular.

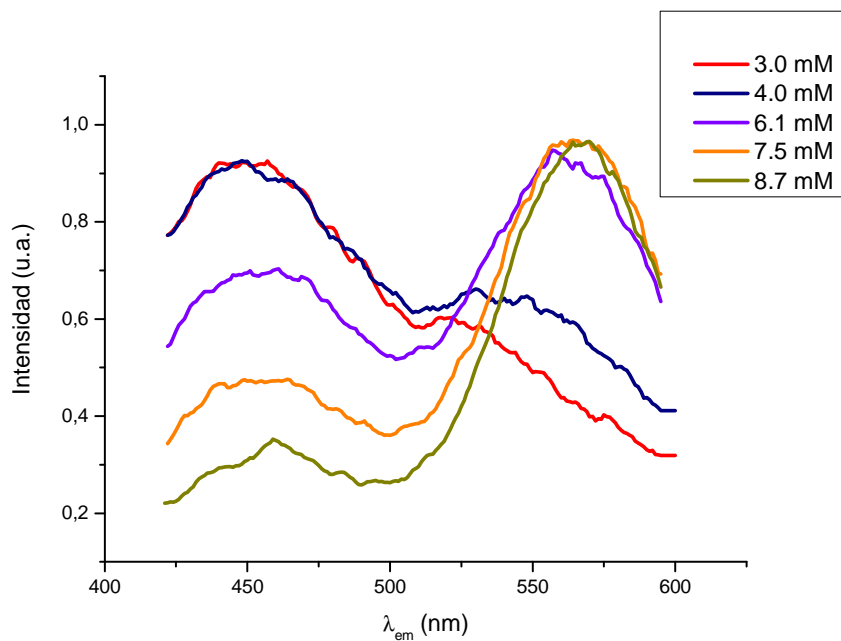


Figura I.20. Espectro de emisión de **7** en acetona a diferentes concentraciones.

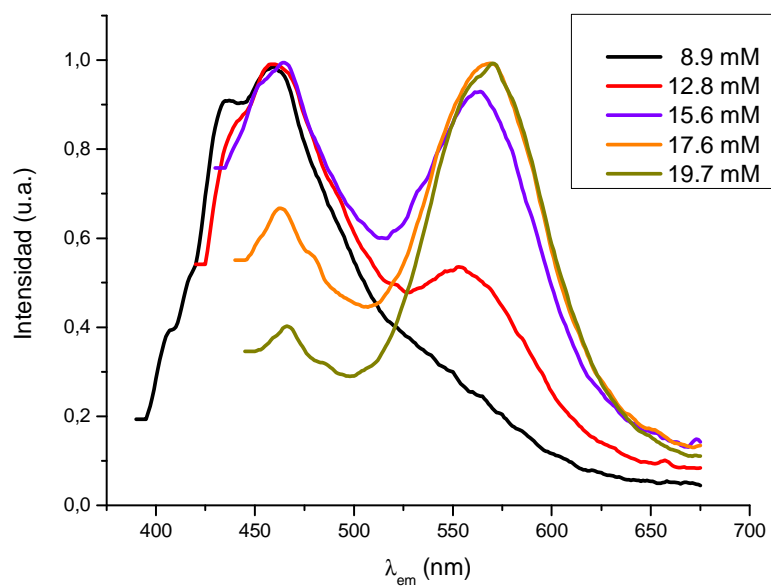


Figura I.21. Espectro de emisión del isómero **8b** en THF a diferentes concentraciones.

Si estudiamos detenidamente los espectros de emisión obtenidos a distintas concentraciones para los derivados **7** y **8b**, podemos extrapolar información acerca del comportamiento de estas especies en disolución. Así, representando la longitud de onda de emisión frente al inverso de la concentración, observamos un comportamiento lineal cuya ordenada en el origen se interpreta como el valor de la emisión cuando la especie está presente en la disolución en una concentración infinita. En el caso del derivado **7**, el valor obtenido se asemeja a la emisión en estado sólido (Figura I.22). Adicionalmente, en el caso del derivado **8** en THF, se observa una ordenada en el origen cuyo valor se asemeja más a la situación de estado sólido del isómero **8a** (polímero) que la de **8b** (monómero), lo que revela la preferencia que presentan las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 en disolución por establecer interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en lugar de $\text{Au}\cdots\text{I}$. Así, se pone de manifiesto la gradual transformación del isómero **8b** (monómero) en el isómero **8a** (polímero) en disolución al aumentar la concentración (Figura I.23).

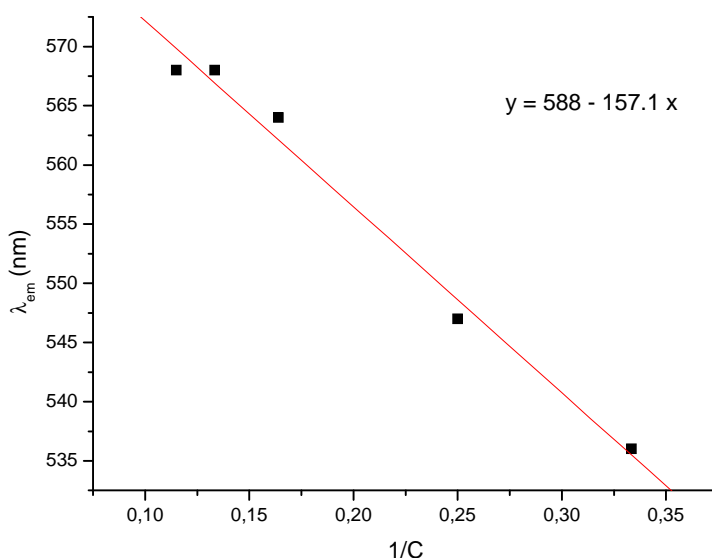


Figura I.22. Representación del inverso de la concentración ($1/C$) frente a la longitud de onda de emisión para el complejo **7**. El valor de la ordenada en el origen (588 ± 2.2 nm) se asemeja al máximo de emisión de **7** en estado sólido (603 nm).

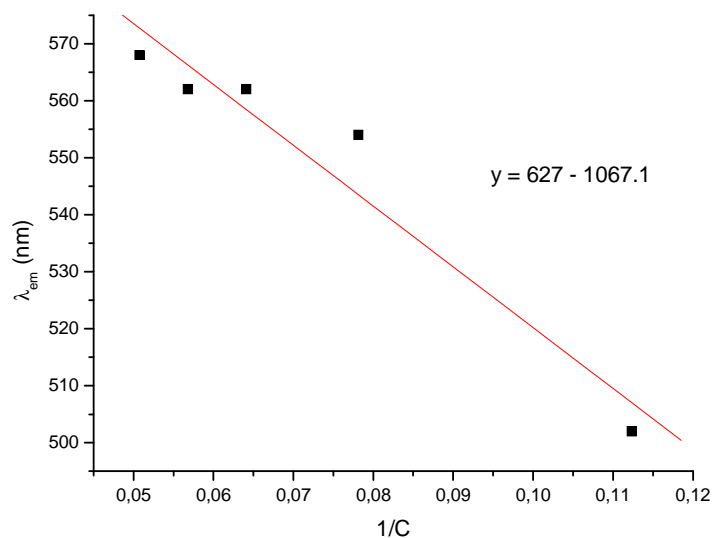


Figura I.23. Representación del inverso de la concentración ($1/C$) frente a la longitud de onda de emisión para el isómero **8b** (monómero). El valor de la ordenada en el origen (627 ± 12.2 nm) se asemeja al máximo de emisión de **8a** (polímero) en estado sólido (611 nm).

De forma semejante, se llevó a cabo el estudio de los espectros de excitación de ambos complejos en las mismas condiciones, observando una sólo banda, que se desplaza gradualmente hacia el rojo al aumentar la concentración, hecho que relacionamos a la agregación molecular (Figuras I.24 y I.25).

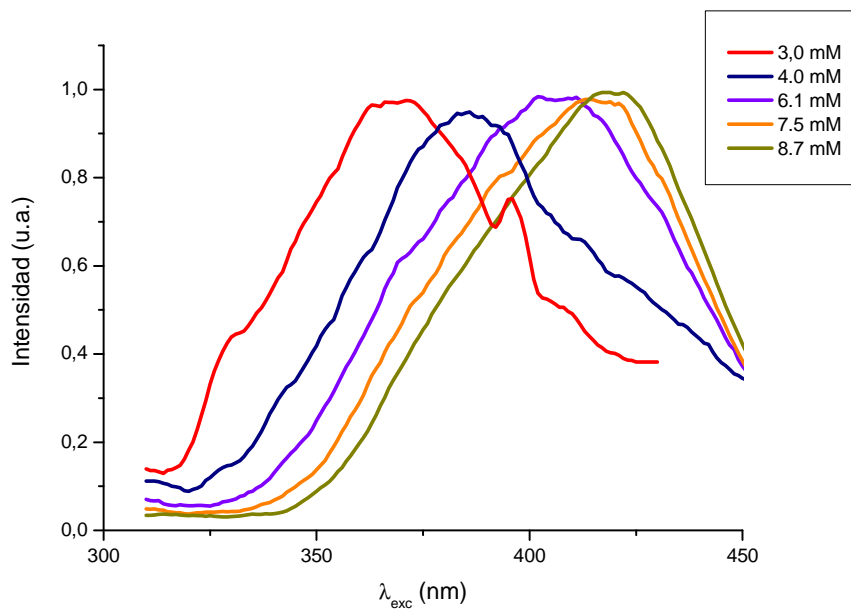


Figura I.24. Espectro de excitación de **7** en acetona a diferentes concentraciones.

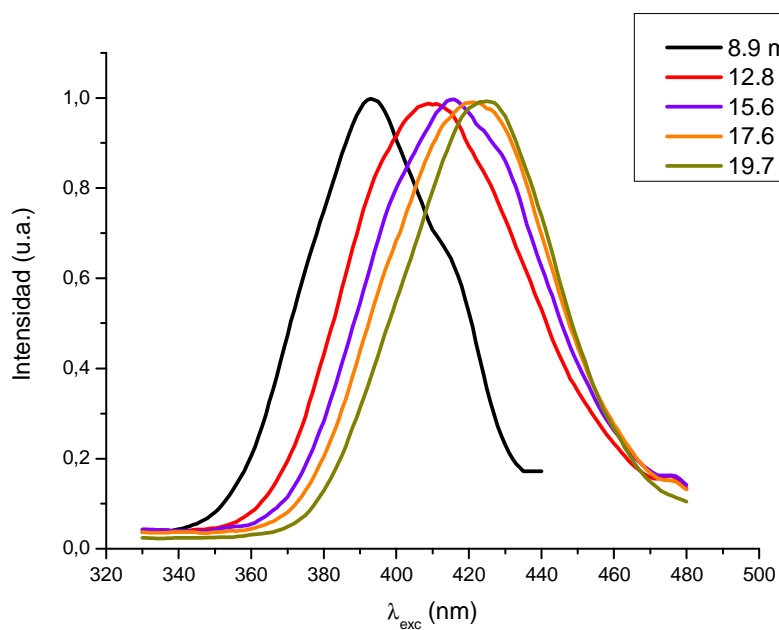


Figura I.25. Espectro de excitación de **8b** en THF a diferentes concentraciones.

Del mismo modo, el análisis de los espectros de excitación, cuyos perfiles están bien definidos, muestra un ajuste lineal en el que la ordenada en el origen se corresponde con el máximo de excitación de **7** y **8a**, respectivamente, en estado sólido (Figuras I.26 y I.27).

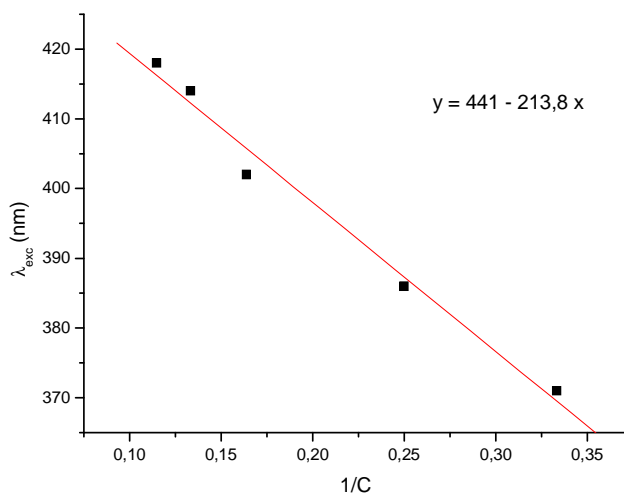


Figura I.26. Representación del inverso de la concentración ($1/C$) frente a la longitud de onda de excitación para el complejo **7**. El valor de la ordenada en el origen (441 ± 3.3 nm) se asemeja al máximo de excitación de **7** en estado sólido.

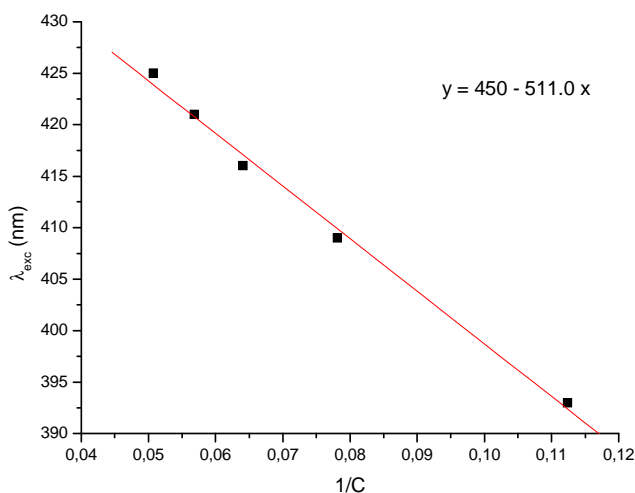


Figura I.27. Representación del inverso de la concentración ($1/C$) frente a la longitud de onda de excitación para el isómero **8b** (monómero). El valor de la ordenada en el origen (450 ± 1.7 nm) se asemeja al máximo de excitación de **8a** (polímero) en estado sólido (441 nm).

Por último, se llevó a cabo el estudio de las propiedades ópticas de ambos complejos, **7** y **8b**, en disolución vitrificada a 77 K (EtOH/MeOH, v/v 4:1) y en una concentración de 5×10^{-4} M. En estas condiciones, el espectro de emisión para el derivado de acetona (**7**) muestra una envolvente cuyo perfil indica la presencia simultánea de varias bandas próximas, lo que señalaría la coexistencia de varios oligómeros de distinta longitud al mismo tiempo (Figura I.28).

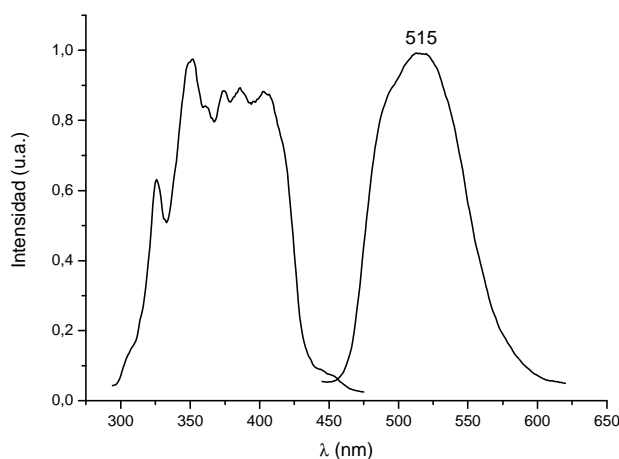


Figura I.28. Espectro de emisión de **7** en disolución vitrificada (EtOH/MeOH, v/v 4:1) a 77 K.

Sin embargo, los resultados obtenidos para el isómero **8b** en las mismas condiciones (Figura I.29) muestran bandas a 415 y 484 nm, por excitación a 323 nm; a 484 y 524 nm, excitando la muestra a 360 nm; y a 530 nm cuando se excita a 415 nm. Estas bandas también aparecen cuando se realiza la medida usando sólo etanol a 77 K. Este hecho implica que, en las condiciones del estudio, el etanol, lejos de actuar como un disolvente inocente, puede reemplazar a las moléculas de tetrahydrofurano coordinadas a los centros de plata dando lugar a especies oligoméricas de distinta longitud y/o diferente contenido de este disolvente.

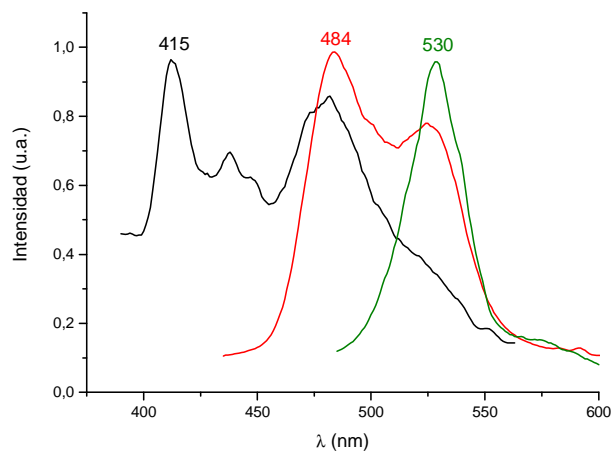


Figura I.29. Espectros de emisión de **8b** en disolución vitrificada (EtOH/MeOH, v/v 4:1) a 77 K con λ_{exc} = 323 nm (negro), 360 nm (rojo) y 415 nm (verde).

○ *Cálculos teóricos*

Con el fin de dar una explicación al comportamiento óptico observado, se han realizado cálculos teóricos que permiten interpretar cualitativamente las propiedades luminiscentes, comparando los resultados con los obtenidos experimentalmente. Así, para intentar establecer el grado de implicación de los distintos orbitales y átomos en las estructuras obtenidas, se llevaron a cabo cálculos puntuales de energía DFT y TD-DFT sobre los dos tipos estructurales existentes.

Los sistemas modelo construidos a partir de las estructuras de Rayos X de los complejos **7** y **8b** son $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_2$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$, respectivamente. Estos modelos teóricos representan una aproximación a los compuestos **7** y **8b** en estado sólido en el que aparecen todas las interacciones responsables de la polimerización en estado sólido (Figura I.30). Así, el modelo planteado para el derivado **7** muestra interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ entre unidades tetranucleares Au_2Ag_2 en una simetría C_2 , mientras que el modelo **8b** muestra contactos $\text{Au}\cdots\text{I}$ entre los clusters Au_2Ag_2 observados experimentalmente, con una simetría C_i .

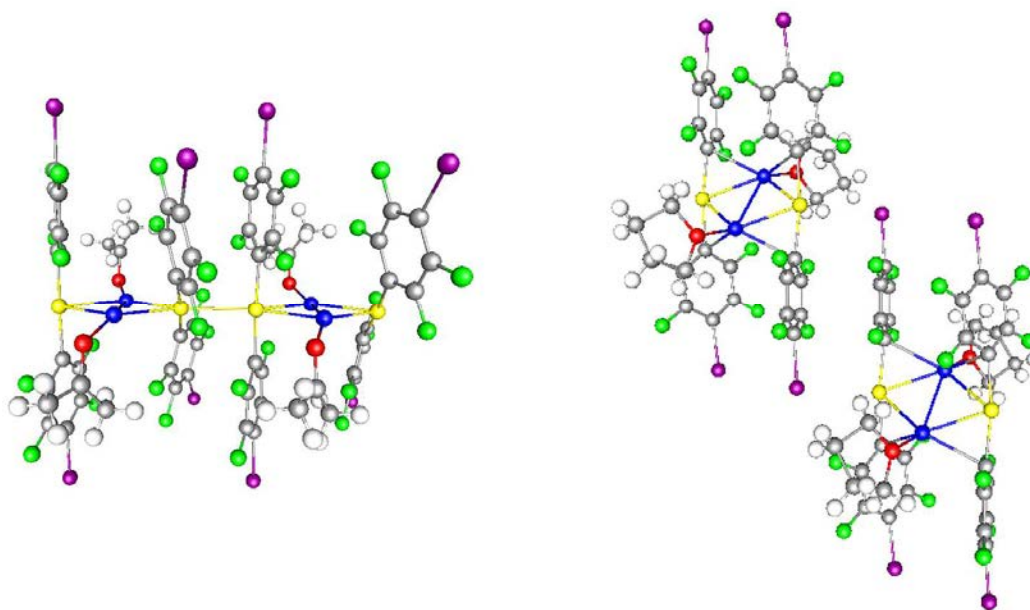


Figura I.30. Sistemas modelo teóricos para $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_2$ en **7** (izda) y para $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$ en **8b** (dcha).

La realización de cálculos a nivel DFT para los modelos propuestos correspondientes a los complejos **7** y **8b** permite afirmar que la presencia de distintos tipos de interacciones ejerce un papel significativo en la forma de los orbitales frontera. Así, la estructura electrónica del sistema modelo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_2$ muestra orbitales frontera muy similares a los descritos para modelos teóricos semejantes, como $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_2$ ¹⁶ o $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{MeCN})_2]_2$.⁴⁵ Como se puede observar, los orbitales moleculares ocupados de menor energía (HOMO-1 – HOMO-5) están centrados principalmente en los ligandos, pero en el caso del HOMO se observa una gran contribución de los centros de oro(I) que interaccionan (Figura I.31). La forma del orbital en la región cercana a los átomos de oro revela un carácter $nd_z^2\sigma^*$, de acuerdo con el carácter propuesto para el HOMO en dímeros de oro donde existe una interacción oro...oro. El orbital LUMO muestra una densidad electrónica enlazante entre los dos átomos de oro que están en contacto próximo. Esto está, de nuevo, de acuerdo con el carácter previamente descrito para el LUMO de complejos de oro(I) que muestran contactos intramoleculares Au...Au, que tienen un carácter $np\sigma$. Para los orbitales vacíos con mayor energía, se encuentra que el orbital LUMO+1 está localizado tanto en los metales como en los ligandos, y que LUMO+2 y LUMO+3 están localizados principalmente en los átomos de plata.

En el caso del modelo estudiado para **8b**, los orbitales ocupados de menor energía, HOMO—HOMO-5, están centrados principalmente en los ligandos perhalofenilo, con cierta contribución de los centros metálicos (Figura I.32). Por otro lado, los orbitales vacíos de menor energía, LUMO y LUMO+1, muestran gran carácter metálico y aparecen mayoritariamente localizados en los centros de plata y oro que interaccionan, con menor contribución de los ligandos.

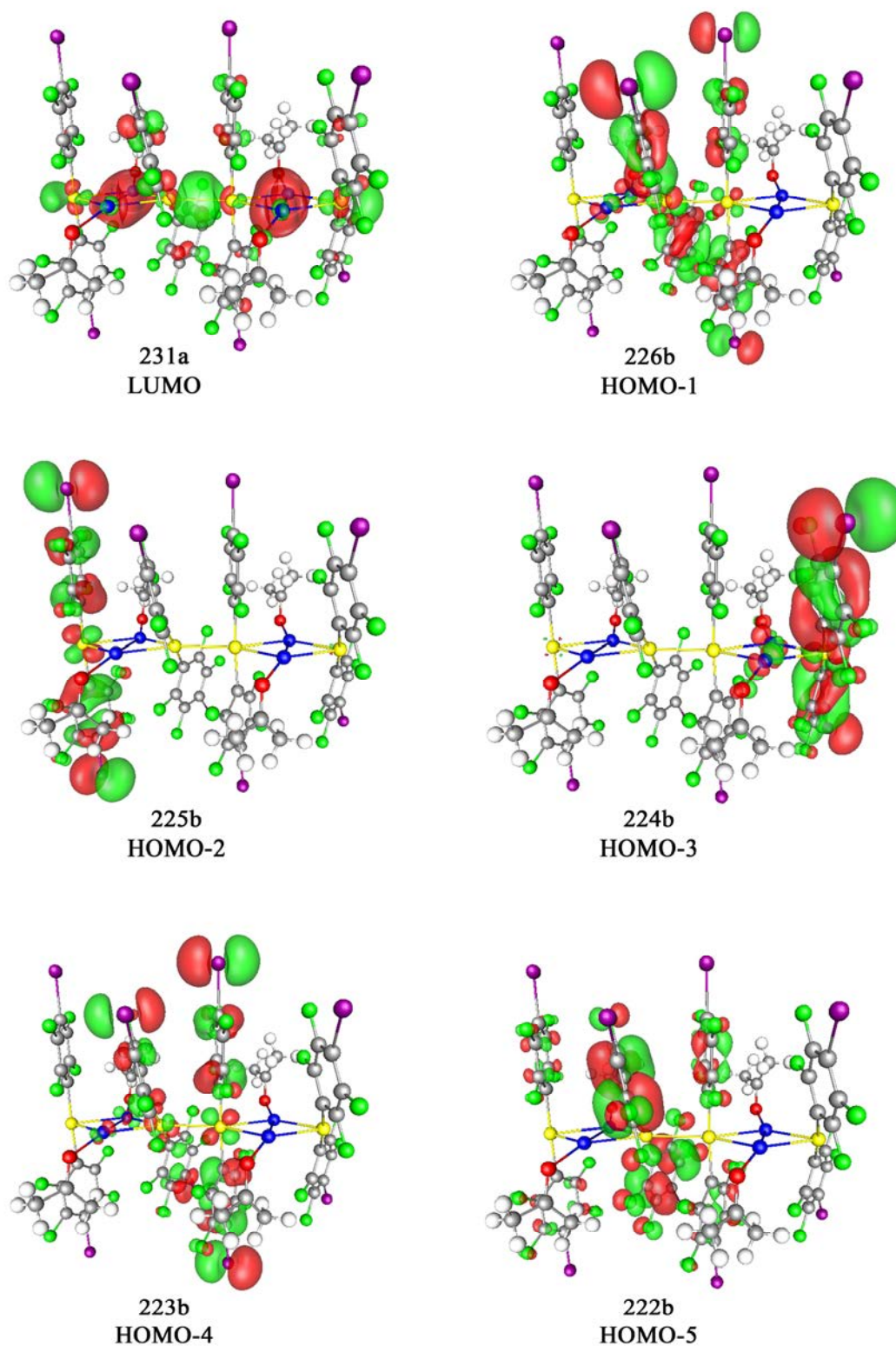
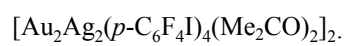


Figura I.31. Orbitales implicados en las excitaciones teóricas del modelo



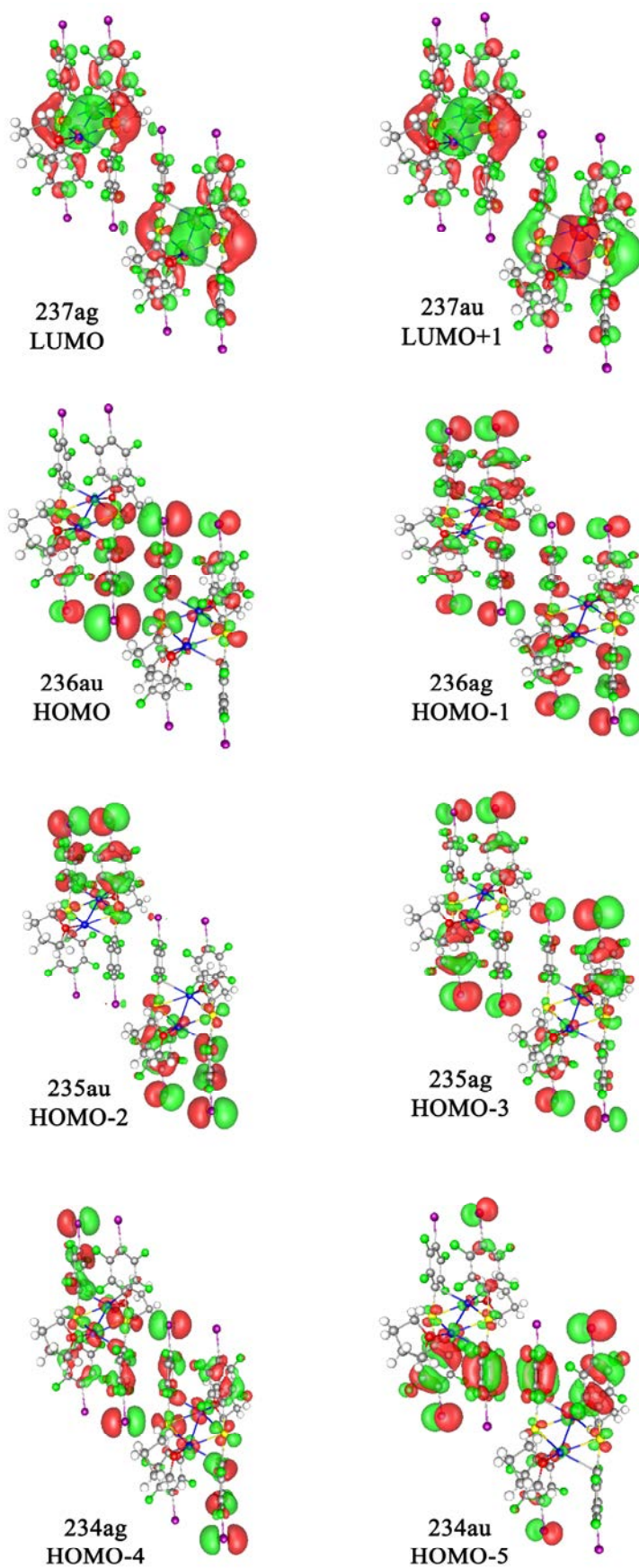


Figura I.32. Orbitales implicados en las excitaciones teóricas del modelo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$.

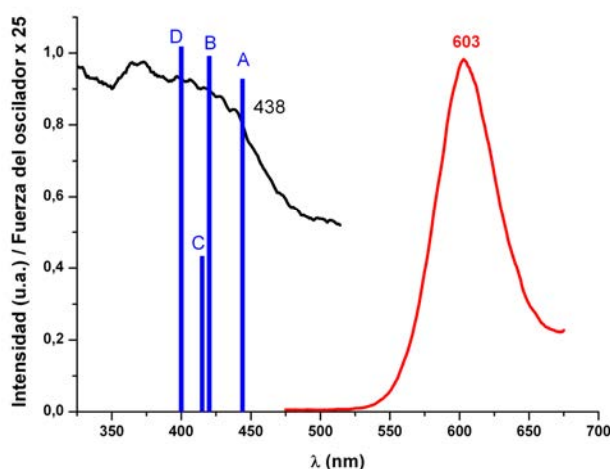
Las asignaciones teóricas para las excitaciones fueron realizadas por cálculos TD-DFT, obteniendo en ambos casos las diez primeras excitaciones singlete permitidas para los modelos de **7** y **8b**.

En el análisis de ambos sistemas modelo a nivel DFT y TD-DFT, se observaron diferencias en las transiciones teóricas singlete responsables del comportamiento fluorescente de estos complejos. Así, mientras que para el complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$ las transiciones con mayor fuerza del oscilador (exc. A, B, C, D en la Figura I.33) indican una transferencia de carga desde los grupos perhalofenilo hasta la unidad tetranuclear Au_2Ag_2 , en el caso del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_2$ dichas transiciones están también asociadas a la presencia de contactos aurofílicos puesto que las excitaciones de tipo singlete con mayor fuerza del oscilador (exc. B-F en la Figura I.34) reflejan una transferencia de carga desde un orbital antienlazante ocupado centrado principalmente en los átomos de oro que interactúan, con contribución de los heterometales, hasta un orbital virtual enlazante localizado entre los centros de oro y plata de las unidades tetranucleares y entre las interacciones $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$.

Como se puede observar en ambos casos, las primeras energías de excitación de tipo singlete estarían calculadas teóricamente de acuerdo con los espectros de excitación experimentales (Figuras I.33 y I.34).

En el caso concreto del modelo correspondiente al compuesto **7**, el análisis detallado de la forma de los orbitales involucrados en estas transiciones (A—D) muestran unas características interesantes. Así, las cuatro transiciones teóricas se originan desde orbitales centrados en las unidades perhalofenilaurato y se dirigen al orbital LUMO, que está centrado en las unidades metálicas Au_2Ag_2 , con contribución

adicional de la interacción aurofílica (Figura I.33). Por tanto, la emisión de este complejo parece originarse desde un orbital localizado en los centros metálicos.



Exc A: 444 nm (Fuerza del oscilador 0.0371)

226b → 231a (98)

Exc B: 420 nm (Fuerza del oscilador 0.0397)

224b → 231a (87)

225b → 231a (10)

Exc C: 415 nm (Fuerza del oscilador 0.0173)

225b → 231a (85)

224b → 231a (11)

Exc D: 333 nm (Fuerza del oscilador 0.118)

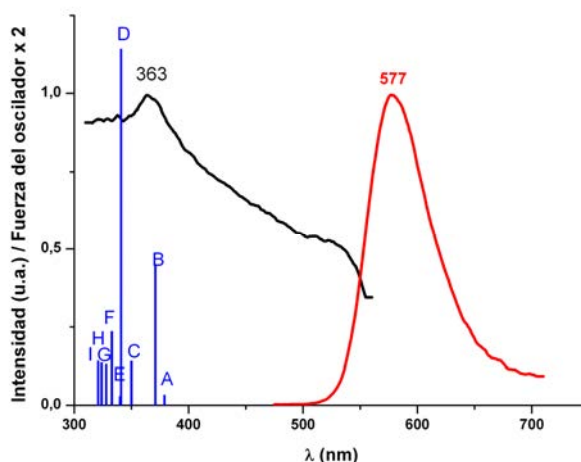
222b → 231a (86)

223b → 231a (9)

Figura I.33. Espectro experimental de excitación (negro) y emisión (rojo) de **7** en estado sólido a temperatura ambiente y excitaciones teóricas (azul) para el sistema modelo



Por su parte, en el modelo construido a partir del isómero **8b**, las excitaciones teóricas más intensas muestran que los perfiles aparecen a valores ligeramente mayores que los experimentales (Figura I.34). Sin embargo, se hace aparente que las excitaciones teóricas con mayor fuerza del oscilador (B (371 nm) - F (333 nm)) se corresponden bien con el máximo de excitación experimental a 363 nm.



Exc B: 371 nm (Fuerza del oscilador 0.0164)

236au → 237 ag (45)

236ag → 237 au (41)

Exc C: 350 nm (Fuerza del oscilador 0.0703)

235au → 237 ag (37)

235ag → 237 au (36)

Exc D: 342 nm (Fuerza del oscilador 0.571)

234ag → 237 au (28)

235ag → 237 au (23)

234au → 237 ag (17)

Exc F: 333 nm (Fuerza del oscilador 0.118)

235au → 237 ag (28)

234ag → 237 au (22)

Figura I.34. Espectro experimental de excitación (negro) y emisión (rojo) de **8b** a temperatura ambiente y excitaciones teóricas (azul) para el sistema modelo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$.

El análisis de las transiciones más intensas, B, C, D y F para el modelo de **8b**, muestra que los principales orbitales involucrados en las transiciones son los que parten del orbital HOMO y HOMO-5 hacia los orbitales LUMO y LUMO+1 vacíos. Estas transiciones, predichas a 371, 350, 342 y 333 nm, pueden ser asignadas al espectro de excitación experimental en estado sólido, que aparece en el rango entre 320 y 550 nm, con un máximo a 363 nm. Además, el carácter de los orbitales implicados en estas transiciones HOMO-LUMO concuerda con el modelo fotofísico propuesto experimentalmente. De acuerdo con este modelo, en ausencia de interacciones

aurofilicas, una transición desde los orbitales ocupados centrados en los grupos perhalofenilo (con cierta contribución desde los átomos de oro) hasta el orbital virtual localizado entre Au y Ag de cada unidad tetranuclear es responsable de la luminiscencia de este complejo. En consecuencia, podemos concluir que la emisión se origina como una transición localizada en las unidades tetranucleares (Figura I.35).

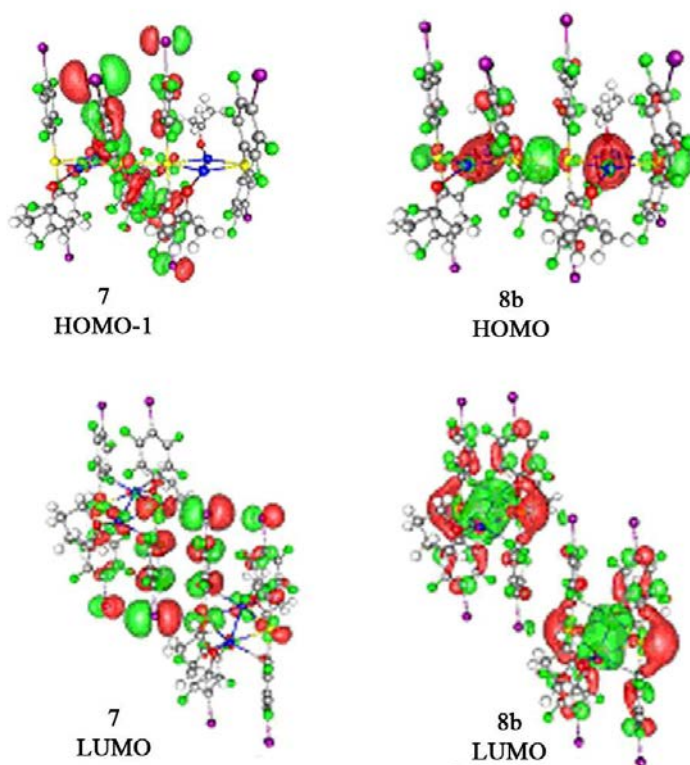


Figura I.35. Orbitales frontera relevantes calculados para los modelos teóricos de **7** y **8b**.

A continuación, insertamos una tabla de datos a modo de resumen comparativo de las propiedades de los isómeros **8a** y **8b** obtenidos para el derivado en tetrahidrofurano $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]$ (**8**):

Isómero 8b	Isómero 8a
Bloques naranjas de luminiscencia naranja Red bidimensional Interacciones Au...I P-1 (triclínico) SS, RT: $\lambda_{\text{exc}}=363$, $\lambda_{\text{em}}=577$ SS, 77 K: $\lambda_{\text{em}}=614$ nm	Agujas rojas de luminiscencia roja Polímero Interacciones Au...Au C2/c (monoclínico) SS, RT: $\lambda_{\text{exc}}=441$, $\lambda_{\text{em}}=611$ SS, 77 K: $\lambda_{\text{em}}=643$ nm

Tabla I.1

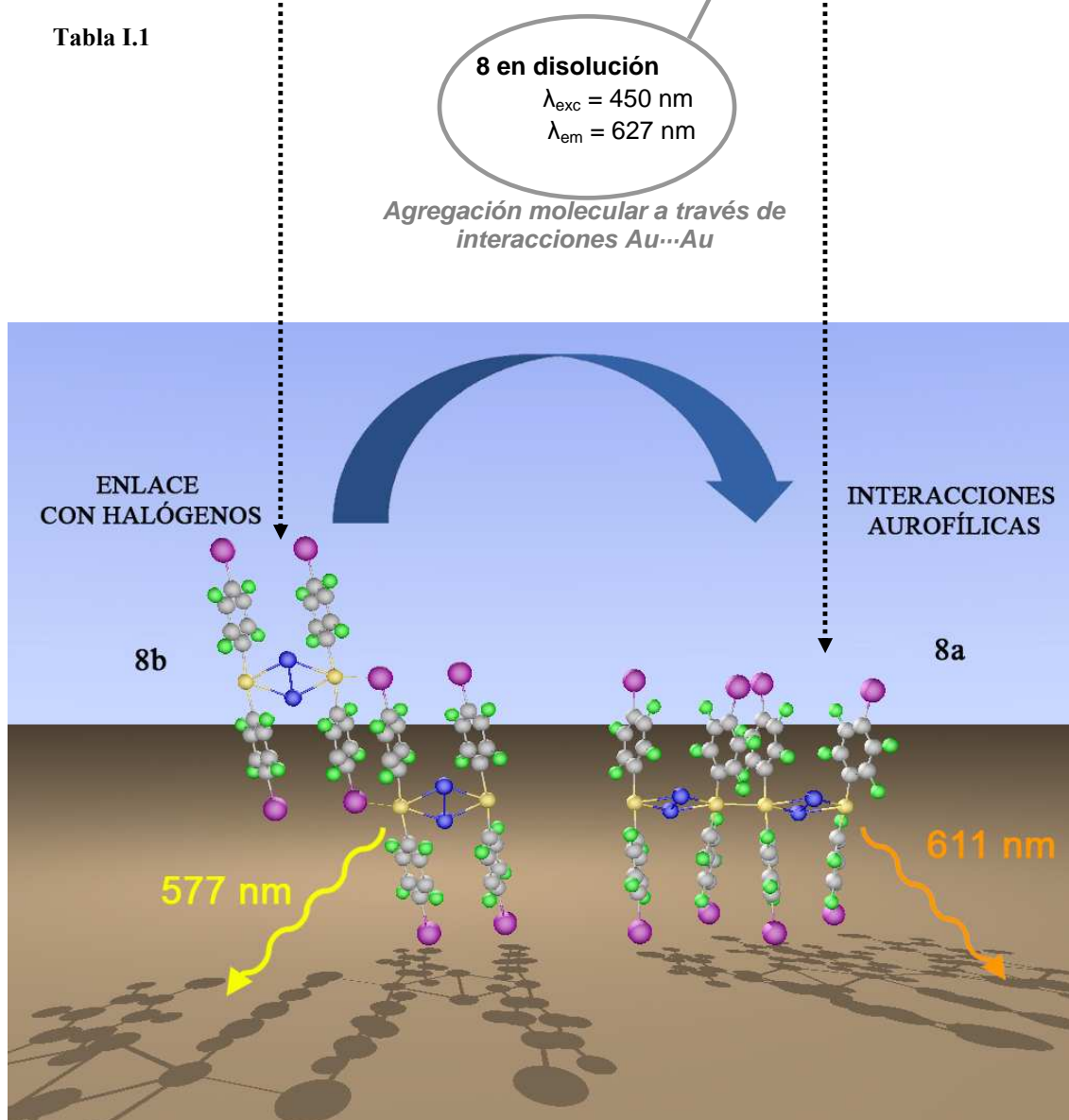


Figura I.36. Representación comparativa de las propiedades de los isómeros **8a** y **8b**.

Atendiendo a los resultados obtenidos tras estudiar en profundidad las propiedades del derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_2$ (**8**), podemos clasificar los dos isómeros que presenta como el isómero termodinámicamente estable (**8a**) y el cinéticamente estable (**8b**). Ambos isómeros se obtienen puros por cristalización en una mezcla de tetrahidrofurano/hexano. Sin embargo, el compuesto **8** en estado sólido presenta un comportamiento similar al observado para el isómero **8b**, tal y como se deduce del estudio de las propiedades ópticas de ambos. Este resultado indica que el isómero **8b** es el producto de obtención rápida y que, previsiblemente, su evolución en el tiempo conduce al isómero termodinámico **8a**. Por otra parte, del estudio de propiedades ópticas de estos isómeros se deduce la gradual transformación del isómero cinético (**8b**) en el isómero termodinámico (**8a**) en disolución al aumentar la concentración.

1.2.3. Estudio del comportamiento vapocrómico de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (2), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (6)).

Una vez visto que los sistemas estructuralmente semejantes descritos anteriormente mostraban un comportamiento vapocrómico, llevamos a cabo un estudio de dicho comportamiento en los compuestos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6) en presencia de vapores de disolventes orgánicos oxígeno o nitrógeno-dadores. Tal y como se ha descrito anteriormente, los complejos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$) obtenidos al hacer reaccionar $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (1)) con AgOClO_3 en presencia de disolventes con capacidad dadora (acetona, tetrahidrofurano, acetonitrilo, ...) incorporan ese ligando neutro con el fin de completar la esfera de coordinación de los centros de plata(I). De este modo, se han sintetizado los derivados con acetona, tetrahidrofurano y acetonitrilo como ligandos coordinados a plata, empleando estos ligandos como disolventes.

De manera muy interesante, estos compuestos también pueden sintetizarse en fase sólido-vapor, al situar un compuesto orgánico volátil (VOC) en la proximidad del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ a temperatura ambiente, observándose, como consecuencia, un cambio repentino de color y luminiscencia (Figuras I.37 y I.38).



Figura I.37. Fotografía de las muestras sólidas de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2) expuestas a vapores de acetona (3), THF (4) y acetonitrilo (5) a la luz visible (izda) o ultravioleta (dcha).

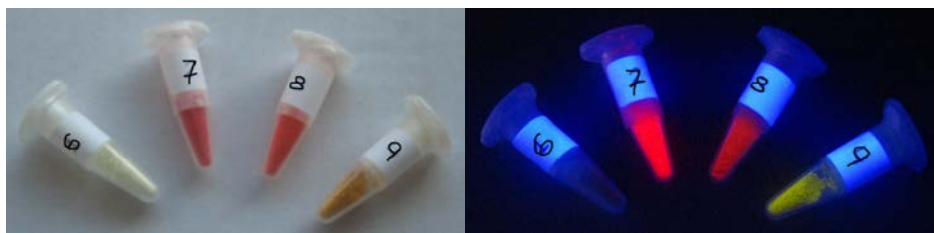


Figura I.38. Fotografía de las muestras sólidas de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6) expuestas a vapores de acetona (7), THF (8) y acetonitrilo (9) a la luz visible (izda) o ultravioleta (dcha).

Para estudiar el comportamiento vapocrómico de los compuestos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (2), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (6)), los sometemos a vapores de ligandos O- o N-dadores durante periodos de exposición de 15 segundos, a una presión de 50 mbar de acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo, y empleando para ello el dispositivo experimental que se muestra en la Figura I.39.



Figura I.39. Dispositivo experimental empleado para la realización de transformaciones vapocrómicas.

Con el fin de analizar la estabilidad de los derivados obtenidos, el mecanismo por el cual se forman y la reversibilidad del proceso, empleamos una serie de técnicas, tales como FT-IR, análisis termogravimétricos (TGA) y difracción de polvo (XPD), cuyos resultados describimos a continuación.

A. FT-IR

Se llevaron a cabo estudios de infrarrojo con el fin de caracterizar las especies obtenidas tras la exposición de los compuestos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**2**), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**6**)) a vapores de Me_2CO , THF y MeCN, observándose en todos los espectros las absorciones características de los grupos funcionales del ligando neutro que interacciona con los centros de plata(I) en cada derivado, así como las bandas asociadas a los grupos $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, en torno a 1609, 1586, 1081 y 807 (**3-5**), y $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, en torno a 1605, 1562, 1100 y 865 cm^{-1} (**7-9**).

Así, cuando el compuesto **2** es expuesto a vapores de THF, el producto resultante muestra las absorciones debidas a la vibración $\delta(\text{C-O-C})$ a 922 cm^{-1} , mientras que si se somete a vapores de acetona o acetonitrilo se observan las bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ a 1699 cm^{-1} o $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a 2297 y 2264 cm^{-1} , respectivamente (Figura I.40).

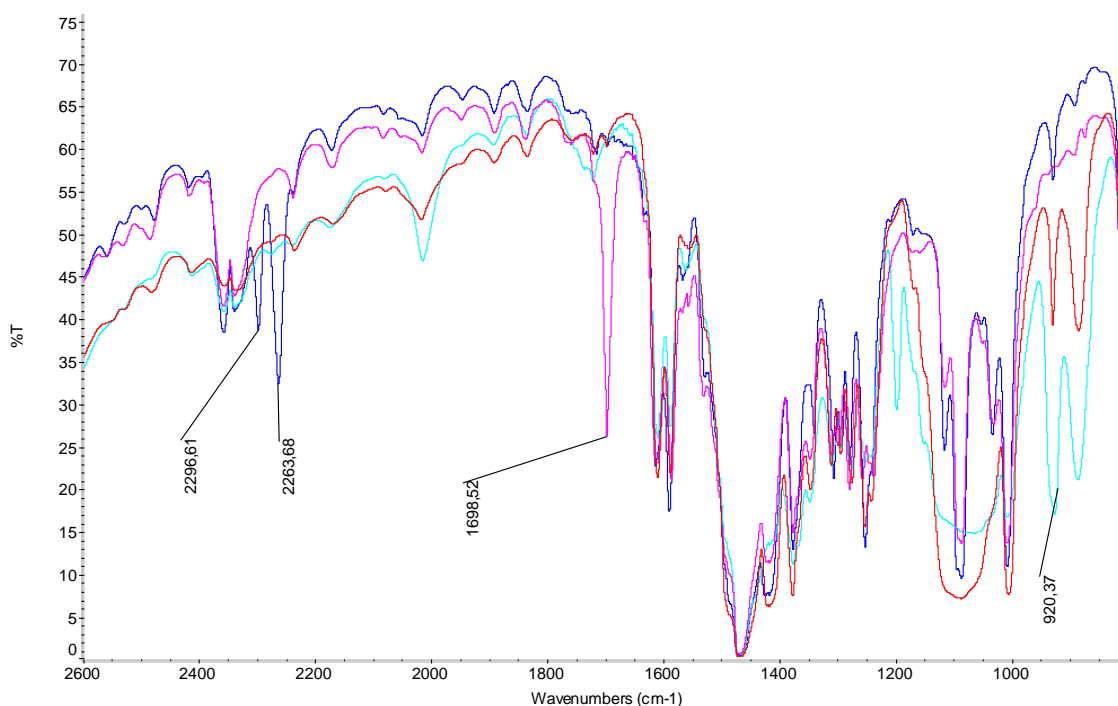


Figura I.40. Espectros de infrarrojo del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**2**) antes (rojo) y después de ser sometido a vapores de acetona (rosa), tetrahidrofurano (turquesa) y acetonitrilo (azul).

De forma semejante, la exposición del compuesto **6** a vapores de THF conduce a la obtención de un producto que muestra las absorciones debidas a la vibración $\delta(\text{C-O-C})$ a 935 cm^{-1} , mientras que si se somete a vapores de acetona o acetonitrilo se observan las bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ aprox. a 1670 cm^{-1} o $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a 2304 y 2278 cm^{-1} , respectivamente (Figura I.41).

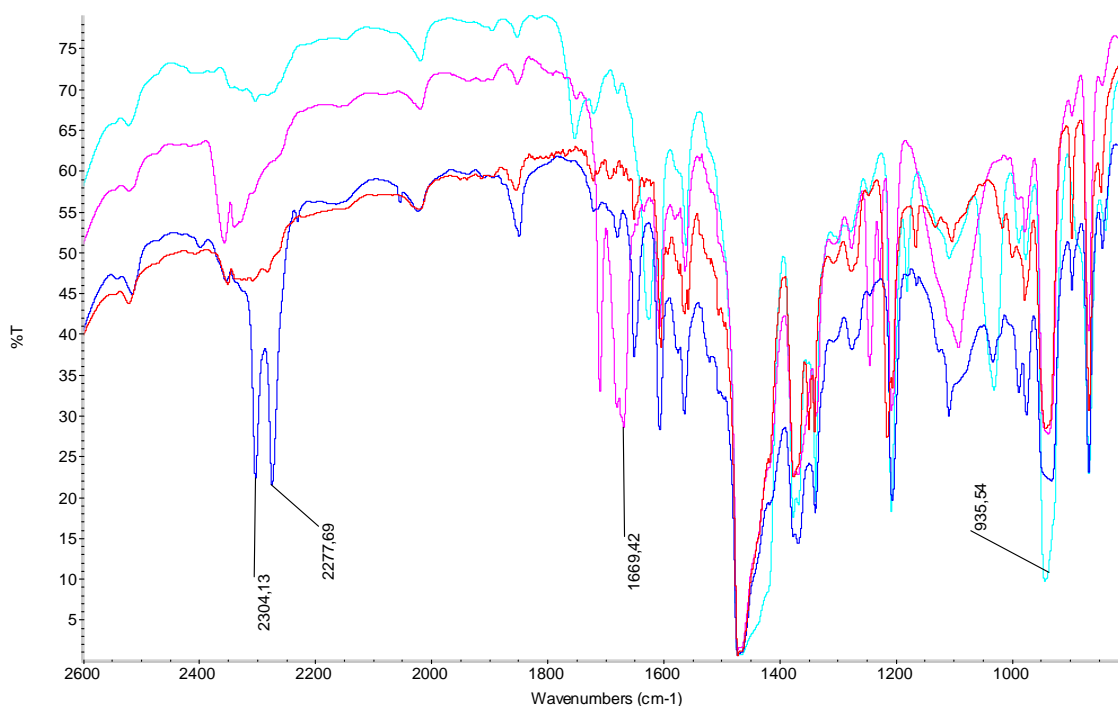


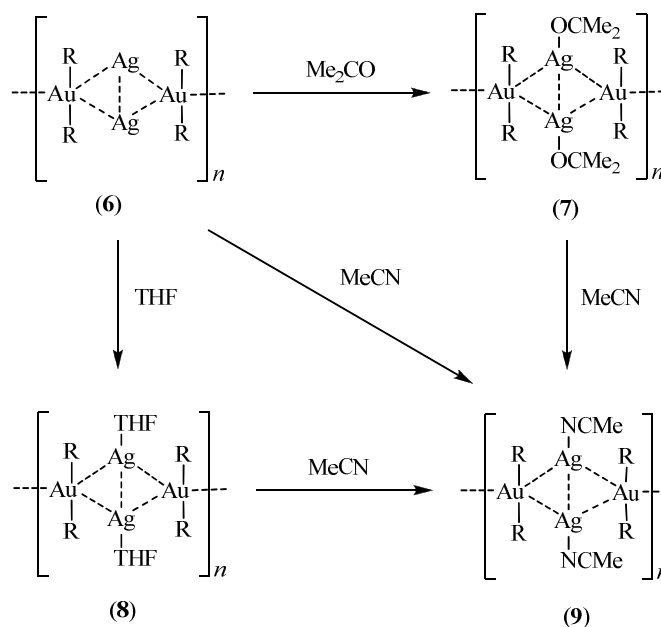
Figura I.41. Espectros de infrarrojo del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**) antes (rojo) y después de ser sometido a vapores de acetona (rosa), tetrahidrofurano (turquesa) y acetonitrilo (azul).

Además, tal como se recoge en la Tabla I.2, los modos señalados aparecen desplazados respecto a las señales asociadas a los correspondientes ligandos libres, lo que confirma la existencia de un cierto grado de interacción de estos ligandos orgánicos con los centros de plata(I), debilitándose, como consecuencia, los enlaces C-O y C-N en los derivados obtenidos.

Ligando	Modo de vibración	IR ligando libre (cm ⁻¹)	IR ligando en 3-5, 7-9 (cm ⁻¹)
Me ₂ CO	ν(C=O)	1715	1699 (3), 1670 (7)
THF	δ(C-O-C)	1070	922 (4), 935 (8)
MeCN	ν(C≡N)	2254	2264 (5), 2278 (9)

Tabla I.2. Comparativa de los modos de vibración de los ligandos Me₂CO, THF y MeCN libres⁴⁶ o presentes en los derivados [Au₂Ag₂R₄L₂]_n (R = *o*-C₆F₄I (3-5), *p*-C₆F₄I (7-9)).

Por otra parte, la exposición de los derivados [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄L₂]_n (L = Me₂CO (7), THF (8)) a vapores de MeCN genera espectros de infrarrojo que claramente coinciden con los obtenidos para [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄(MeCN)₂]_n, con bandas a 2304 y 2278 cm⁻¹ (9) correspondientes al modo de vibración ν(C≡N) y en los que desaparecen aquellas debidas a los ligandos acetona y tetrahidrofurano. Estas observaciones sugieren la completa sustitución de los ligandos oxígeno-dadores por el ligando nitrógeno-dador MeCN, lo que indica una mayor tendencia a coordinarse a plata (Esquema I.4).



Esquema I.4.

Sin embargo, los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**3**), THF (**4**)) muestran, tras ser sometidos a vapores de acetonitrilo, espectros de infrarrojo que combinan las bandas asociadas a sus ligandos residuales con nuevas bandas a 2297 y 2264 cm^{-1} , correspondientes al modo de vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, lo que revela la presencia de mezclas.

Finalmente, cabe señalar que el resto de estudios de infrarrojo no son concluyentes debido a que las bandas características asociadas a los VOCs quedan enmascaradas por otras vibraciones.

B. Análisis termogravimétricos (TGA)

Realizamos un estudio termogravimétrico de las especies obtenidas al exponer los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**2**), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**6**)) a vapores orgánicos de acetona, tetrahydrofurano o acetonitrilo, con el fin de determinar la estabilidad de estos compuestos. Los termogramas obtenidos reflejan las pérdidas paulatinas de los ligandos de la unidad tetranuclear Au_2Ag_2 en función de la temperatura. Las muestras estudiadas (**3-5** y **7-9**) presentan patrones similares de pérdida de peso (Figuras I.42 y I.43). Así, a una temperatura cercana a $700\text{-}750^\circ\text{C}$, prácticamente toda la materia orgánica de las especies se ha perdido, quedando una cantidad equimolecular de oro y plata.

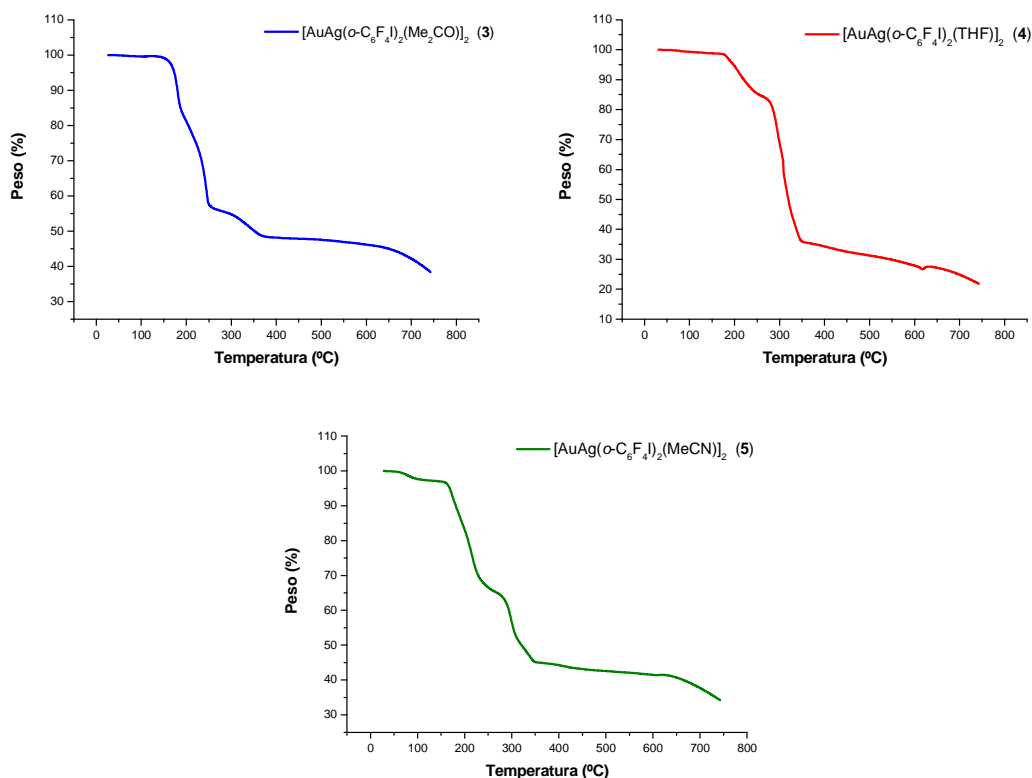


Figura I.42. Curvas termogravimétricas de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**3**) (arriba, izda), THF (**4**) (arriba, dcha), MeCN (**5**) (abajo)).

La curva termogravimétrica obtenida para el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (**3**) muestra un patrón de pérdida de ligandos con una primera pendiente correspondiente a la pérdida de las dos moléculas de acetona y un átomo de yodo entre 125 y 200°C, con una disminución porcentual del peso en torno al 13%. A continuación, entre 200 y 275°C, se produce un descenso del 30%, asociado a la pérdida de dos grupos arilo, probablemente como $\text{C}_6\text{F}_4\text{I-C}_6\text{F}_4\text{I}$. Finalmente, se produce la pérdida de un grupo $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ entre 275 y 375°C, y del último anillo fluorado entre 375 y 750°C, con una disminución porcentual del peso de 9% y 13%, respectivamente.

El derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (**4**) muestra una curva termogravimétrica en la que se observa, en primer lugar, una disminución de peso en torno al 4% entre 50 y 200°C debido a la pérdida de una molécula de THF.

Seguidamente, se produce una disminución del 11% entre 200 y 275°C correspondiente a la pérdida de la molécula de THF restante y a un átomo de yodo. Finalmente, se produce un descenso total del 55% en dos etapas, de manera que la especie pierde tres grupos perhalofenilo, dos de ellos probablemente como $C_6F_4I-C_6F_4I$, entre 275 y 375°C, y un grupo $C_6F_4H_2$ entre 375 y 600°C, respectivamente.

Por su parte, el compuesto $[Au_2Ag_2(o-C_6F_4I)_4(MeCN)_2]_n$ (5) sufre una disminución de peso en torno al 5% entre 50 y 150°C debido a la pérdida de las dos moléculas de MeCN, seguida de una pérdida del 30% asociada a la unidad $C_6F_4I-C_6F_4I$ entre 150 y 250°C. Finalmente, se produce un descenso total del 20% en dos etapas, de manera que la especie pierde dos grupos C_6F_4I , entre 250 y 750°C.

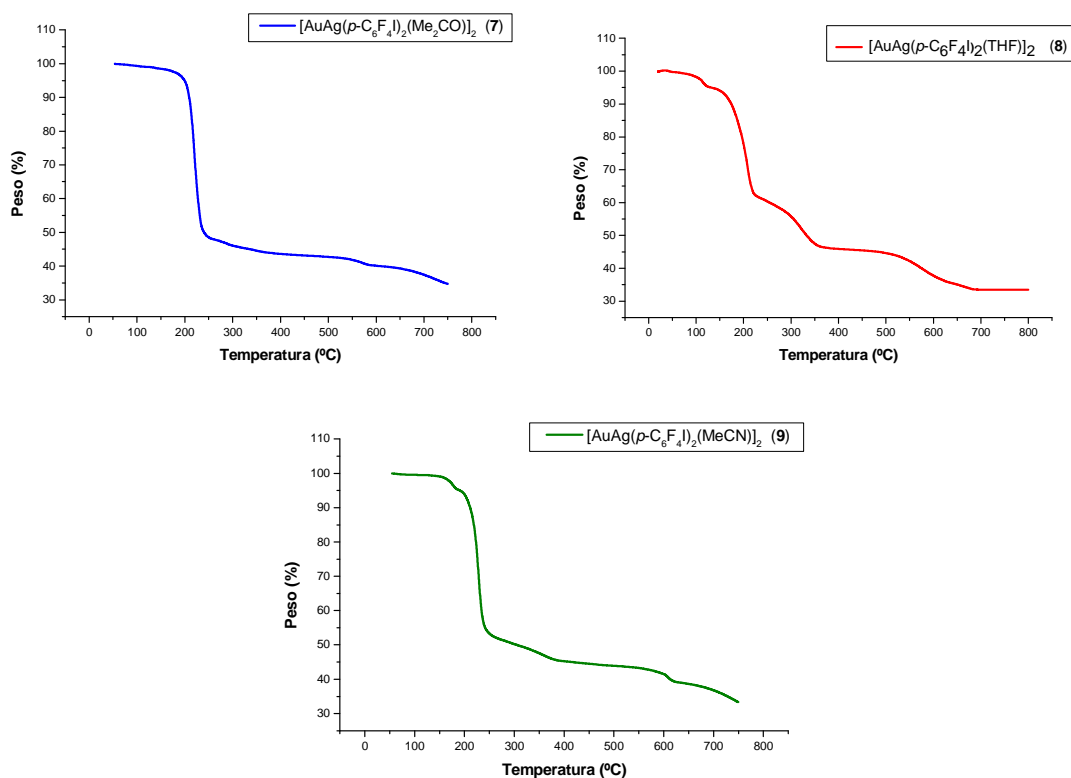


Figura I.43. Curvas termogravimétricas de los derivados $[Au_2Ag_2(p-C_6F_4I)_4L_2]_n$ ($L = Me_2CO$ (7) (arriba, izda), THF (8) (arriba, dcha), MeCN (9) (abajo)).

La curva termogravimétrica obtenida para el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (**7**) muestra un patrón de pérdida de ligandos con una primera pendiente muy pronunciada, correspondiente a la pérdida de las dos moléculas de acetona y tres grupos arilo entre 180 y 250°C con una disminución porcentual del peso en torno al 52%. Finalmente, la pérdida del último anillo fluorado, con un 13%, se produce entre 250 y 750°C.

Por el contrario, el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (**8**) muestra una curva termogravimétrica más detallada, en la que se observa, en primer lugar, una disminución de peso en torno al 4% entre 50 y 125°C debido a la pérdida de una molécula de THF. Seguidamente, se produce una disminución del 34% entre 175 y 225°C correspondiente a la pérdida de la molécula de THF restante y de dos grupos perhalofenilo, probablemente como $\text{C}_6\text{F}_4\text{I-C}_6\text{F}_4\text{I}$. Finalmente, se produce un descenso total del 28% en dos etapas, de manera que la especie pierde dos grupos $\text{HC}_6\text{F}_4\text{I}$ entre 300 y 375°C, y entre 525 y 700°C, respectivamente.

Por su parte, el compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (**9**) sufre una disminución de peso en torno al 5% entre 150 y 200°C debido a la pérdida de las dos moléculas de MeCN, seguida de una pérdida del 41% asociada a la unidad $\text{C}_6\text{F}_4\text{I-C}_6\text{F}_4\text{I}$ entre 200 y 250°C. Finalmente, se produce un descenso total del 20% en dos etapas, de manera que la especie pierde dos grupos $\text{HC}_6\text{F}_4\text{I}$, entre 250 y 375°C y entre 400 y 750°C.

Los resultados de estudios termogravimétricos realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación para compuestos de tipo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ ó C_6Cl_5)⁴⁷ ponían de manifiesto que la relación entre la temperatura y el porcentaje de pérdida de los ligandos VOC dependía de la fortaleza de las interacciones

que estos ligandos neutros establecen con los centros de plata(I), no tanto de los puntos de ebullición de los diferentes disolventes. Así, en esos casos, la temperatura requerida para iniciar la pérdida de moléculas de acetonitrilo era bastante superior al resto, debido a que el ligando acetonitrilo presenta un alto punto de ebullición (81.6°C) y establece interacciones fuertes con los centros de plata mediante enlaces Ag-N.

En el caso de los derivados con acetona o tetrahidrofurano, no eran necesarias temperaturas tan altas puesto que los puntos de ebullición de estos disolventes son inferiores (p.eb._{Me₂CO}: 56.2°C; p.eb._{THF}: 66°C), si bien se requerían temperaturas superiores para iniciar la pérdida de ligandos en los derivados con acetona que en los de THF, debido a la mayor fortaleza que presenta la interacción Ag-O cuando el ligando oxígeno dador empleado es acetona. Este comportamiento se mantiene en los derivados [Au₂Ag₂R₄L₂]_n (R = *o*-C₆F₄I, *p*-C₆F₄I) (L = Me₂CO, THF). Sin embargo, no es posible realizar una asignación racional completa en cuanto a la pérdida de los distintos VOCs (Me₂CO, THF, MeCN), probablemente debido a que los átomos de yodo presentes no son inocentes y pueden establecer interacciones cooperativas con los centros de plata(I), dificultando o favoreciendo la eliminación de disolvente en el estudio termogravimétrico. Este hecho pone de manifiesto, nuevamente, la influencia decisiva que el grupo perhalofenilo presente en los clústers metálicos ejerce en las propiedades de los compuestos que lo contienen.

C. Difracción de polvo (XPD)

A continuación, llevamos a cabo un estudio de difracción de Rayos X de polvo con el fin de analizar la reversibilidad del proceso de intercambio de ligandos en los complejos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**3**), THF (**4**), MeCN (**5**)) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8**), MeCN (**9**)) cuando son sometidos a los diferentes vapores. Así, en primer lugar, representamos los diagramas de difracción de polvo de los derivados obtenidos tras exponer el complejo de partida $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**) a los distintos VOCs (Me_2CO , THF y MeCN) (Figura I.44).

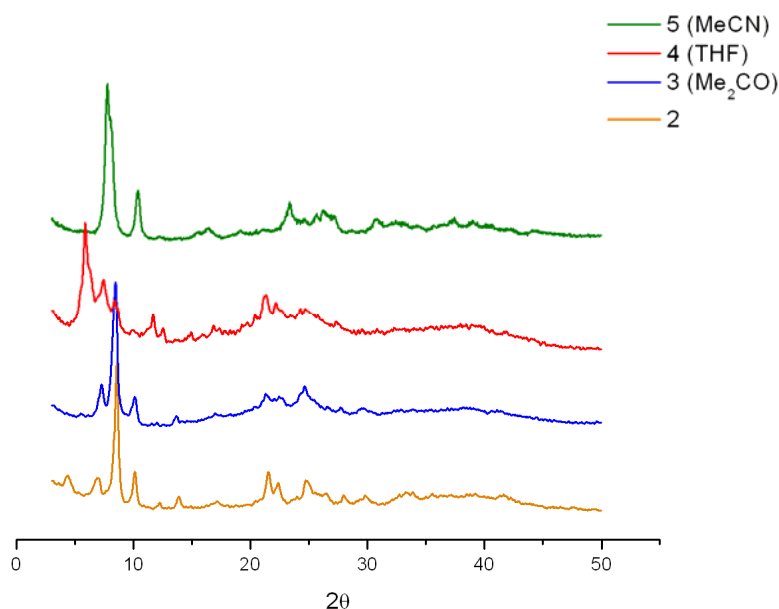


Figura I.44. Patrones de difracción obtenidos por tratamiento de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**) (naranja) con vapores de acetona (azul), tetrahydrofurano (rojo) y acetonitrilo (verde).

Como puede observarse, los patrones de difracción de polvo de los derivados **3-5** difieren del obtenido para el compuesto de partida **2**, lo que indica que se produce la completa inserción de los VOCs en el complejo y confirma, de manera inequívoca, la capacidad del derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**) de reaccionar en fase sólido-gas con Me_2CO , THF y MeCN cuando éstos actúan como VOCs, de acuerdo con los resultados incluidos previamente en el estudio de IR, y demostrándose que no se trata de un efecto

de absorción en la superficie del material, sino que se produce un cambio en la estructura del compuesto.

A continuación, para conocer la selectividad y reversibilidad de estos derivados a temperatura ambiente, analizamos los diagramas de difracción de polvo de cada una de estas especies, obtenidas adicionando al compuesto de partida el disolvente adecuado y precipitando el material, exponiéndolas, posteriormente, a cada uno de los demás VOCs (Figuras I.45 – I.47).

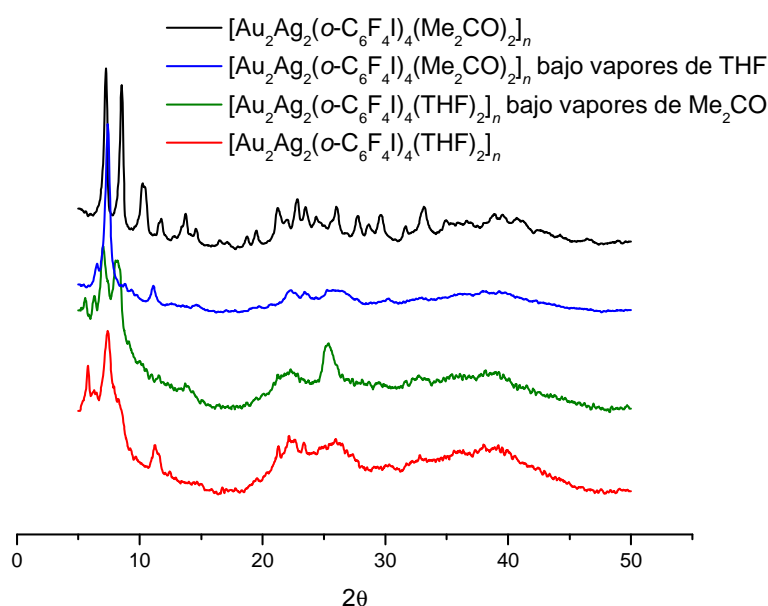


Figura I.45. Diagrama de difracción de polvo de las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (3), THF (4)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a THF y Me_2CO , respectivamente.

A la vista de la Figura I.45, podemos afirmar que, al tratar el compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (3) con vapores de THF, se aprecian mezclas de productos. Del mismo modo, al someter la especie $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (4) a vapores de Me_2CO , se obtienen nuevamente mezclas, que no se pueden identificar con 3

ni con **4**, probablemente tratándose de una mezcla de ambas especies y de los productos de sustitución parcial, si bien en el caso del derivado de acetona sometido a vapores de THF se observa un mayor parecido con éste último, lo que indicaría una mayor afinidad de los centros de plata por este disolvente.

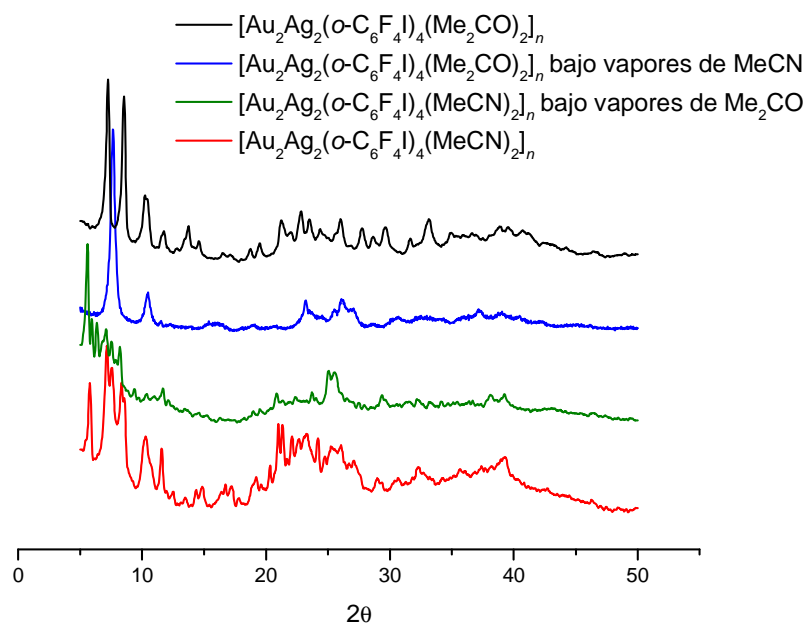


Figura I.46. Diagrama de difracción de polvo de las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**3**), MeCN (**5**)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a MeCN y Me₂CO, respectivamente.

Por otra parte, cuando $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (**3**) se expone a vapores de MeCN, se obtiene un patrón de difracción diferente de los correspondientes a las especies **3** y **5**, revelando la aparición de mezclas. En cambio, al someter la especie $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**) a vapores de Me₂CO no se aprecian cambios consistentes en su patrón de difracción, lo que indicaría que no se ha producido reacción alguna (Figura I.46).

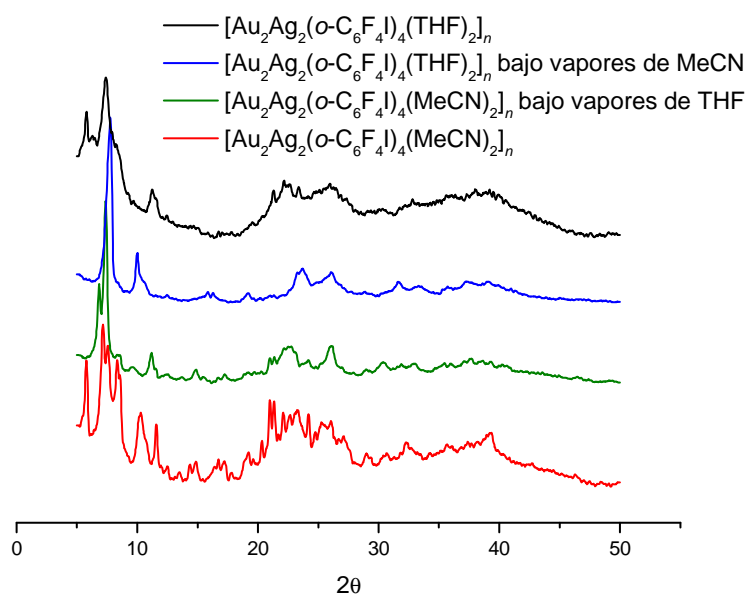
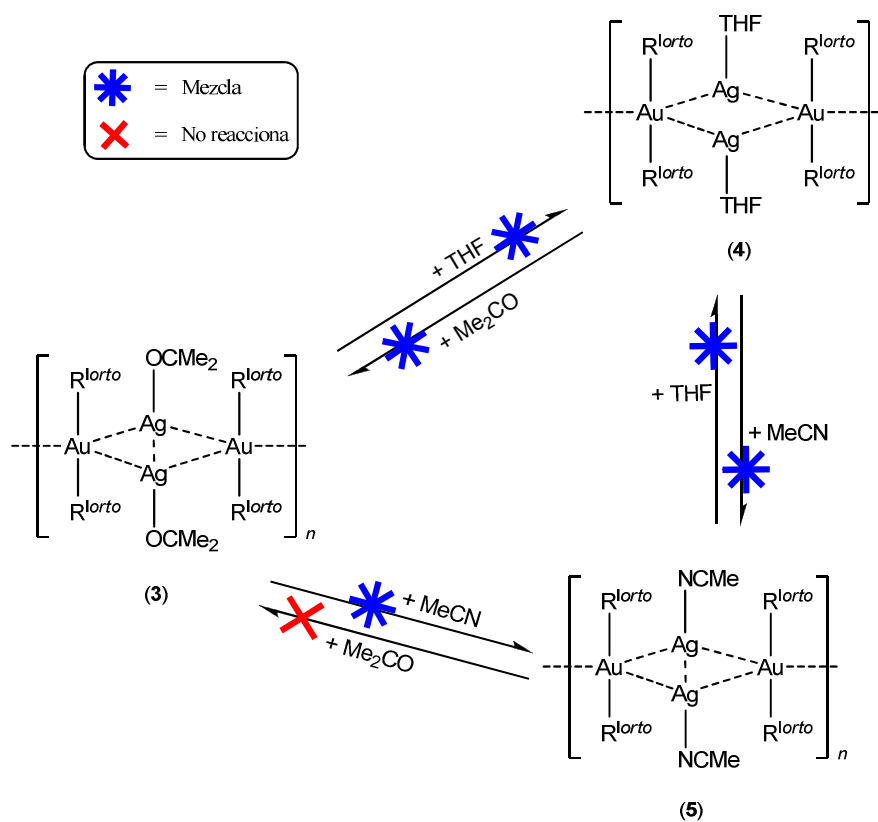


Figura I.47. Diagrama de difracción de polvo de las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{THF}$ (4), MeCN (5)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a MeCN y THF, respectivamente.

En el caso del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (4), su exposición a vapores de MeCN conduce a una mezcla de productos (Figura I.47). Del mismo modo, al someter la especie $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (4) a vapores de THF, se obtienen mezclas, probablemente debidas a la coexistencia de ambas especies así como de los productos de sustitución parcial. Cabe señalar que el derivado de acetonitrilo sometido a vapores de THF muestra un mayor parecido con el compuesto 5, indicativo de una mayor afinidad de los centros de plata por acetonitrilo.

El comportamiento vapocrómico descrito para las especies **3-5** se recoge en el Esquema I.5.



Esquema I.5. Comportamiento vapocrómico de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$.

Del mismo modo, repetimos el estudio para el complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6), sometiéndolo a los distintos VOCs (Me_2CO , THF y MeCN) y comparando los resultados con los procedentes de las estructuras cristalinas (Figura I.48).

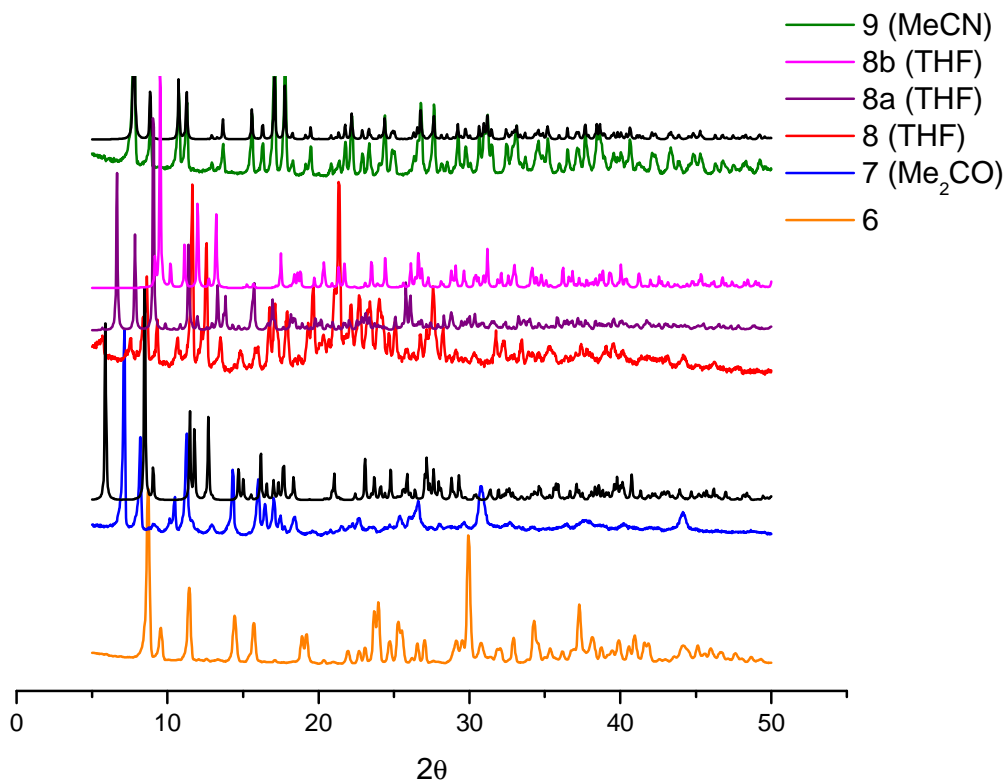


Figura I.48. Patrones de difracción obtenidos por tratamiento de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**) (naranja) con vapores de acetona (azul), tetrahidrofurano (rojo) y acetonitrilo (verde), comparados con los obtenidos del archivo cristalográfico CIF de cada uno de los derivados (**7**, **9**: negro; **8a**: morado; **8b**: rosa)

Tal y como se aprecia en la Figura I.48, los patrones de difracción de polvo de los compuestos **7** y **9** se asemejan a los correspondientes de monocristal, lo que indica que los productos derivados de someter el compuesto de partida (**6**) a vapores de acetona (**7**) o acetonitrilo (**9**) coinciden con los obtenidos de manera convencional en disolución. Sin embargo, el patrón de difracción de polvo del derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (**8**) no coincide con ninguno de los dos patrones de difracción de monocristal (**8a**: polímero; **8b**: monómero).

Además, el hecho de que el patrón obtenido para el compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**) difiera de los correspondientes a las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8**), MeCN (**9**)), confirma la inserción completa de los VOCs en el complejo y pone de manifiesto la capacidad del derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**) para reaccionar en fase sólido-gas con Me_2CO , THF y MeCN cuando éstos actúan como VOCs.

A continuación, comparamos los diagramas de difracción de polvo de cada una de estas especies expuestas a cada uno de los demás VOCs (Figuras I.49 – I.51).

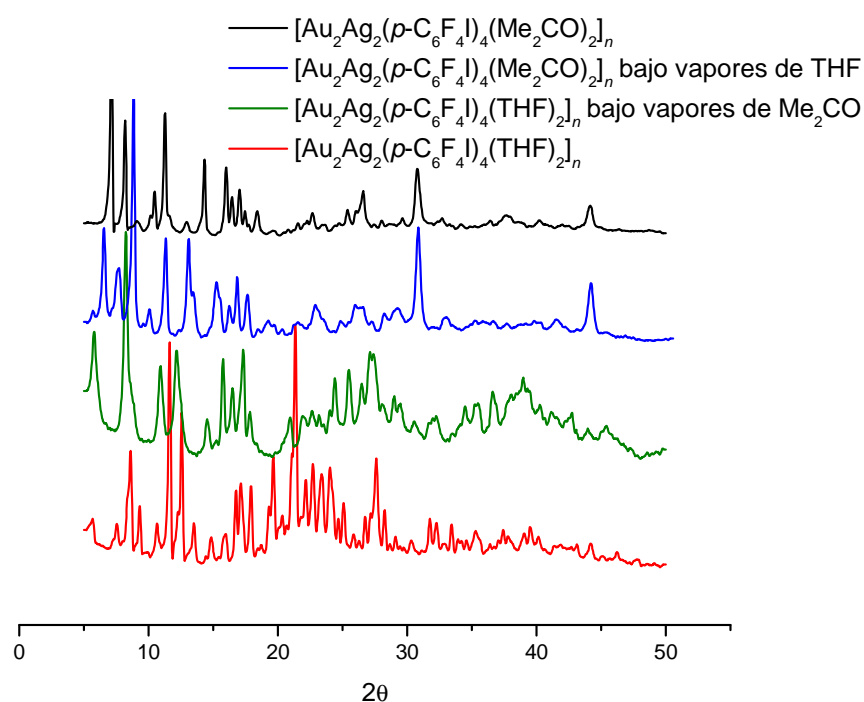


Figura I.49. Diagrama de difracción de polvo de las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8**)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a THF y Me_2CO , respectivamente.

Tal y como se recoge en la Figura I.49, el tratamiento de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (**7**) con vapores de THF conduce a una mezcla de productos, si bien muestra una mayor semejanza con el patrón de difracción del compuesto de acetona (**7**). Por otra parte, la exposición de la especie $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$ (**8**) a vapores de Me_2CO , conduce a nuevas mezclas, que no se pueden identificar con **3** ni con **4**.

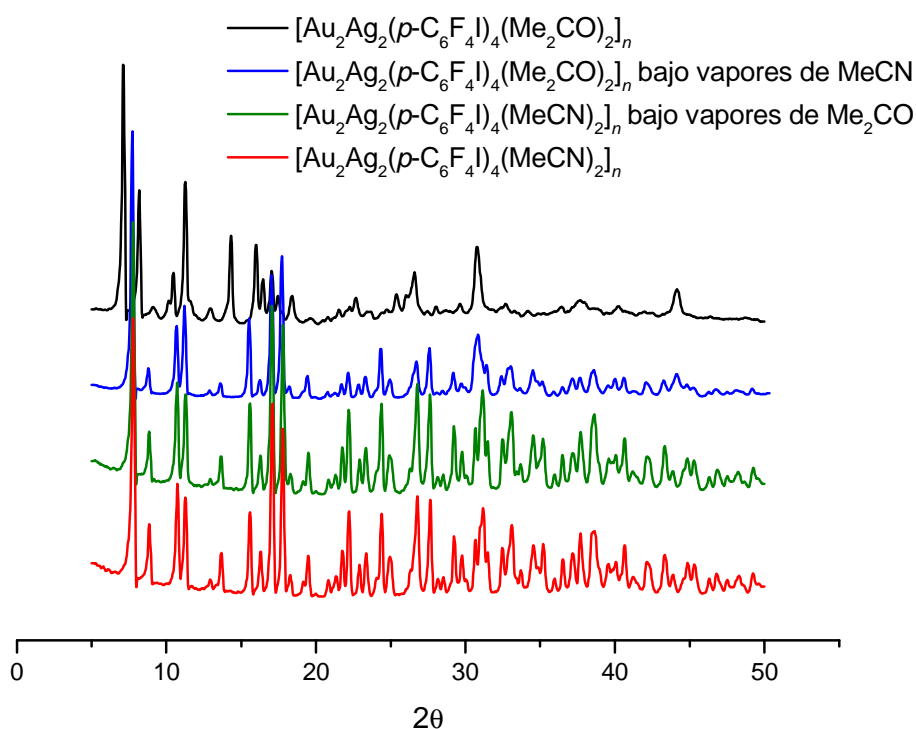


Figura I.50. Diagrama de difracción de polvo de las especies $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), MeCN (**9**)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a MeCN y Me_2CO , respectivamente.

Sin embargo, cuando $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (**7**) se expone a vapores de MeCN , se sustituyen completamente los ligandos acetona por ligandos acetonitrilo. En cambio, la especie $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (**9**) no se transforma tras verse sometida a vapores de Me_2CO , de modo que el patrón de difracción de polvo coincide con el de la especie **9** (Figura I.50).

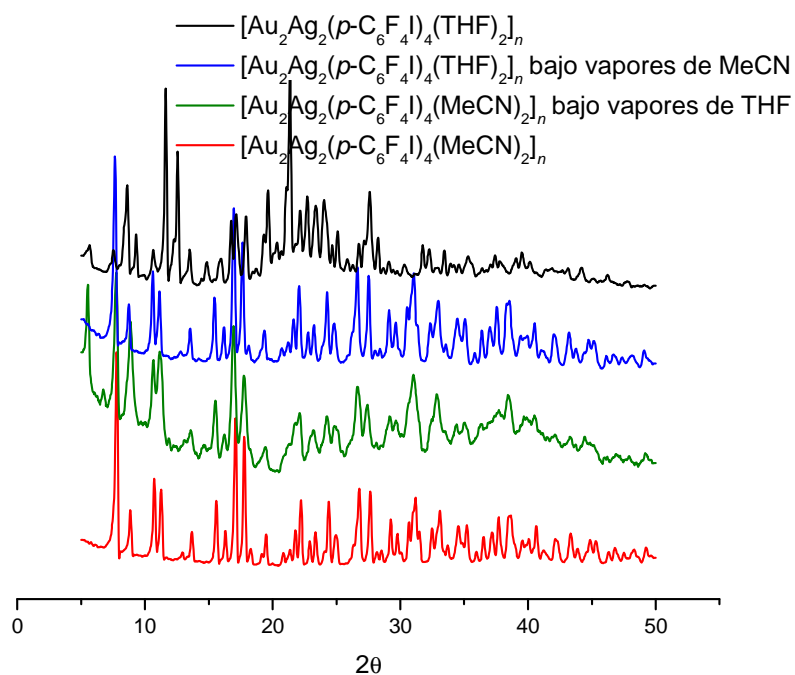
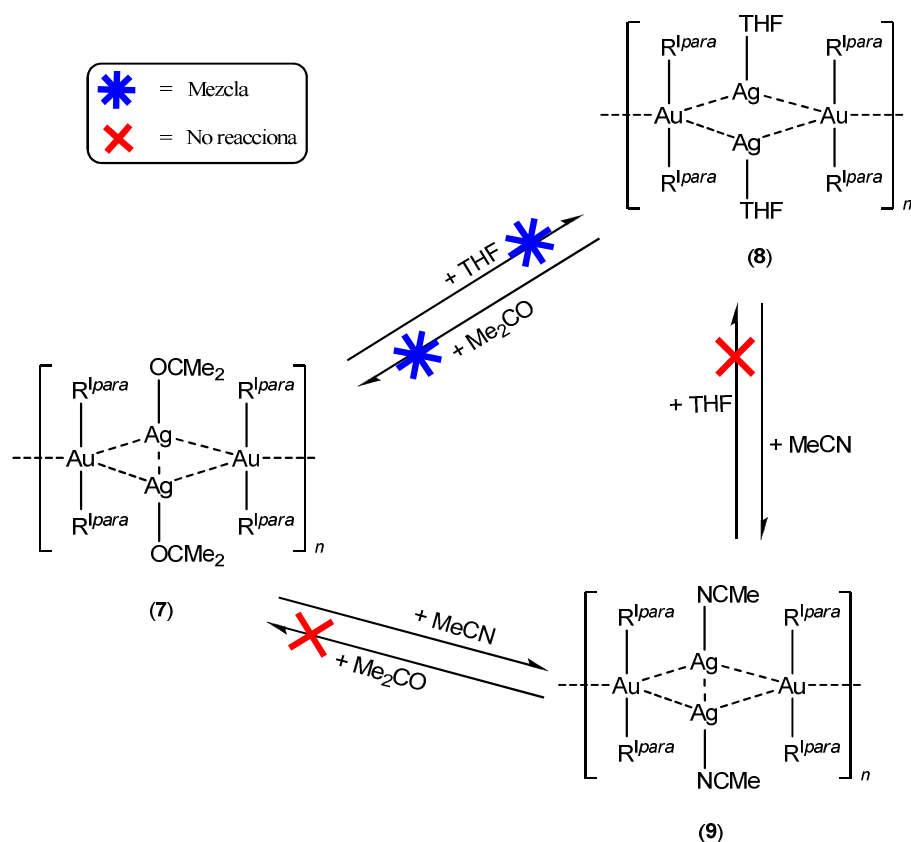


Figura I.51. Diagrama de difracción de polvo de las especies [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄L₂]_n (L = THF (**8**), MeCN (**9**)) y de los derivados obtenidos tras su exposición a MeCN y THF, respectivamente.

Finalmente, el compuesto [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄(THF)₂]_n (**8**) sustituye totalmente los ligandos tetrahydrofurano por ligandos acetonitrilo tras verse expuesto a vapores del mismo, mientras que la especie [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄(MeCN)₂]_n (**9**) no sufre modificaciones por exposición a vapores de THF (Figura I.51).

El comportamiento vapocrómico descrito para las especies 7-9 se recoge en el Esquema I.6.



Esquema I.6. Comportamiento vapocrómico de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$.

Completado el estudio vapocrómico de estos derivados, podemos afirmar que el comportamiento de estas especies viene marcado por varios factores. Por un lado, atendiendo a los estudios termogravimétricos realizados, no es viable dar una explicación concluyente a la pérdida de los distintos VOCs (Me_2CO , THF, MeCN), probablemente porque la presencia de los átomos de yodo desempeña un papel importante, pudiéndose establecer interacciones con los centros de plata(I) que favorezcan o dificulten la eliminación de los ligandos volátiles en el proceso de calentamiento al que se ven sometidos estos compuestos.

Por otra parte, los estudios de difracción de polvo concluyen que el ligando N-dador es capaz de desplazar de manera irreversible a los ligandos O-dadores (THF,

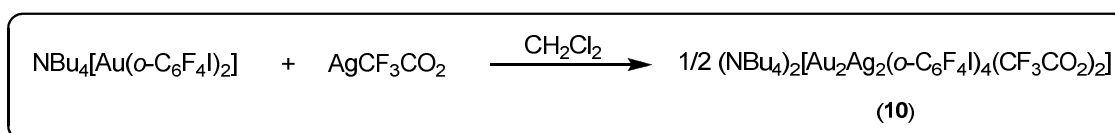
Me₂CO) en el caso de los derivados [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄L₂]_{*n*}, si bien en las especies que presentan los átomos de yodo en posición *orto* respecto a los centros de oro(I) el ligando MeCN desplaza parcialmente a los ligandos Me₂CO y THF, obteniéndose mezclas de productos. En cuanto a los ligandos O-dadores, los intentos de desplazar Me₂CO por THF y viceversa conducen siempre a la obtención de mezclas, lo que indicaría una afinidad similar de estos ligandos por los centros de plata en estos compuestos.

Así, según lo expuesto, en el caso de los derivados [Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄L₂]_{*n*}, puede establecerse el siguiente orden en la capacidad de intercambio de los vapores estudiados: MeCN > Me₂CO, THF; mientras que en las especies [Au₂Ag₂(*o*-C₆F₄I)₄L₂]_{*n*}, el orden indicado es MeCN > THF > Me₂CO.

1.3. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ (1)) frente a AgCF_3CO_2 .

1.3.1. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (10).

Se llevó a cabo la reacción entre $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ y AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1, empleando diclorometano como disolvente, obteniendo como producto de reacción un sólido de color beige, cuyos análisis elementales concuerdan con los calculados teóricamente para la estequiometría propuesta (Ecuación I.6).



Ecuación I.6

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo arilo enlazado a oro(I) a 1610 (f), 1587 (m), 1078 (mf) y 813 cm^{-1} (f), así como las asociadas a las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1657 (mf) y 1198 cm^{-1} (mf). Además, se pone de manifiesto la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ a 885 cm^{-1} , lo que se confirma con el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 , que muestra señales a 3.45 (m, 2H, CH_2), 1.83 (m, 2H, CH_2), 1.42 (m, 2H, CH_2) y 0.98 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.31$ Hz, 3H, CH_3), correspondientes a las resonancias de los protones del catión en este disolvente.

El espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de este derivado muestra un singlete a -73.2 ppm, debido a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a -113.8 (m, 4F, F_6), -114.2 (m, 4F, F_3), -157.6 (m, 4F, F_5) y -160.0 (m, 4F, F_4), con un patrón similar al observado en la Figura I.2.

El valor de conductividad molar medido en acetona para este compuesto confirma su naturaleza iónica, tratándose de un electrolito 2:1 al considerar la entidad $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ como unidad de repetición. Este valor contrasta con los observados en los reactivos empleados, $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ y $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]_2$, que muestran unos valores acordes con electrolitos 1:1 o de especies no conductoras, respectivamente.

Por otra parte, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{NBu}_4]^+$ a $m/z = 242$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 747$ (100%), $[\text{AuAgR}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ a $m/z = 967$ (40%) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1600$ (70%) ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$).

Además, la obtención de monocristales adecuados mediante lenta difusión de dietiléter en una disolución del complejo **10** en diclorometano, permitió la resolución de su estructura cristalina por difracción de Rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D13 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D14 (ver Experimental).

La estructura cristalina muestra un monómero constituido por una unidad tetranuclear Au_2Ag_2 (Figura I.52) donde los centros de oro(I) se encuentran linealmente coordinados a dos grupos $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ y muestran contactos adicionales $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ en la unidad tetranuclear de 2.7738(7) a 2.9478(7) Å. Además, se observa la presencia de interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ en la unidad tetranuclear, con valores de 3.1094(9) y 3.1491(9) Å.

Cada centro de plata(I) se encuentra también enlazado a un átomo de oxígeno de una molécula de trifluoroacetato con una distancia de enlace Ag-O de 2.524(6) a 2.555(6) Å. Sorprendentemente, la unidad dímica $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, habitual en casi todas las estructuras que contienen plata(I) y trifluoroacetato,⁴⁸⁻⁵³ no aparece en esta estructura sino que los aniones CF_3CO_2^- actúan como ligandos monodentados en lugar de como ligandos bidentados puente. Esta situación es bastante inusual puesto que, en otros derivados de Au/Ag publicados, el dímero $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ está siempre presente.^{18,33,54} En cambio, en esta estructura, cada átomo de plata se estabiliza a través de interacciones con un átomo de carbono *ipso* y dos átomos de yodo procedentes de una misma unidad bisarilaurato (Figura I.53), con distancias Ag-C similares a las descritas para otros compuestos análogos.^{16,17,33,55-58}

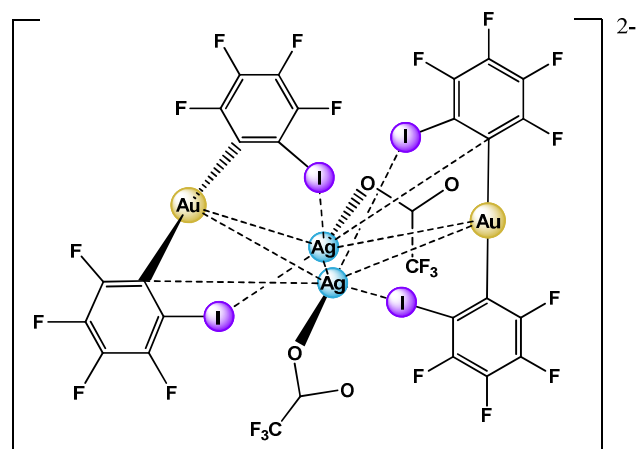
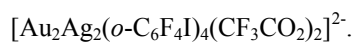


Figura I.52. Representación esquemática de la unidad aniónica de repetición



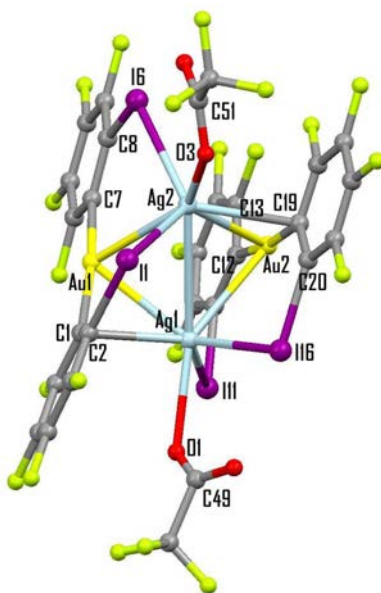


Figura I.53. Unidad asimétrica del compuesto **10**.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

El compuesto **10** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. El máximo de excitación, localizado a 370 nm, conduce a un máximo de emisión a 540 nm a temperatura ambiente (Figura I.54). Contrariamente a lo observado en los derivados tetranucleares **3-9**, en los que al descender la temperatura se producía un desplazamiento de la emisión hacia el rojo, el espectro de emisión del compuesto **10** a 77 K es muy similar al descrito a temperatura ambiente. Este hecho podría deberse a la rigidez de la estructura, que impide modificaciones en las distancias de enlace al descender la temperatura.⁵⁹⁻⁶¹

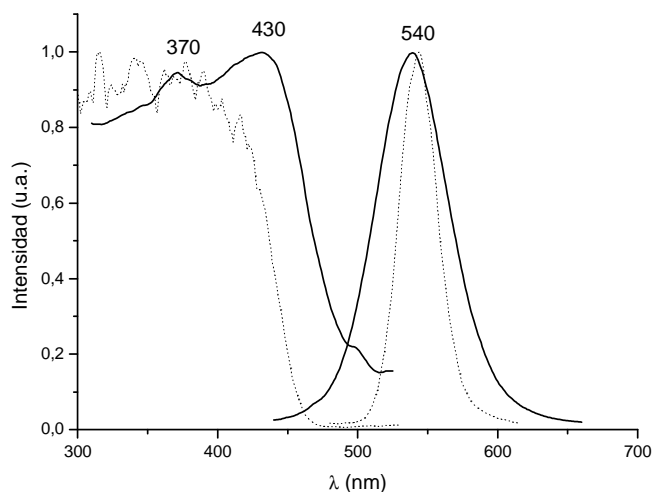


Figura I.54. Espectros de absorción y emisión del compuesto **11** en estado sólido a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

El tiempo de vida del derivado **10** en estado sólido a temperatura ambiente se ajusta a un decaimiento monoexponencial con valor de $0.27 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.17$), lo que está de acuerdo con una transición fosforescente. Sin embargo, el pequeño desplazamiento de Stokes observado en la figura I.50, sugiere que el origen de la emisión se asocia a una transición fluorescente. Nuevamente, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita de los átomos pesados presentes en estos derivados, resulta complicado realizar una asignación concluyente.

Cabe destacar que, de forma sorprendente, la luminiscencia de este derivado experimenta cambios notables al ser sometido a vapores de disolventes coordinantes, hecho habitual en compuestos de tipo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$, obtenidos a partir del empleo de la sal ácida AgOClO_3 , pero novedoso en situaciones en las que el precursor utilizado es AgCF_3CO_2 .

Así, al añadir al monómero de luminiscencia verde $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) en estado sólido unas gotas de un disolvente coordinante como acetonitrilo, se aprecia un cambio inmediato de luminiscencia, de verde a amarillo y finalmente a rojo (Figura I.55).

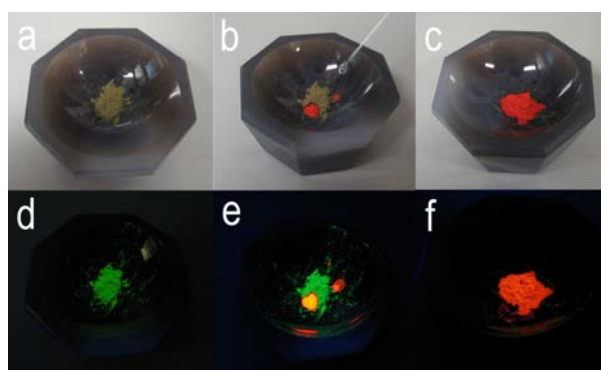


Figura I.55. Cambios de color (a-c) y luminiscencia (d-f) inducidos por la adición de MeCN al compuesto **10** en estado sólido.

Con el fin de obtener más información acerca del proceso que está teniendo lugar, estudiamos las propiedades ópticas del compuesto **10** tras ser expuesto a acetonitrilo en estado sólido a temperatura ambiente y a distintos tiempos tras la adición del mismo, lo que nos permite analizar la evolución de la luminiscencia en el tiempo (Figura I.56).

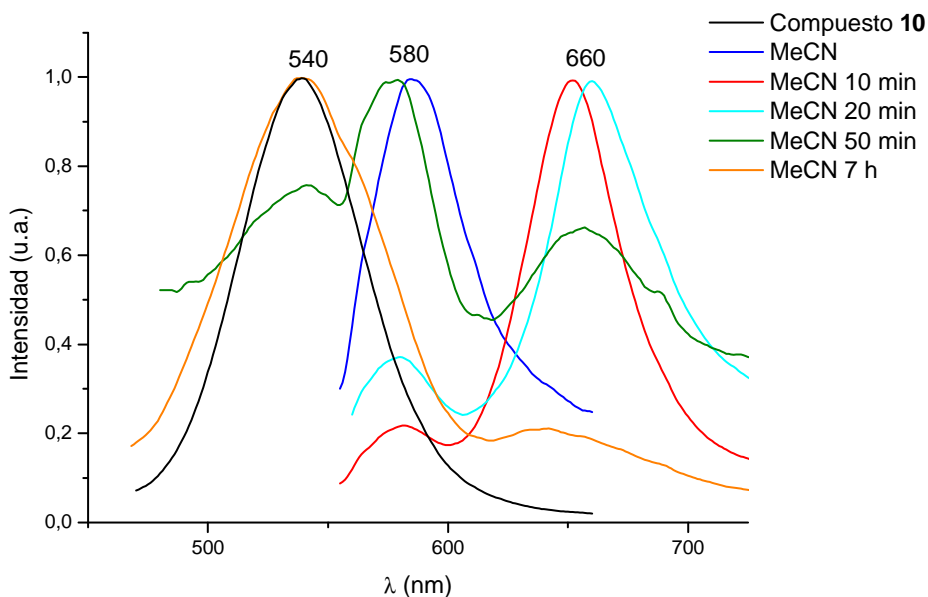


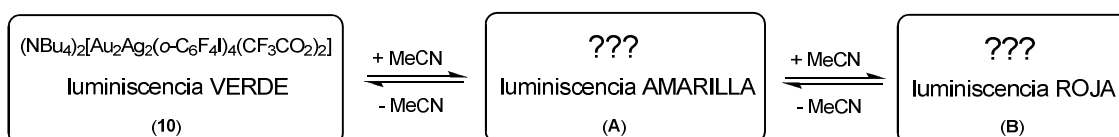
Figura I.56. Espectros de emisión medidos a distintos tiempos para las especies obtenidas tras la adición de MeCN al complejo **10**.

El espectro de emisión del monómero verde (**10**) muestra una banda con un máximo a 540 nm, tal y como hemos señalado previamente (Figura I.54). Al añadir acetonitrilo, aparece una banda con un máximo a 580 nm. Pasados 10 minutos, la intensidad de esta banda disminuye en favor de un máximo a 660 nm, que asociamos al derivado luminiscente rojo y lo denominamos **B**. Atendiendo a estos resultados, nos planteamos la existencia de un intermedio de luminiscencia amarilla, responsable de la banda de emisión centrada en 580 nm, en el proceso de transformación del monómero verde (**10**) en el derivado rojo (**B**), y al que denominaremos **A**.

Continuando con el experimento, observamos que, 20 minutos después de la adición de acetonitrilo, la intensidad de la banda centrada en 580 nm va en aumento, y media hora después reaparece la banda a 540 nm, que asociábamos al monómero verde (**10**). Así, aproximadamente una hora después de la adición de acetonitrilo sobre el compuesto **10**, se produce un equilibrio en el que las tres especies coexisten, tal y como

se interpreta de la existencia simultánea de tres bandas a 540, 580 y 660 nm (asociadas a **10**, **A** y **B**, respectivamente). Finalmente, tras un largo periodo de tiempo, la única especie existente es el monómero luminiscente verde (**10**), lo que confirma que el experimento realizado es completamente reversible.

La información que extraemos de la realización de este experimento implica que la adición inicial de acetonitrilo sobre el monómero verde (**10**) conduce a la obtención del derivado rojo (**B**), que lentamente se transforma de nuevo en **10** por evaporación de moléculas de acetonitrilo, pasando durante el proceso de interconversión a través de un derivado de luminiscencia amarilla (**A**) en ambas direcciones (Esquema I.7).



Esquema I.7

Con el fin de aclarar estas observaciones y confirmar nuestras suposiciones acerca de la naturaleza de estas especies, tratamos de caracterizar el compuesto **B**. La determinación de la estructura cristalina del derivado luminiscente rojo **B** tras obtener cristales adecuados para difracción de rayos X por lenta difusión de dietiléter en una disolución de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) en acetonitrilo, aporta información fundamental sobre la naturaleza de esta especie.

La estructura del derivado **B** confirma la incorporación de moléculas de acetonitrilo y la pérdida de las unidades $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{CO}_2$ presentes en **10**, mostrando un polímero monodimensional constituido por repetición de unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4)_4(\text{MeCN})_2]$. Este resultado nos permite identificar la naturaleza de la especie denominada **B**: se trata del compuesto **5**, previamente caracterizado en este capítulo.

La estructura cristaliza en el grupo espacial Pnnn del sistema ortorrómbico y muestra como estructura base unidades tetranucleares Au₂Ag₂, que se enlazan a través de interacciones aurofílicas de 3.0212(8) Å, conduciendo a un polímero monodimensional infinito que discurre paralelo al eje cristalográfico *x* (Figuras I.57 y I.58).

A su vez, las unidades tetranucleares Au₂Ag₂ muestran contactos intramoleculares Au⋯Ag de 2.7551(7) Å, así como interacciones Ag⋯Ag adicionales, de 2.9185(17) Å.

Además, los átomos de oro(I) están linealmente coordinados a dos grupos (*o*-C₆F₄I) que, a su vez, actúan como ligandos puente a los diferentes átomos de plata a través de los átomos de yodo, generando interacciones Ag⋯I de 3.2263(10) Å.

Finalmente, los centros de plata mantienen interacciones con los ligandos acetonitrilo con una distancia de enlace Ag-N de 2.218(13) Å. Cabe destacar la ausencia de interacciones de estos centros metálicos con los átomos de carbono *ipso* de los grupos arilo.

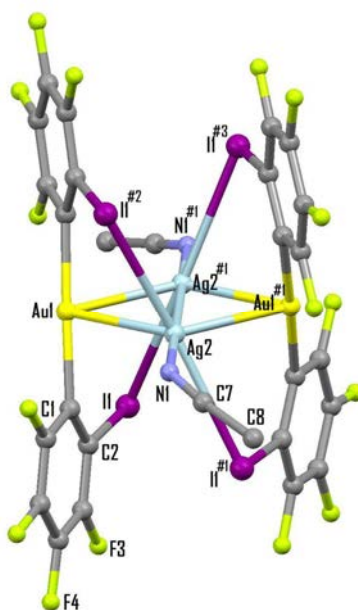


Figura I.57. Unidad tetranuclear del derivado **B** con las posiciones de los átomos etiquetadas. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

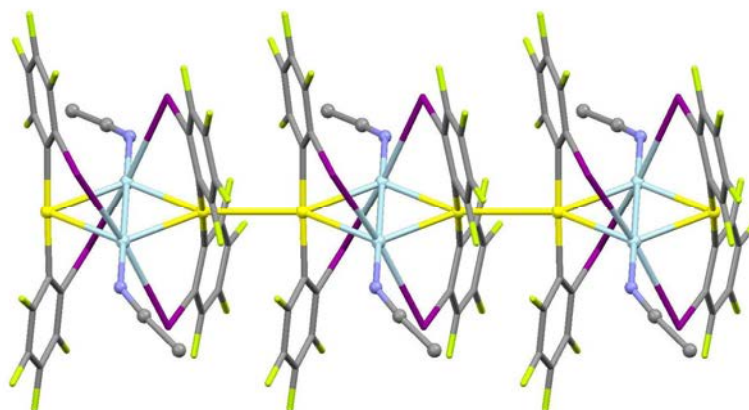
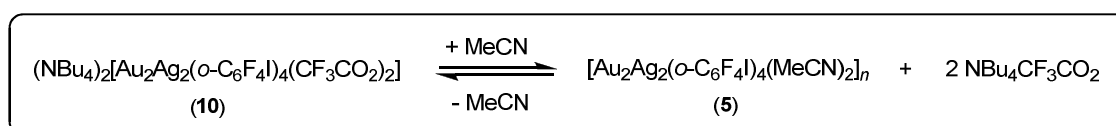


Figura I.58. Cadena polimérica de **B** construida a través de contactos Au...Au. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Teniendo en cuenta estos resultados, así como los descritos anteriormente en el apartado 1.2.1 (Ecuación I.3), extraemos la conclusión de que el compuesto luminiscente rojo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]$ (**5**) puede sintetizarse a través de dos vías: por adición de acetonitrilo sobre el compuesto $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) o por adición del mismo sobre una disolución, preparada in situ, a partir de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ y AgClO_4 en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (2:1), obteniéndose por ambos métodos idénticos productos.

Así, identificada la especie derivada de la adición de acetonitrilo sobre el compuesto **10**, consideramos que está teniendo lugar un equilibrio entre la especie dímera de luminiscencia verde (**10**) y la especie polimérica de luminiscencia roja $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**) (Ecuación I.7).



Ecuación I.7

Además, como se ha comentado previamente, el perfil de espectros de emisión en estado sólido así como la ausencia de un punto isobéptico, indican que la conversión entre el monómero luminiscente verde (**10**) y el polímero luminiscente rojo (**5**) transcurre a través de un intermedio luminiscente amarillo (**A**), cuya identificación puede proporcionar información relevante acerca del mecanismo de formación de interacciones aurofilicas.

Así, se llevaron a cabo frecuentes intentos para cristalizar el intermedio **A**, a través de la adición de acetonitrilo sobre el compuesto $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**), o a partir de la adición de $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{CO}_2$ sobre el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]$ (**5**), resultando todos ellos sin éxito.

Considerando que resultados similares debieran esperarse del empleo de otras sales de tetrabutilamonio en lugar de $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{CO}_2$, mezclamos una pequeña cantidad de NBu_4ClO_4 con el compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]$ (**5**) y sometemos la mezcla a presión manual. Como resultado, se produce la transformación en un sólido de luminiscencia amarilla (**A**), tal como se aprecia en la Figura I.59. Cabe señalar que, debido a la ausencia de aniones trifluoroacetato en el medio de reacción, la transformación producida en este caso es incompleta y no conduce a la obtención del compuesto de luminiscencia verde $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**), de modo que finaliza en el derivado intermedio.

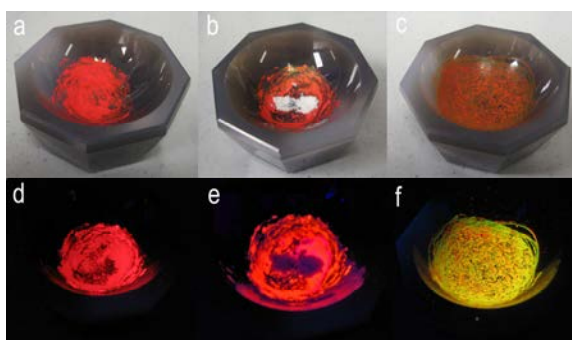


Figura I.59. Color (a-c) y luminiscencia (d-f) del compuesto **5** tras ser presionado (a, d), tras la adición de NBu_4ClO_4 (b, e) y tras presionar la mezcla (c, f).

A través de esta nueva vía, generada ante los resultados obtenidos del empleo de la sal NBu_4ClO_4 , conseguimos identificar la naturaleza del intermedio luminiscente amarillo **A**. Así, por reacción de cantidades equimoleculares de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ y AgClO_4 en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) y difusión de hexano en una disolución del producto en THF, obtuvimos cristales luminiscentes amarillos cuyos datos analíticos coinciden con la estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2 \cdot 4\text{NBu}_4\text{ClO}_4 \cdot \text{THF}$.

La estructura cristaliza en el grupo espacial P-1 del sistema triclinico y está constituida por dos unidades tetranucleares Au_2Ag_2 , enlazadas entre sí mediante una interacción intermolecular $\text{Au}\cdots\text{Au}$ de $3.0196(7)$ Å, lo que deriva en la formación de un dímero, que además cristaliza con cuatro moléculas de NBu_4ClO_4 y una de THF (Figura I.60).

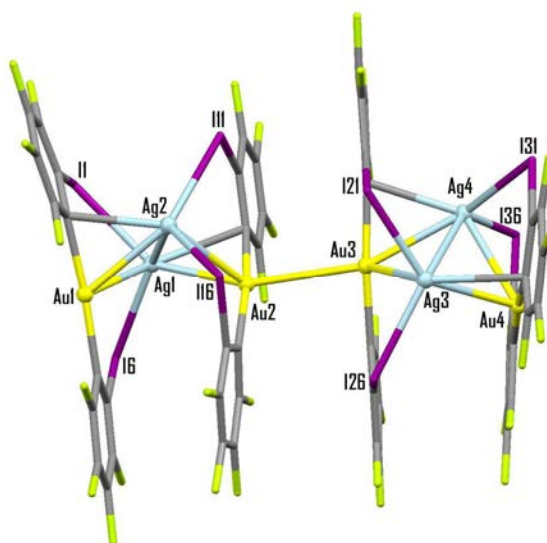


Figura I.60. Estructura dímica del complejo $2 \cdot 4\text{NBu}_4\text{ClO}_4 \cdot \text{THF}$ con las posiciones de los átomos etiquetadas.

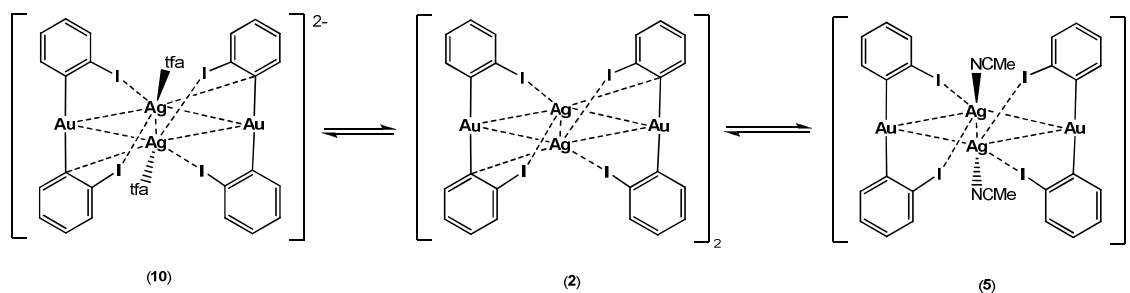
Además, las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 muestran contactos intramoleculares $\text{Au}\cdots\text{Ag}$, de $2.7431(11)$ a $2.8866(11)$ Å, así como interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ adicionales, con valores de $3.0380(14)$ y $3.0395(14)$ Å.

Por otra parte, los átomos de oro(I) están linealmente coordinados a dos grupos (*o*-C₆F₄I) que, a su vez, actúan como ligandos puente a los diferentes átomos de plata a través de los átomos de yodo, generando interacciones Ag...I de 2.794(2) a 2.8177(14) Å.

Finalmente, la determinación de la estructura cristalina de 2·4NBu₄ClO₄·THF pone de manifiesto la ausencia de interacciones de los centros de plata(I) con el ligando oxígeno-dador THF, pese a la presencia de moléculas del mismo en el cristal y a la tendencia de los ligandos O-dadores a coordinarse a plata. En este caso, los centros de plata(I) completan su esfera de coordinación mediante interacciones con los átomos de carbono *ipso* de la mitad de los grupos tetrafluoroyodofenilo, que actúan como puentes asimétricos entre los centros de oro y plata con distancias Ag-C de 2.519(14) a 2.554(13) Å.

Por último, cabe señalar que la resolución de la estructura del intermedio de luminiscencia amarilla (**A**) revela que en la transformación del compuesto luminiscente verde (**10**) en el rojo (**5**) se produce un achatamiento de los clusters tetranucleares Au₂Ag₂, como se refleja en los valores de los ángulos entre planos AuAg₂: 112° (**10**), 118° (**A**) y 180° (**5**).

Los resultados obtenidos nos permiten identificar la naturaleza del intermedio luminiscente amarillo **A** descrito en el proceso de interconversión del compuesto luminiscente verde (**10**) al rojo (**5**): se trata del dímero [Au₂Ag₂(*o*-C₆F₄I)₄]₂ (**2**), previamente caracterizado en este capítulo. De esta manera, quedan definidas las tres especies que forman parte del equilibrio (Esquema I.8).

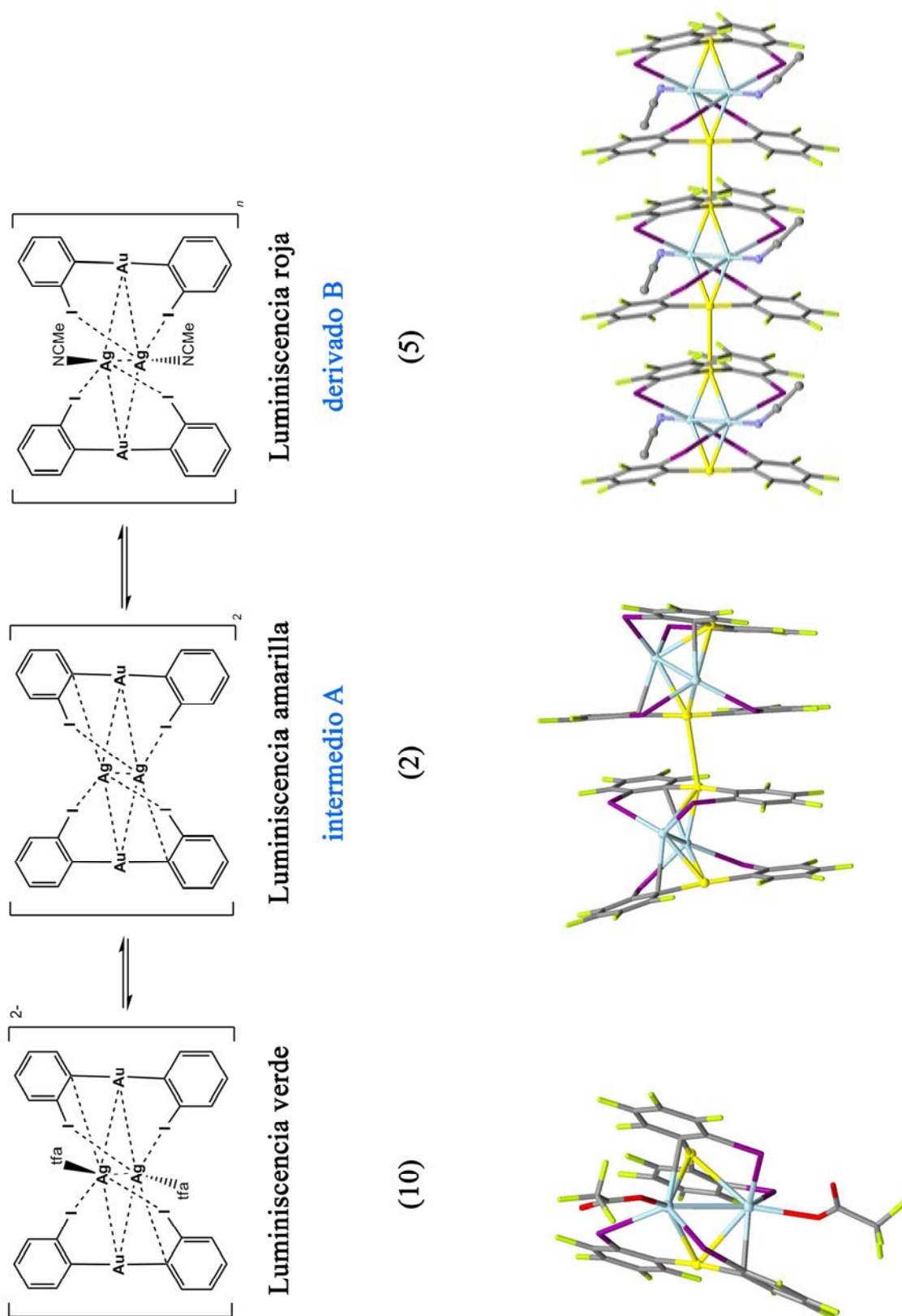


Esquema 1.8

Así, queda demostrado que la adición de MeCN al compuesto luminiscente verde (**10**) en estado sólido o en disolución, induce inicialmente a la dimerización de la especie y a la pérdida de ligandos trifluoroacetato. A continuación, las moléculas de acetonitrilo se coordinan a los dímeros y éstos, a su vez, polimerizan a través de interacciones Au...Au, dando lugar al polímero luminiscente rojo (**5**). El equilibrio entre estas especies (**10** y **5**) puede ser desplazado en ambas direcciones, pasando a través del intermedio luminiscente amarillo **2**, bien por adición o pérdida de ligandos acetonitrilo o trifluoroacetato, según corresponda.

Además, tal y como se ha comentado en apartados anteriores, la coloración de las especies permite prever el distinto grado de polimerización de las mismas debido al acortamiento que experimenta la diferencia energética HOMO-LUMO como consecuencia del mayor número de interacciones oro-oro. Así, las cadenas poliméricas suelen estar asociadas a bandas de emisión desplazadas hacia el rojo, lo que se pone de manifiesto en el derivado **5** (polímero, luminiscencia roja). Por otra parte, la luminiscencia amarilla del compuesto **2** se asocia con un oligómero con un bajo número de unidades tetranucleares asociadas a través de interacciones aurofílicas intermoleculares, en este caso un dímero. Y, finalmente, el derivado **1** se identifica como un monómero, tal y como cabría esperar atendiendo a la intensa luminiscencia verde que presenta.

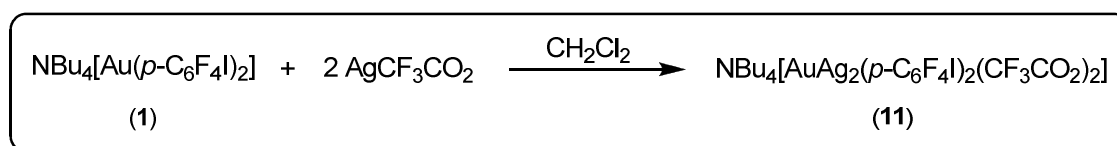
A continuación, en el Esquema I.9, se recogen a modo de resumen las reacciones y estructuras descritas en este apartado.



Esquema I.9

1.3.2. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (11).

A continuación, estudiamos la reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ frente a AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:2, empleando diclorometano como disolvente, obteniendo como producto de reacción un sólido de color amarillo, cuyos análisis elementales concuerdan con los calculados teóricamente para la estequiometría propuesta en la Ecuación I.8.



Ecuación I.8

En su espectro de infrarrojo podemos observar, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo arilo enlazado a oro(I) a 1606 (m), 1558 (m), 1064 (d) y 834 cm^{-1} (m), así como las bandas asociadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1655 (mf) y 1199 cm^{-1} (mf). Además, revela la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ a 886 cm^{-1} , lo que se confirma con el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 , que muestra señales a 3.45 (m, 2H, CH_2), 1.83 (m, 2H, CH_2), 1.42 (m, 2H, CH_2) y 0.98 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.24 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), correspondientes a las resonancias de los protones del catión en este disolvente.

En el espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de este derivado se aprecia un singlete a -73.0 ppm, debido a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los dos tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a -112.2 ($\text{F}_\text{A}, \text{F}_\text{A}'$) y -124.0 ppm ($\text{F}_\text{X}, \text{F}_\text{X}'$), que aparecen como multipletes. Estos desplazamientos apenas difieren de los descritos para el compuesto de partida, $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (1), en acetona- D_6 (Figura I.1).

El valor de conductividad molar medido en acetona para este compuesto confirma su naturaleza iónica, tratándose de un electrolito 1:1 al considerar la entidad $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ como unidad de repetición.

Finalmente, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{NBu}_4]^+$ a $m/z = 242$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 747$ (100%), $[\text{AuAgR}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ a $m/z = 967$ (90%) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1600$ (50%) ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$).

A continuación, mediante lenta difusión de hexano en una disolución de **11** en tetrahidrofurano, obtuvimos monocristales adecuados cuya resolución por difracción de Rayos X permitió determinar su estructura cristalina. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D15 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D16 (ver Experimental).

La unidad asimétrica está constituida por una unidad bisarilaurato enlazada a la unidad dímica $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ a través de dos contactos $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ de $2.8068(4)$ Å y de interacciones de los centros de plata con los átomos de carbono *ipso*, con una distancia de enlace de $2.551(4)$ Å (Figura I.61).

En este caso, la unidad dímica $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, habitual en casi todas las estructuras que contienen plata(I) y trifluoroacetato,^{18,33,54} se mantiene, contrariamente a lo observado en la estructura del derivado **10**, en la que los aniones CF_3CO_2^- actúan como ligandos monodentados en lugar de como ligandos bidentados puente. Dentro de esta unidad, los centros de plata(I) mantienen una interacción $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de $2.9360(6)$ Å,

además de encontrarse enlazados a un átomo de oxígeno de una molécula de trifluoroacetato con una distancia de enlace Ag-O de 2.266(3) y 2.323(3) Å.

La unidad asimétrica se expande mediante la aparición de interacciones oro-oro no soportadas de 2.9816(4) Å, valor inferior al doble del radio de Van der Waals de oro(I).

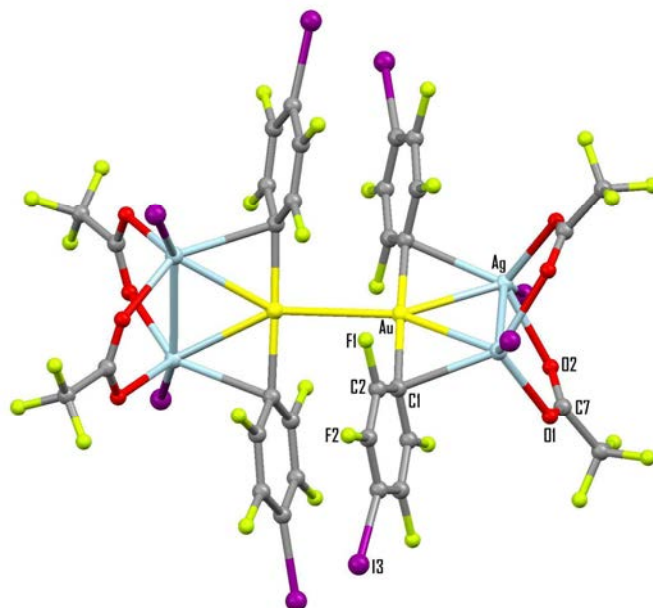


Figura I.61. Unidad asimétrica del compuesto **11**.

Finalmente, la presencia adicional de interacciones intermoleculares entre los centros de plata y los átomos de yodo de arilos cercanos, de 2.9993(4) Å, conduce a la formación de un polímero bidimensional, tal como puede apreciarse en la expansión de la estructura cristalina de este compuesto (Figuras I.62 y I.63).

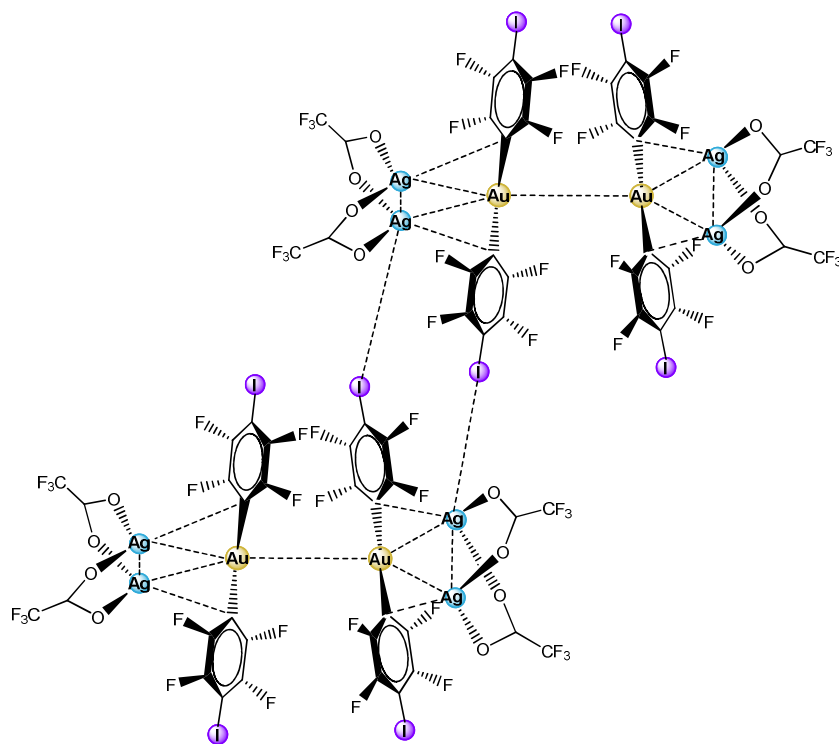


Figura I.62. Representación esquemática de la expansión bidimensional de 11.

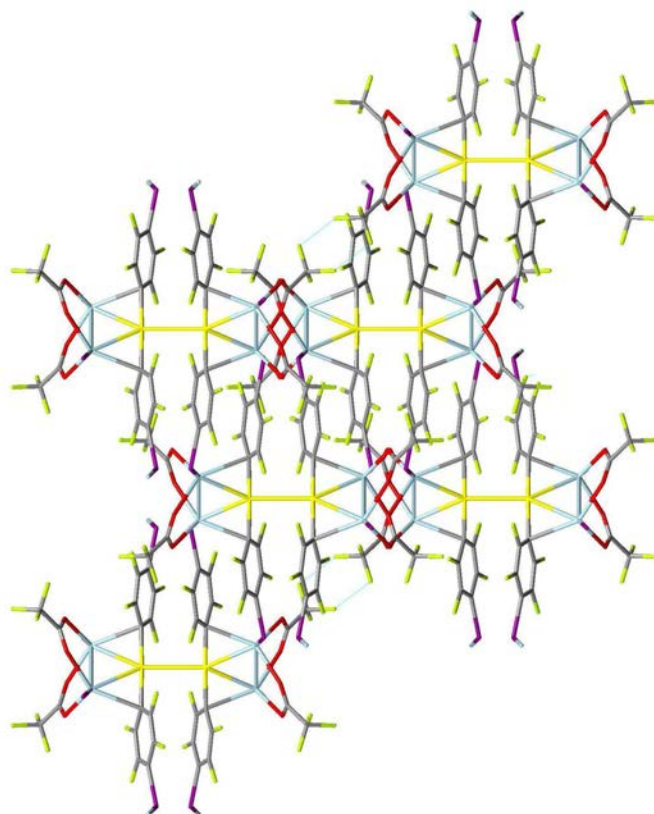


Figura I.63. Estructura bidimensional compuesto 11.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

El compuesto **11** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. El máximo de excitación, localizado a 370 nm, conduce a un máximo de emisión a 491 nm a temperatura ambiente. A 77 K, el espectro de emisión obtenido es muy similar al descrito a temperatura ambiente, hecho previamente observado en el derivado $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) y asociado a una rigidez estructural que impediría modificaciones en las distancias de enlace al descender la temperatura (Figura I.64).

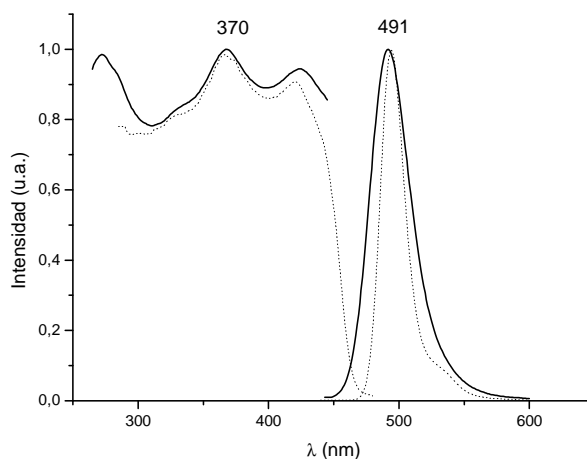


Figura I.64. Espectros de absorción y emisión del compuesto **11** en estado sólido a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

La medida de tiempo de vida del derivado **11** en estado sólido a temperatura ambiente se ajusta a un decaimiento bi-exponencial con valores de 67 ns y 720 ns ($R^2 = 1.48$), lo que, junto al pequeño desplazamiento de Stokes observado en la figura I.59, sugiere que el origen de la emisión se asocia a una transición fluorescente, permitida por el espín.

A continuación, nos planteamos la posibilidad de que el compuesto **11** pueda sufrir transformaciones similares a las descritas en el apartado anterior para el derivado $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**). Así, para estudiar el comportamiento del compuesto luminiscente verde $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**11**) frente a disolventes coordinantes, añadimos al derivado **11** en estado sólido unas gotas de acetonitrilo y observamos su inmediata transformación en un sólido de luminiscencia naranja-amarilla (Figura I.65).

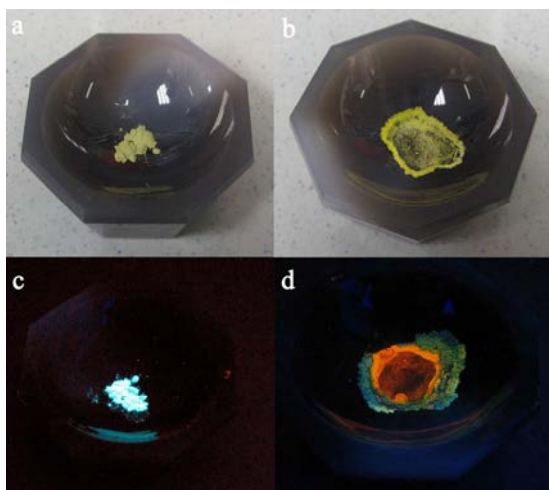


Figura I.65. Color y luminiscencia del compuesto **11** en estado sólido antes (a, c) y después (b, d) de adicionar MeCN.

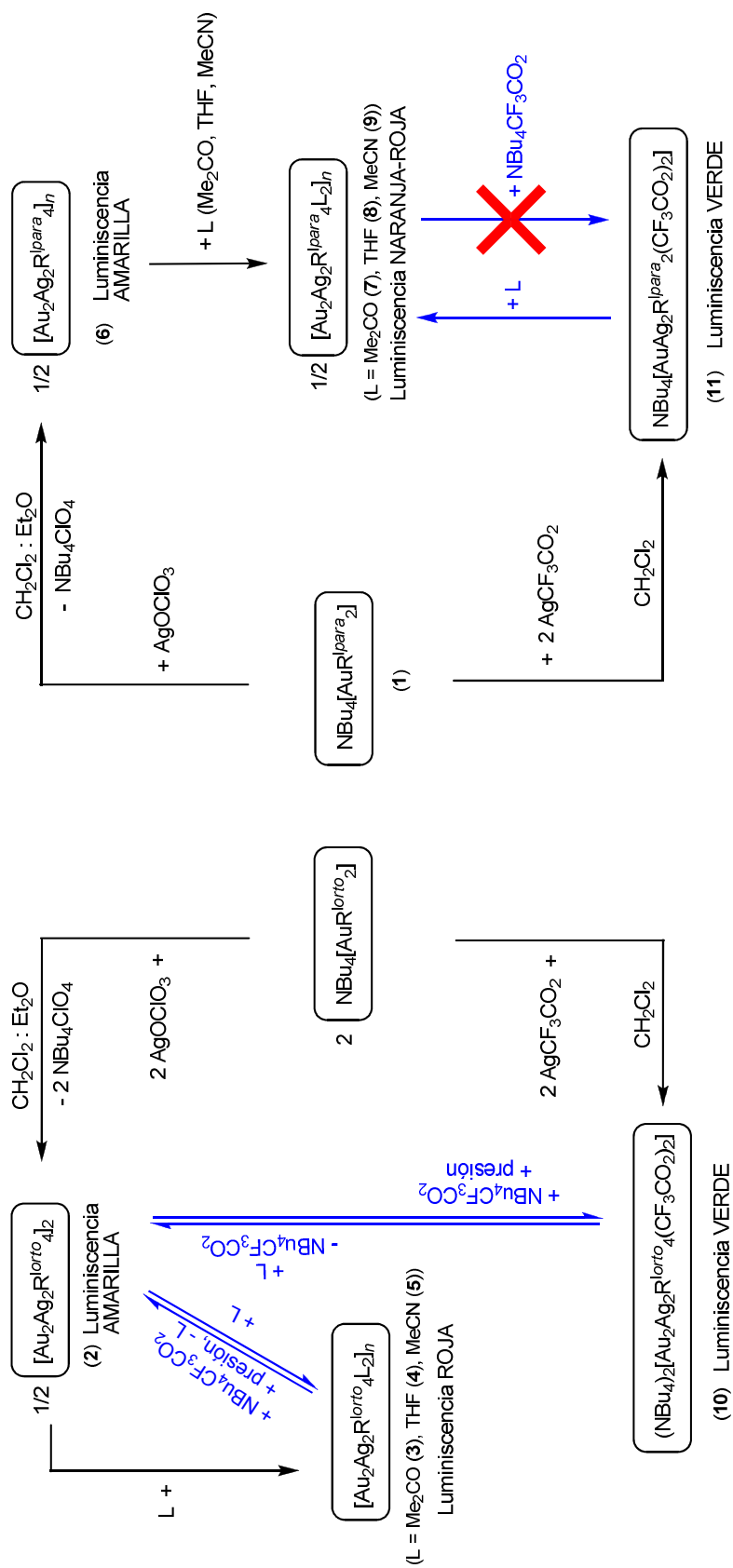
En primer lugar, el paso desde una luminiscencia inicial verde a una luminiscencia naranja, es decir, un avance hacia la zona de los rojos, indica, tal y como se ha explicado con anterioridad, que la adición de acetonitrilo sobre el compuesto **11** genera, probablemente, una polimerización de unidades a través de los centros de oro(I). Si se produce dicha polimerización, previsiblemente una unidad $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{CO}_2$ pasará al medio y moléculas de acetonitrilo se coordinarán a los átomos de plata, que aún mantendrán algún tipo de interacción con un anión CF_3CO_2^- .

A la vista de estas observaciones, cabría esperar para el nuevo derivado luminiscente naranja una composición similar al compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]_n$ (**9**) que, además, muestra una luminiscencia naranja-amarilla muy similar.

Con el fin de analizar si el proceso es reversible, añadimos una sal de tetrabutylamonio, como $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{CO}_2$, sobre el derivado luminiscente naranja en estado sólido y sometemos la mezcla a presión manual en el mortero. En este caso, no se aprecia ningún cambio de coloración ni luminiscencia, lo que indica la irreversibilidad del proceso.

La explicación al distinto comportamiento que presenta el compuesto $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**11**) frente al observado para $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) reside, probablemente, en la posición que presentan los átomos de yodo en las estructuras. Así, en el caso del derivado **11**, la disposición *para* de los átomos de yodo respecto a los centros de oro(I) impide la formación de una especie intermedia en el proceso de transformación de **11** en el derivado naranja, y que en el equilibrio estudiado para el compuesto **10** ejercía un papel fundamental. Además, la irreversibilidad de este proceso se podría justificar por la complicada reorganización estructural que tendría que sufrir el compuesto luminiscente naranja con interacciones oro-oro para evolucionar hacia el compuesto **11**.

Finalmente, en el Esquema I.10, se relacionan, a modo de resumen, los productos descritos en este capítulo.



Esquema I.10

1.4. Bibliografía

- [1] Schmidbaur, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
- [2] Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [3] Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 604.
- [4] Schmidbaur, H. en *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*; Schmidbaur, H., Ed.; Wiley: New York, **1999**.
- [5] Schmidbaur, H. *Nature* **2001**, *413*, 31.
- [6] Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.
- [7] Carlson, T. F.; Fackler, Jr., J. P.; Staples, R. J.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 426.
- [8] Crespo, O.; Laguna, A.; Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Jones, P. G.; Teichert, M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Schütz, M.; Werner, H. *J. Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786.
- [9] Bardají, M.; Laguna, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3069.
- [10] Catalano, V. J.; Bennett, B. L.; Malwitz, M. A.; Yson, R. L.; Kar, H. M.; Muratidis, S.; Horner, S. J. *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 39.
- [11] Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 376.
- [12] Crespo, O.; Fernández, E. J.; Gil, M.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1319.
- [13] Catalano, V. J.; Horner, S. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430.
- [14] Catalano, V. J.; Malwitz, M. A.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714.
- [15] Römbke, P.; Schier, A.; Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 235.

- [16] Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7287.
- [17] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4307.
- [18] Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 5931.
- [19] Usón, R.; Laguna, A. *Coord. Chem. Rev* **1986**, *70*, 1.
- [20] Usón, R. *Pure and Appl. Chem.* **1986**, *58*, 647.
- [21] Usón, R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 171.
- [22] Gimeno, M. C.; Laguna, A. *Trends Organomet. Chem.* **1994**, *1*, 231.
- [23] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 77.
- [24] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Coord. Chem. Rev* **2008**, *252*, 1630.
- [25] López-de-Luzuriaga, J. M. en *Luminescence of supramolecular gold-containing materials* en *Modern supramolecular gold chemistry; gold-metal interactions and applications*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**, p. 347.
- [26] Schmidbaur, H.; Grohmann, A.; Olmos, M. E.; Schier, A. en *The chemistry of organic derivatives of gold and silver*; Patai, S., Rappaport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **1999**; pp. 227-331, 648-746.
- [27] Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafañe, F. *Organometallics* **2000**, *19*, 290.
- [28] Metrangolo, P.; Neukirch, H.; Pilati, T.; Resnati, G. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 386.
- [29] Metrangolo, P.; Carcenac, Y.; Lahtinen, M.; Pilati, T.; Rissanen, K.; Vij, A.; Resnati, G. *Science* **2009**, *323*, 1461.

- [30] Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114.
- [31] Bertani, R.; Sgarbossa, P.; Venzo, A.; Lelj, F.; Amati, M.; Resnati, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677.
- [32] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E. *Organometallics* **2008**, *27*, 2971.
- [33] Fernández, E. J.; Hardacre, C.; Laguna, A.; Lagunas, M. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Sánchez-Forcada, E. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6222.
- [34] Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 463.
- [35] Albéniz, A. C.; Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5416.
- [36] Espinet, P.; Albéniz, A. C.; Casares, J. A.; Martínez-Ilarduya, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2180.
- [37] Forward, J. M.; Fackler, Jr., J. P.; Asseffa, Z. *Photochemical properties of gold(I) complexes en Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Plenum Press: New York, **1999**.
- [38] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. *Dalton Trans. Perspective* **2007**, 1969.
- [39] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069.
- [40] Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, Jr., J. P.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330.

- [41] Van Zyl, W. E.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Fackler, Jr., J. P. *J. Mol. Struct.* **2000**, *99*, 516.
- [42] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *Chem. Comm.* **1981**, 1097.
- [43] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Manzano, B. R.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1984**, 285.
- [44] Balch, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2641.
- [45] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3639.
- [46] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)
- [47] Puelles, R. C. *Tesis Doctoral*, Universidad de La Rioja, Logroño, **2010**.
- [48] Schultheiss, N.; Powell, D. R.; Bosch, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5304.
- [49] Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6632.
- [50] Bosch, E.; Barnes, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2543.
- [51] Shimizu, T.; Kawaguchi, M.; Tsuchiya, T.; Hirabayashi, K. *Organic Letters* **2003**, *5*, 1443.
- [52] Brandys, M. C.; Puddephatt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3946.
- [53] Che, C.-M.; Tse, M.-C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464.
- [54] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Rodríguez, M. A.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. E. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 636.

-
- [55] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C.; Sáenz, J. C. *Dalton Trans.* **2005**, 1162.
- [56] Contel, M.; Jiménez, J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Laguna, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2515.
- [57] Contel, M.; Garrido, J.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Laguna, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4939.
- [58] Cerrada, E.; Contel, M.; Valencia, A. D.; Laguna, M.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2353.
- [59] Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J. C.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623.
- [60] Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *28*, 4623.
- [61] Ferrandi, G. J. *Elements of Inorganic Photochemistry*; Wiley: New York, **1988**.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2

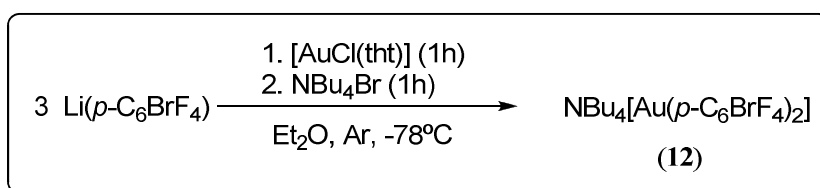
REACTIVIDAD DE BIS(BROMOTETRAFLUOROFENIL)AURATOS(I) FRENTE A
SALES DE PLATA(I).

Atendiendo a los interesantes resultados recogidos en el capítulo 1 para derivados con grupos tetrafluoroyodofenilo, centramos este apartado en el empleo de otros precursores básicos de oro(I), como bis(bromotetrafluorofenil)auratos, en reacciones frente a sales ácidas de plata(I).

Los únicos datos encontrados hasta la fecha en la bibliografía acerca de la reactividad de bis(bromotetrafluorofenil)auratos(I) frente a sales metálicas son los publicados por nuestro grupo de investigación en los que se describía la síntesis de las cadenas poliméricas $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}_2(\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2)_3]\}_n$ y $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}(\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2)_2]\}_n$ a partir de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ y TlPF_6 en distintas proporciones molares.¹ Con estos antecedentes, decidimos estudiar la reactividad de los precursores básicos $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$) frente a sales de plata(I), con el fin de analizar la influencia que los efectos estéricos y las propiedades electrónicas de los ligandos $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ y $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ ejercen sobre las interacciones intermetálicas, las estructuras y, en consecuencia, las propiedades ópticas de los derivados heteronucleares generados. Además, la sustitución del átomo de yodo, cuyos resultados se comentaban en el capítulo 1, por un átomo de bromo en los grupos arilo dará lugar, previsiblemente, a cambios en los derivados finales, como consecuencia de las distintas propiedades electrónicas y estéricas de ambos elementos.

2.1. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**).

Mediante la adición de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ sobre una disolución recién preparada de $\text{Li}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ y posterior reacción con NBu_4Br , siguiendo el procedimiento descrito para compuestos análogos,² se obtiene el complejo $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**) (Ecuación II.1). Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto concuerdan con la estequiometría propuesta. Es soluble en acetona, tetrahidrofurano, disolventes halogenados o alcoholes e insoluble en hexano o dietiléter.



Ecuación II.1

En el espectro de infrarrojo se observan, entre otras, absorciones a 1572 (m), 1530 (m), 1049 (m) y 794 cm^{-1} (m), correspondientes a los grupos perhalofenilo. Además, la presencia del catión NBu_4^+ se confirma con una señal ancha a 884 cm^{-1} en infrarrojo, así como con las señales que aparecen en el espectro de RMN de ^1H en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos metileno y metilo, a 3.43 (m, 2H, CH_2), 1.81 (m, 2H, CH_2), 1.42 (m, 2H, CH_2) y 0.96 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.29$ Hz, 3H, CH_3) ppm. También en su espectro de masas MALDI-TOF(+) en ditranol se observa el pico atribuido al catión NBu_4^+ a $m/z = 242$ (100%). Por otra parte, el espectro de masas MALDI-TOF(-) de **12** muestra las señales correspondientes a la unidad bis(aril)aurato(I) a $m/z = 653$ (100%).

Su espectro de RMN de ^{19}F en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ muestra las señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor inequivalentes a -113.6 y -137.0 ppm, que aparecen como multipletes por tratarse de un sistema de primer orden AA'XX' (Figura II.1).

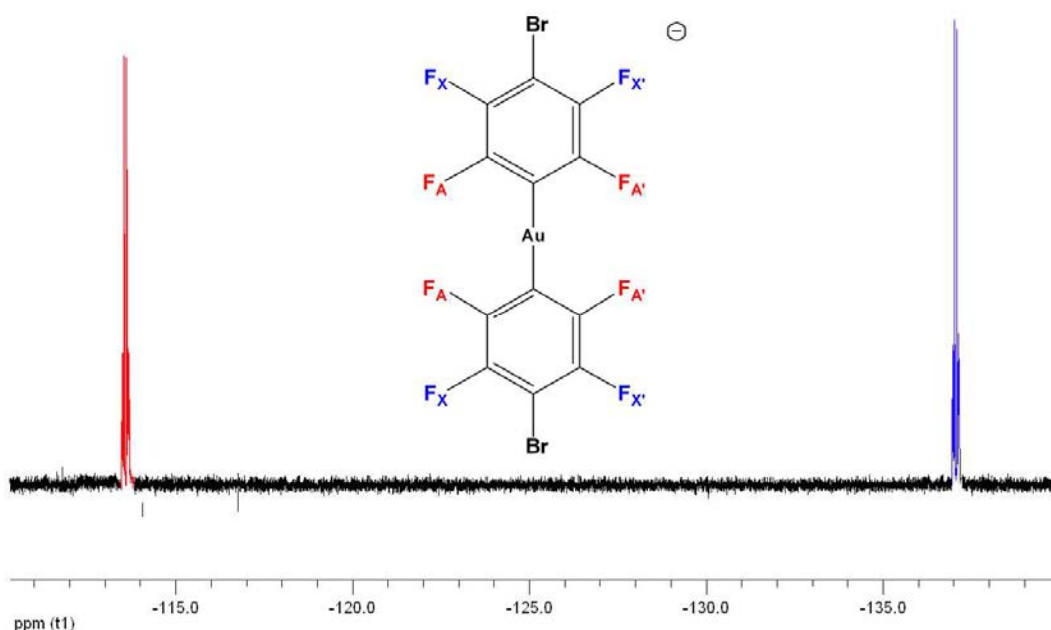
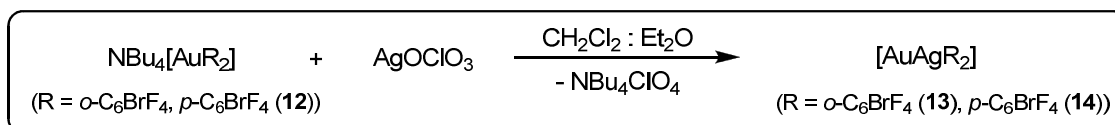


Figura II.1. Espectro de RMN de ^{19}F de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**) en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

2.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**12**)) frente a AgOCIO_3 : síntesis, caracterización y estudio de propiedades de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**13**), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**14**)).

Estudiamos la reactividad de los precursores $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**12**)) frente a AgOCIO_3 en proporción molar 1:1 en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1), aislando como producto de reacción un sólido naranja (**13**) o rojo (**14**) (Ecuación II.2). Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos en ambos casos concuerdan con una estequiometría $[\text{AuAgR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**13**), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**14**)).



Ecuación II.2

Ambos compuestos son solubles en disolventes coordinantes tales como tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo, parcialmente solubles en diclorometano o

dietiléter e insolubles en hexano. Sus espectros de infrarrojo muestran las absorciones asociadas a los arilos enlazados a oro(I) a 1606 (f), 1589 (f), 1083 (mf) y 812 cm^{-1} (mf) (**13**); 1606 (f), 1589 (f), 1083 (mf) y 812 cm^{-1} (mf) (**14**). Además, en condiciones de espectrometría de masas MALDI-TOF(-), empleando DCTB como matriz, se observan las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$, a $m/z = 653$ (100%), y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$, a $m/z = 1413$ (R = *o*- C_6BrF_4 (50%), *p*- C_6BrF_4 (30%)).

A la hora de caracterizar estos derivados por RMN empleamos el disolvente deuterado $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ debido a la baja solubilidad que presentan en disolventes clorados. Así, tal como se muestra en las Figuras II.2 y II.3, los espectros de RMN de ^{19}F en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}_2$ muestran el patrón de los grupos arilo (*o*- C_6BrF_4) $^-$, en **13**, y (*p*- C_6BrF_4) $^-$, en **14**, enlazados al centro de oro(I), siendo las posiciones de las señales en el espectro similares a las de los correspondientes productos de partida $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (R = *o*- C_6BrF_4 , 1 *p*- C_6BrF_4 (**12**)), lo que indica que las interacciones intramoleculares $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ no se mantienen en disolución de acetona. Así, el espectro del derivado **14** muestra dos multipletes, de acuerdo con un sistema de primer orden $\text{AA}'\text{XX}'$, mientras que el RMN de ^{19}F del compuesto **13** recoge cuatro señales, correspondientes a tres dobletes de dobletes y un pseudotriplete, que no se resuelve debido a que las constantes de acoplamiento entre átomos de flúor mutuamente *meta* son muy pequeñas (Tabla II.1).³

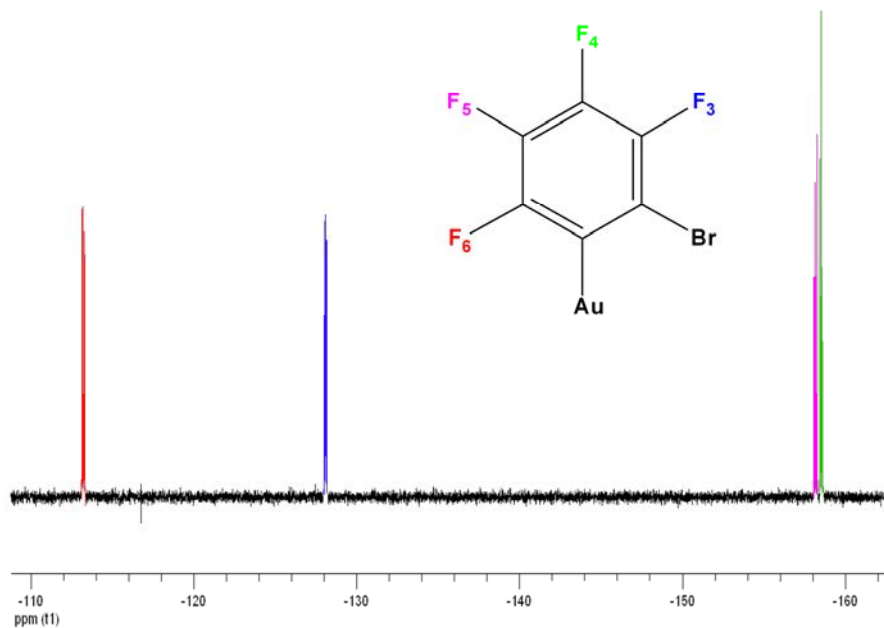


Figura II.2. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]$ (13) en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

δ (ppm)	-113,2	-128,1	-158,1	-158,5
señal	(dd, 4F, F_6)	(dd, 4F, F_3)	(dd, 4F, F_5)	(pt, 4F, F_4)
J (Hz)	$^3J_{\text{F}_6\text{-F}_5} = 31,9$ $^5J_{\text{F}_6\text{-F}_3} = 13,2$	$^3J_{\text{F}_3\text{-F}_4} = 20,7$ $^5J_{\text{F}_3\text{-F}_6} = 13,2$	$^3J_{\text{F}_5\text{-F}_6} = 31,9$ $^3J_{\text{F}_5\text{-F}_4} = 19,0$	

Tabla II.1. Datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de las señales en el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]$ (13) en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

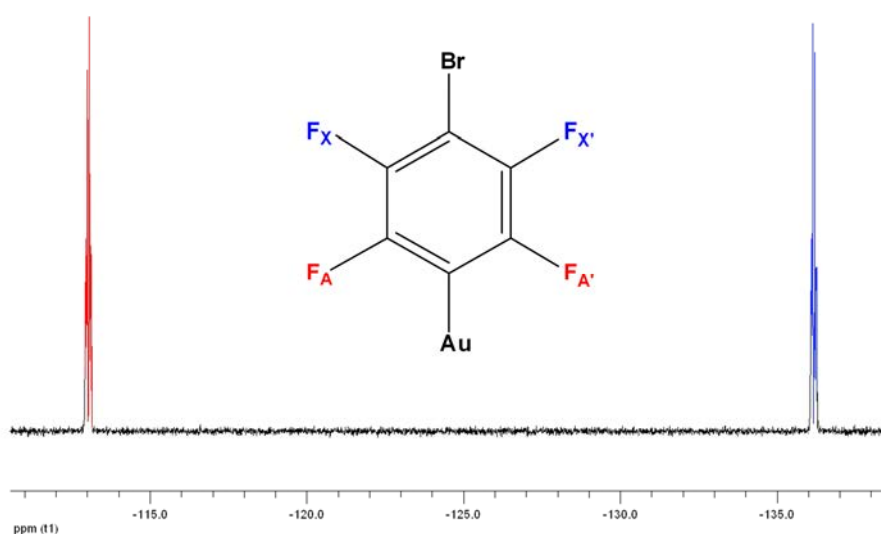


Figura II.3. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]$ (14) en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Por otra parte, si bien no se consiguieron cristales adecuados para la determinación de las estructuras de los compuestos **13** y **14** por difracción de Rayos X, lo que impide establecer afirmaciones inequívocas acerca de su disposición estructural, los datos analíticos y espectroscópicos sí sugieren la naturaleza de estas especies, confirmando una estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]$, así como la ausencia de ligandos coordinados a los centros de plata(I), que probablemente se verán estabilizados a través de interacciones con los átomos de bromo de arilos cercanos. Además, teniendo en cuenta que, debido al acortamiento que sufre la diferencia energética HOMO-LUMO al aumentar el número de interacciones oro-oro, las cadenas poliméricas del mismo tipo estructural suelen estar asociadas a bandas de emisión que se desplazan hacia zonas menos energéticas al aumentar el número de interacciones,⁴ la coloración rojiza de ambos compuestos nos lleva a plantearnos que, probablemente, se trate de polímeros con un alto número de unidades tetranucleares asociadas a través de interacciones aurofilicas intermoleculares.

Estas observaciones nos llevan a plantear para el derivado **13** una disposición estructural constituida por una cadena polimérica de unidades tetranucleares $\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4$ formada a través de interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y con presencia de interacciones intramoleculares $\text{Ag}\cdots\text{Br}$. En cambio, en el derivado **14**, debido a la disposición *para* de los átomos de bromo respecto a los centros de oro(I), cabría esperar interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ de carácter intermolecular, de modo que este compuesto se expandiría en una segunda dirección, dando lugar a un polímero bidimensional (Figura II.4).

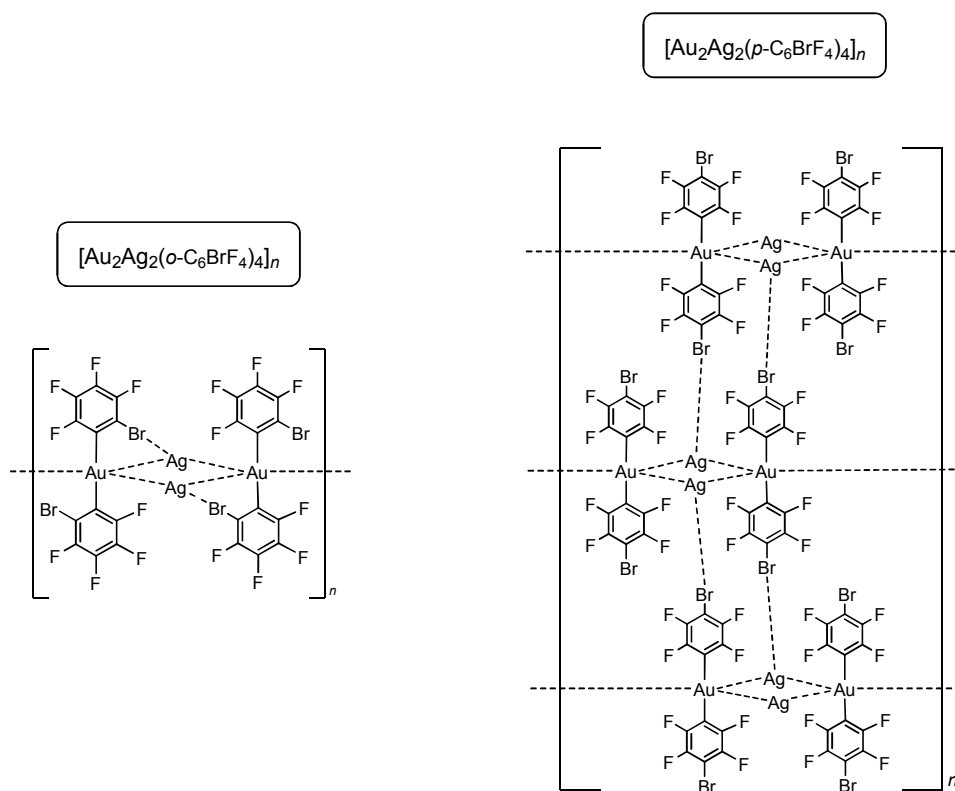


Figura II.4. Disposiciones estructurales propuestas para los derivados **13** (izda) y **14** (dcha).

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En primer lugar, se han realizado los espectros de absorción UV-Visible de los derivados **13** y **14** empleando diclorometano como disolvente y en una concentración que permita su solubilidad total, debido a que son parcialmente solubles en el mismo. De este modo, en el espectro obtenido para el compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$ (**13**) se aprecian dos bandas a 234 y 278 nm, muy similares a las presentes en el espectro de su precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (Figura II.5). A la vista de estos resultados, estas absorciones podrían asignarse a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ en los grupos arilo de las unidades $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ o a transiciones de transferencia de carga entre estos grupos y el centro de oro.⁴ Además, en zonas menos energéticas del espectro del compuesto **13**, se aprecia un ensanchamiento, probablemente como consecuencia de transiciones prohibidas debidas a interacciones de los átomos de bromo con algún centro metálico.

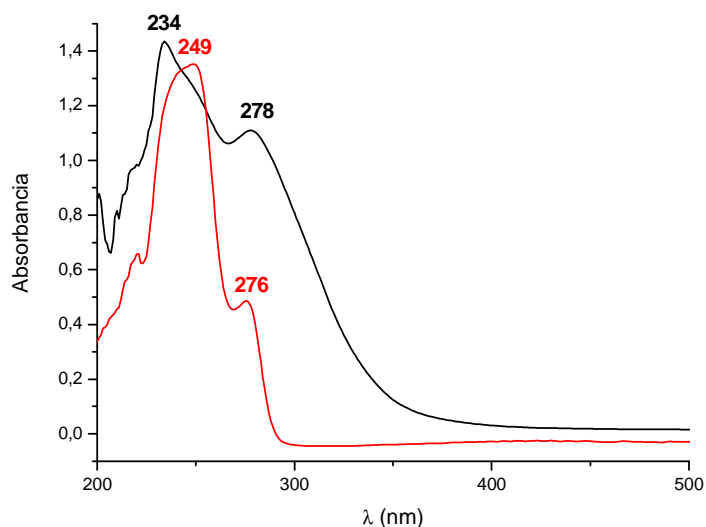


Figura II.5. Espectros de absorción UV-Vis del complejo **13** (negro) y del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (rojo) en diclorometano.

De forma semejante, en el espectro obtenido para el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$ (**14**) observamos dos bandas a 243 y 268 nm, que coinciden con las presentes en el espectro de su precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (Figura II.6), por lo que podrían asignarse a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ o $\text{Au-}\pi^*$ en las unidades $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$. Además, en el derivado **14**, se aprecia una tercera banda a 300 nm, con menor intensidad, así como un pequeño ensanchamiento en torno a 350 nm, lo que apunta previsiblemente a la existencia de interacciones metal-metal en estas condiciones, si bien la baja intensidad de estas bandas indicaría que pudiera tratarse de transiciones prohibidas.

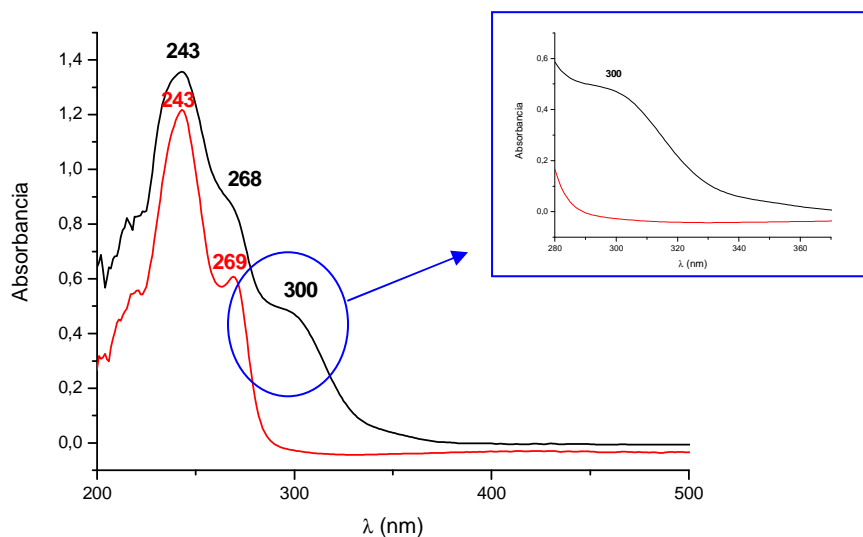


Figura II.6. Espectros de absorción UV-Vis del complejo **14** (negro) y del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (rojo) en diclorometano.

Los compuestos **13** y **14** son luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Así, al irradiar el derivado **13** con luz UV a temperatura ambiente, se observa una única banda a 623 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), que se desplaza a 668 nm a 77 K (Figura II.7). En el caso del compuesto **14**, a temperatura ambiente se aprecia un máximo de emisión a 585 nm, con un hombro a 530 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), que sufren un desplazamiento a 623 y 550 nm, respectivamente, a 77 K.

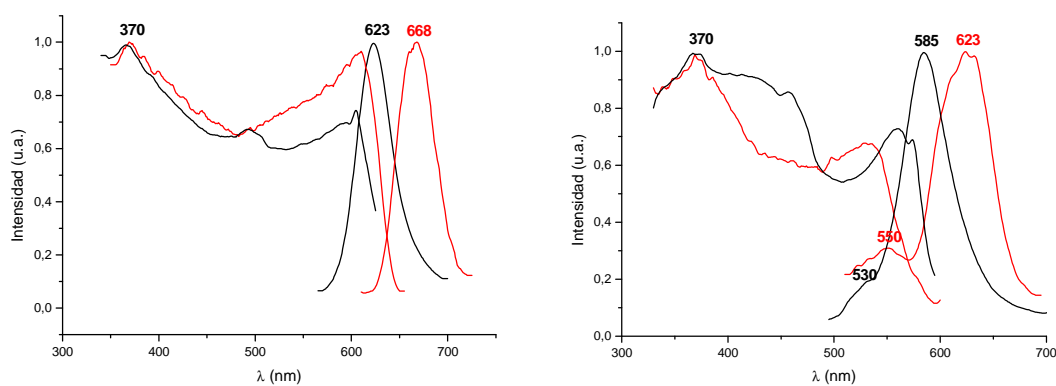


Figura II.7. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **13** (izda) y **14** (dcha) en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Estas emisiones no se han observado en los precursores de oro y plata ($\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**12**)) y AgOClO_3) por lo que, previsiblemente, y como ya se señalaba en el capítulo anterior, la luminiscencia de los derivados **13** y **14** está relacionada con la existencia de interacciones entre estos metales, de modo que las emisiones estarán probablemente originadas en los orbitales centrados en las unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**13**), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**14**)).

Además, el hecho de que el descenso de temperatura provoque un desplazamiento de las bandas de emisión hacia zonas de menor energía en ambos compuestos se asocia a una compresión de sus estructuras, como consecuencia del acortamiento de las distancias de enlace de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas.

Por otra parte, el espectro de emisión del derivado **14** a 77 K permite observar una estructura vibracional poco definida, correspondiente a niveles vibracionales del estado fundamental. Este espectro muestra dos bandas de emisión, cuya intensidad relativa no sufre modificaciones al variar el valor de longitud de onda de excitación desde 370 a 500 nm, lo que implica que se trata de estados emisivos no acoplados. Así, el hombro observado a 550 nm (530 nm a temperatura ambiente) correspondería a otro centro emisor no identificado o incluso podría tratarse de una impureza.

Las medidas de tiempos de vida de los derivados **13** y **14** en estado sólido a temperatura ambiente muestran los valores $\{[\tau_1 = 72 \text{ ns}, \tau_2 = 747 \text{ ns}, (\text{R}^2 = 1.33) \text{ (**13**)}$ $[\tau_1 = 884 \text{ ns}, \tau_2 = 74 \text{ ns}, (\text{R}^2 = 1.12) (\lambda_{\text{em}} = 585 \text{ nm}); \tau_1 = 0.14 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.01 \mu\text{s}, (\text{R}^2 = 1.48) (\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}) \text{ (**14**)}]\}$. Estos tiempos de vida, en el rango de los microsegundos, son indicativos de procesos fosforescentes, lo que está de acuerdo con los amplios desplazamientos de Stokes observados en la Figura II.7 (10976 cm^{-1} (**13**), 9933 cm^{-1} (**14**)).

El estudio de propiedades ópticas de los compuestos **13** y **14** en disolución no resulta trivial, debido a que el empleo de disolventes dados como acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo daría lugar a la coordinación de los átomos dados de los mismos a los centros de plata, como hemos visto anteriormente para derivados con las mismas unidades estructurales. Así, empleamos diclorometano para el estudio de luminiscencia de estos compuestos en disolución, aún cuando ambos son sólo parcialmente solubles en este disolvente.

Al igual que sucede para otros complejos heterometálicos, el derivado $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]$ (**14**) pierde sus propiedades luminiscentes en disolución. Este comportamiento, que normalmente se asocia a la ruptura de las interacciones metal-metal en estas condiciones, no se puede asegurar en este caso, puesto que al tratarse de procesos fosforescentes pueden darse procesos de desactivación no radiativa en disolución por choque con moléculas de disolvente. Finalmente, una vez evaporado el disolvente, el compuesto recupera su comportamiento luminiscente.

Sin embargo, contrariamente a lo esperado, el espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]$ (**13**) en diclorometano a temperatura ambiente muestra un máximo a 580 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 528$ nm) (Figura II.8). Esta banda de emisión, que no se identifica en el espectro del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ medido en las mismas condiciones, es indicativa de que la unidad tetranuclear Au_2Ag_2 se mantiene en disolución, probablemente debido a la presencia de un átomo de bromo en posición *orto* respecto al centro de oro(I), que fuerza, a través de interacciones intramoleculares $\text{Br}\cdots\text{Ag}$, el mantenimiento de las interacciones intermetálicas $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ en estas condiciones. Por el contrario, con disolventes dados como acetona, tetrahidrofurano, etc... dicha interacción se rompe, pudiendo desaparecer las interacciones que mantienen la unidad tetranuclear y, por lo tanto, la luminiscencia.

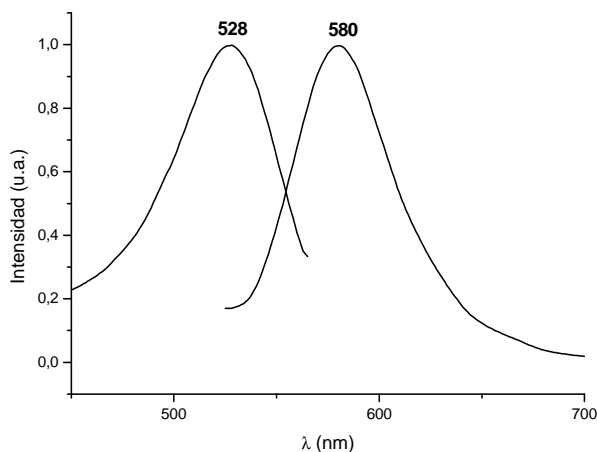


Figura II.8. Espectros de excitación y emisión del compuesto **13** en diclorometano a temperatura ambiente.

La medida de conductividad del compuesto **13** en diclorometano aportaría información acerca de su comportamiento en disolución, de modo que, en caso de revelarse como una especie neutra, confirmaría el mantenimiento de la unidad tetranuclear en estas condiciones, mientras que, si se identificase como un electrolito 1:1, pondría de manifiesto la ruptura de las interacciones metal-metal. No obstante, debido a que el derivado **13** es parcialmente soluble en diclorometano, no podemos conocer su concentración exacta en disolución y, por tanto, es inviable realizar el estudio señalado.

Además, el estudio comparativo mediante RMN de ^{19}F en un disolvente deuterado no dador, como CDCl_3 , de las especies **13** y **14** frente a sus correspondientes precursores $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ permitiría apreciar cambios en el desplazamiento de las señales, que confirmarían que las interacciones intermetálicas se mantienen en disolución de disolventes no dadores. Sin embargo, como antes, la baja solubilidad de estos derivados en CDCl_3 impiden acumular los espectros de RMN de modo que se puedan apreciar las señales.

A continuación, llevamos a cabo medidas de luminiscencia de los compuestos **13** y **14** en disoluciones diluidas en CH_2Cl_2 , empleadas para la determinación de sus espectros de absorción y en las que el producto se encuentra completamente disuelto, congeladas a 77 K (Figura II.9). En estas condiciones, tal como era de esperar, las interacciones metal-metal permanecen. Así, en el caso del derivado **13**, la excitación de la muestra con una radiación de 540 nm produce una emisión centrada en 663 nm, con un hombro en torno a 740 nm. En estas condiciones, el espectro de emisión del compuesto **14** presenta dos emisiones independientes a 510 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm) y 570 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm), con dos espectros de excitación también independientes, lo que es indicativo de dos estados excitados diferentes y no relacionados térmicamente.

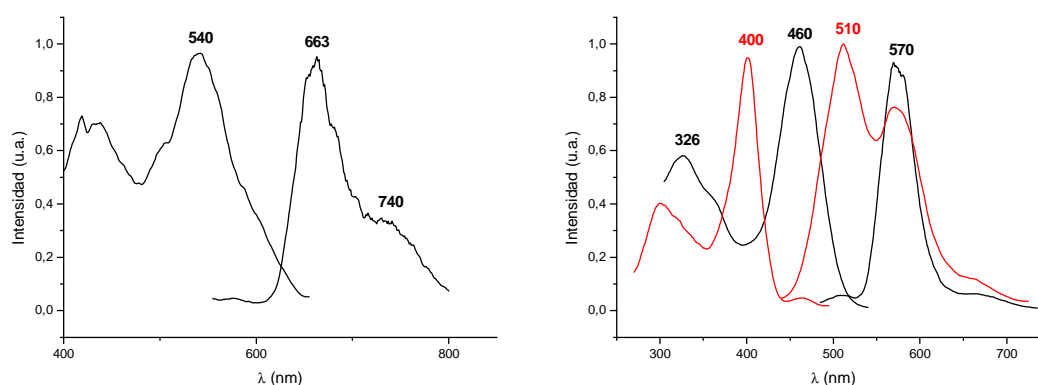
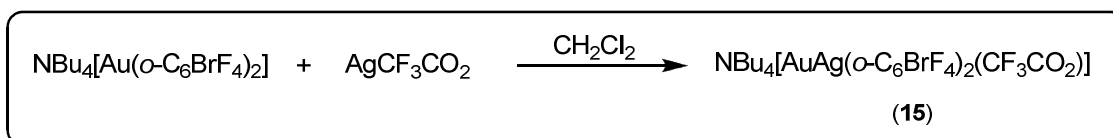


Figura II.9. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **13** (izda) y **14** (dcha) en diclorometano a 77 K.

2.3. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (12)) frente a AgCF_3CO_2 .

A continuación, estudiamos la reactividad que presentan los precursores $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (12)) frente a AgCF_3CO_2 en distintas proporciones molares, con el fin de obtener derivados con distintas relaciones molares Au/Ag.

En primer lugar, llevamos a cabo la reacción entre $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ y AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1, empleando diclorometano como disolvente, obteniendo como producto de reacción un sólido de color naranja para el que, de acuerdo con los datos analíticos obtenidos, se propone la estequiometría recogida en la Ecuación II.3. Este sólido es moderadamente estable al aire y a la humedad y presenta buena solubilidad en disolventes dados como acetona, tetrahidrofurano y acetonitrilo, mientras que es parcialmente soluble en diclorometano e insoluble en dietiléter y hexano.



Ecuación II.3

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo arilo enlazado a oro(I) a 1608 (a), 1594 (m), 1084 (f) y 830 cm^{-1} (f), así como las asociadas a las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1658 (a) y 1195 cm^{-1} (a). Además, se pone de manifiesto la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ a 880 cm^{-1} , lo que se confirma con el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 , que muestra señales a 3.45 (m, 2H, CH_2), 1.82 (m, 2H, CH_2), 1.44 (m, 2H, CH_2) y 0.97 ppm

(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.18$ Hz, 3H, CH₃), correspondientes a las resonancias de los protones del catión en este disolvente.

El espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de este derivado muestra un singlete a -72.1 ppm, debido a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a -112.8, -128.7, -159.0 y -160.2 ppm, con un patrón similar al descrito para el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^1$ (Tabla II.2).

δ (ppm)	-112,8	-128,7	-159,0	-160,2
señal	(dd, \mathbf{F}_6)	(dd, \mathbf{F}_3)	(dd, \mathbf{F}_5)	(t, \mathbf{F}_4)
J (Hz)	$^3J_{\text{F}_6\text{-F}_5} = 33,1$ $^5J_{\text{F}_6\text{-F}_3} = 13,0$	$^3J_{\text{F}_3\text{-F}_4} = 21,0$ $^5J_{\text{F}_3\text{-F}_6} = 13,2$	$^3J_{\text{F}_5\text{-F}_6} = 32,9$ $^3J_{\text{F}_5\text{-F}_4} = 19,1$	$^3J_{\text{F}_4\text{-F}_3/\text{F}_5} = 20,7$

Tabla II.2. Datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de las señales en el espectro de RMN de ^{19}F de **15** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

El valor de conductividad molar medido en acetona para este compuesto ($113.6 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) confirma su naturaleza iónica, tratándose de un electrolito 1:1 al considerar la entidad $\text{NBu}_4[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ como unidad de repetición.

Por otra parte, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{NBu}_4]^+$ a $m/z = 242$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 653$ (100%), $[\text{AuAgR}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ a $m/z = 873$ (15%) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1413$ (15%) ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$).

Finalmente, mediante lenta difusión de dietiléter en una disolución del complejo **15** en diclorometano, se obtuvieron dos tipos de cristales, de luminiscencia amarilla o verde, respectivamente. En primer lugar, se determinó la estructura correspondiente a los cristales de luminiscencia amarilla pero, desafortunadamente, los datos recogidos no presentaban la calidad necesaria para poder obtener distancias y ángulos de enlace con suficiente precisión, motivo por el cual no se incluyen en esta Memoria los datos cristalográficos referentes a este derivado. No obstante, nos ha sido posible identificar esta especie como un cluster constituido por un esqueleto metálico de cuatro átomos de oro y ocho átomos de plata (Figura II.10).

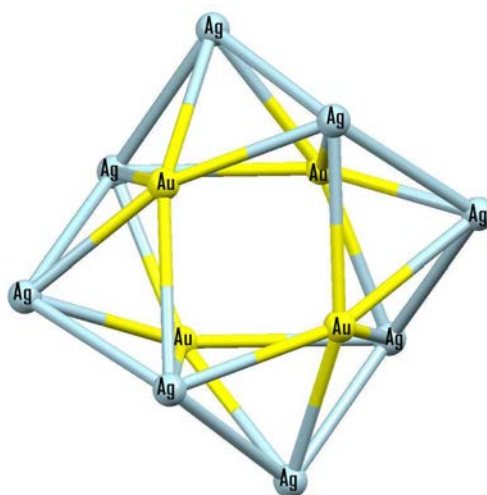


Figura II.10. Representación esquemática del esqueleto metálico Au_4Ag_8 .

La estructura de esta especie se completa con cuatro grupos arilo, cuyos átomos de bromo estabilizan posiciones vacantes de los centros de plata(I) a través de interacciones $Ag \cdots Br$, así como con ocho grupos trifluoroacetato, dando lugar a una estequiometría $[Au_4Ag_8(o-C_6BrF_4)_4(CF_3CO_2)_8]$ (Figura II.11). Esta disposición estructural implica la ruptura de las habituales unidades bis(perhalofenilo)aurato(I) y de los dímeros de trifluoroacetato de plata(I).

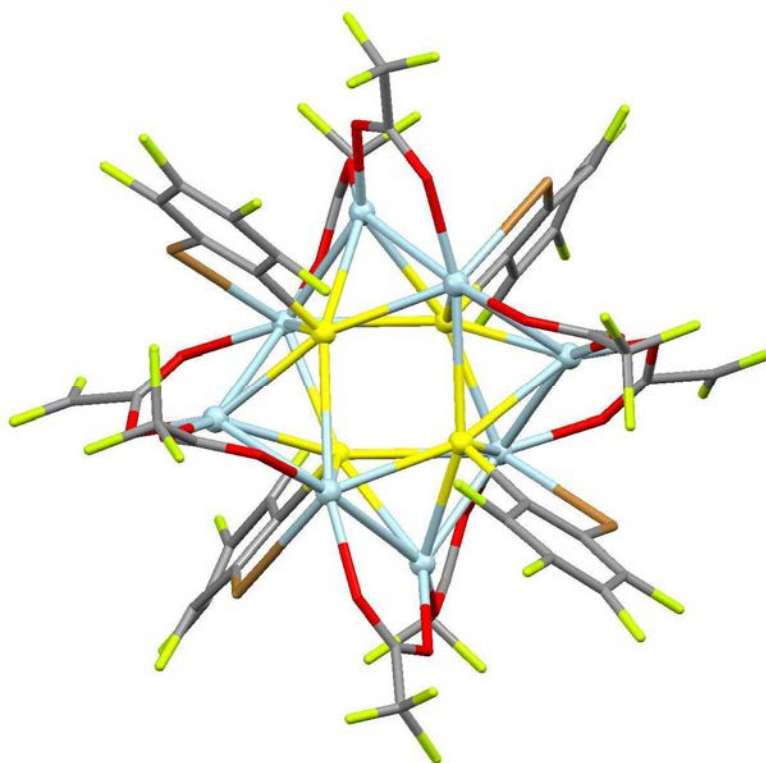
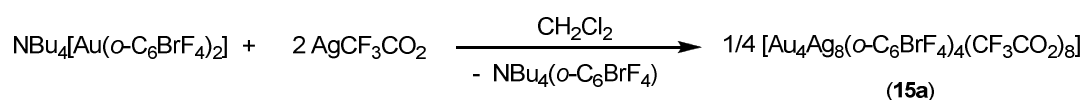


Figura II.11. Unidad asimétrica correspondiente a los cristales de luminiscencia amarilla de **15**.

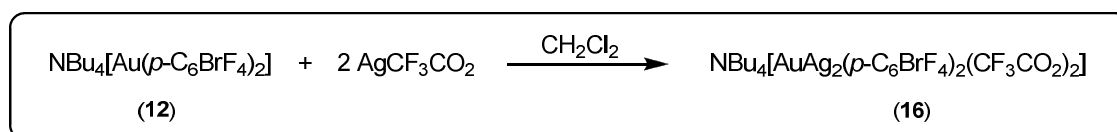
A continuación, tratamos de determinar la estructura cristalina correspondiente al segundo tipo de cristales obtenidos, de luminiscencia verde. Sin embargo, la calidad de los mismos resultó insuficiente para poder analizarlos en el difractor de Rayos X.

A la vista de los resultados obtenidos, suponemos que el compuesto **15** da lugar a dos polimorfos en condiciones de cristalización lenta, de los que el polimorfo de luminiscencia amarilla $[\text{Au}_4\text{Ag}_8(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_8]$ (**15a**) podría sintetizarse de forma directa llevando a cabo la reacción en proporción molar 1:2, como se muestra en la Ecuación II.4.



Ecuación II.4

A continuación, estudiamos la reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**) frente a AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1, en diclorometano, obteniendo como producto de reacción un sólido de color verde, cuyos análisis elementales y estudio por RMN indican la presencia de producto de partida residual. A la vista de este resultado, llevamos a cabo la reacción en proporción molar 1:2, obteniendo nuevamente un sólido de color verde, cuyo análisis elemental concuerda en este caso con el calculado teóricamente para la estequiometría propuesta en la Ecuación II.5.



Ecuación II.5

En su espectro de infrarrojo podemos observar, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo arilo enlazado a oro(I) a 1606 (m), 1570 (m), 1066 (m) y 836 cm^{-1} (f), así como las bandas asociadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1665 (mf) y 1183 cm^{-1} (a). Además, revela la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ a 884 cm^{-1} , lo que se confirma con el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 , que muestra señales a 3.44 (m, 2H, CH_2), 1.82 (m, 2H, CH_2), 1.43 (m, 2H, CH_2) y 0.97 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.28 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), correspondientes a las resonancias de los protones del catión en este disolvente.

En el espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de este derivado se aprecia un singlete a -72.9 ppm, debido a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los dos tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a -112.2 ($F_A, F_{A'}$) y -136.3 ppm ($F_X, F_{X'}$), que aparecen como multipletes. Estos desplazamientos difieren significativamente de los descritos para el compuesto de

partida, $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**), en acetona- D_6 , lo que podría justificarse por el mantenimiento de las interacciones intermetálicas en disolución (Tabla II.3).

	$\delta_{\text{F}_A, \text{F}_{A'}}$ (ppm)	$\delta_{\text{F}_X, \text{F}_{X'}}$ (ppm)
$\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (12)	-113,6	-137,0
$\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (16)	-112,2	-136,3

Tabla II.3. Comparativa de los desplazamientos químicos (ppm) en los espectros de RMN de ^{19}F de **12** y **16** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

El valor de conductividad molar medido en acetona para este compuesto ($117 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) confirma su naturaleza iónica, tratándose de un electrolito 1:1 al considerar la entidad $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ como unidad de repetición.

Finalmente, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{NBu}_4]^+$ a $m/z = 242$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 653$ (100%), $[\text{AuAgR}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ a $m/z = 873$ (30%) y $[\text{Au}_2\text{AgR}_4]^-$ a $m/z = 1413$ (70%) ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{BrF}_4$).

A continuación, mediante lenta difusión de hexano en una disolución de **16** en diclorometano, obtuvimos monocristales adecuados cuya resolución por difracción de Rayos X permitió determinar su estructura cristalina (Figura II.12). Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D17 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D18 (ver Experimental).

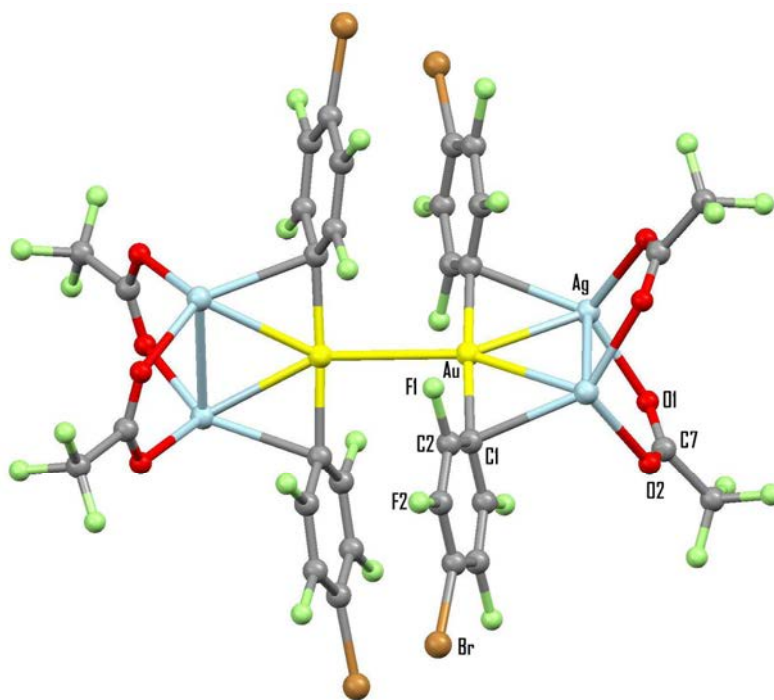


Figura II.12. Estructura cristalina del compuesto 16.

La unidad asimétrica está constituida por una unidad bisarilaurato enlazada a la unidad dímica $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ a través de dos contactos $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ de $2.8022(3)$ Å y de interacciones de los centros de plata con los átomos de carbono *ipso*, con una distancia de enlace de $2.541(3)$ Å.

En este caso, la unidad dímica $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, habitual en casi todas las estructuras que contienen plata(I) y trifluoroacetato,¹⁰⁻¹² se mantiene, con los aniones CF_3CO_2^- actuando como ligandos bidentados puente. Dentro de esta unidad, los centros de plata(I) mantienen una interacción $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de $2.9121(5)$ Å, además de encontrarse enlazados a un átomo de oxígeno de una molécula de trifluoroacetato con distancias de enlace Ag-O de $2.270(3)$ y $2.278(2)$ Å.

Además, la unidad asimétrica se expande mediante la aparición de interacciones oro-oro no soportadas de $2.9743(3)$ Å, valor inferior al doble del radio de Van der Waals de oro(I).

Finalmente, la presencia adicional de interacciones intermoleculares entre los centros de plata y los átomos de bromo de arilos cercanos, de $3.0337(4)$ Å, conduce a la formación de un polímero bidimensional, tal como puede apreciarse en la expansión de la estructura cristalina de este compuesto (Figuras II.13 y II.14).

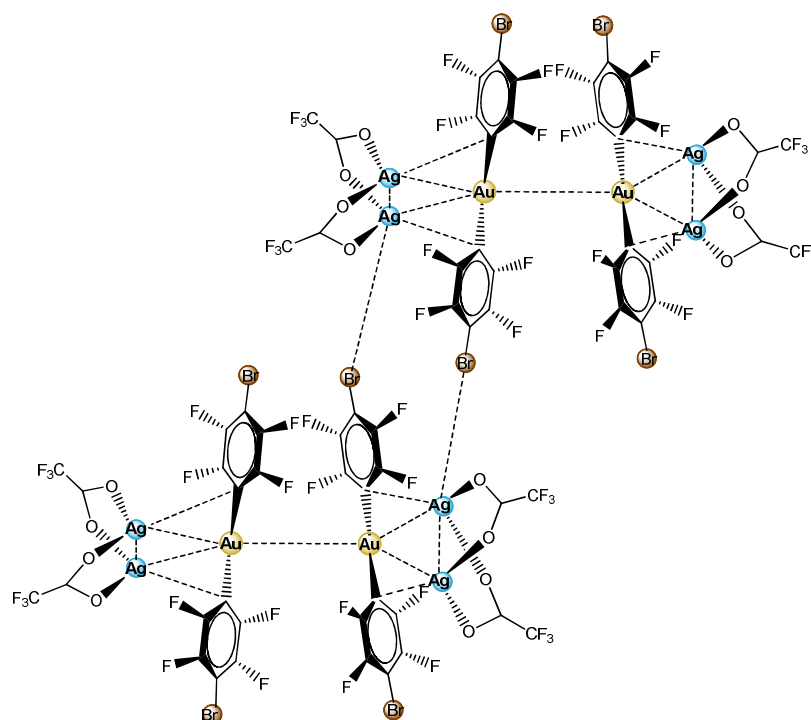


Figura II.13. Representación esquemática de la expansión bidimensional de **16**.

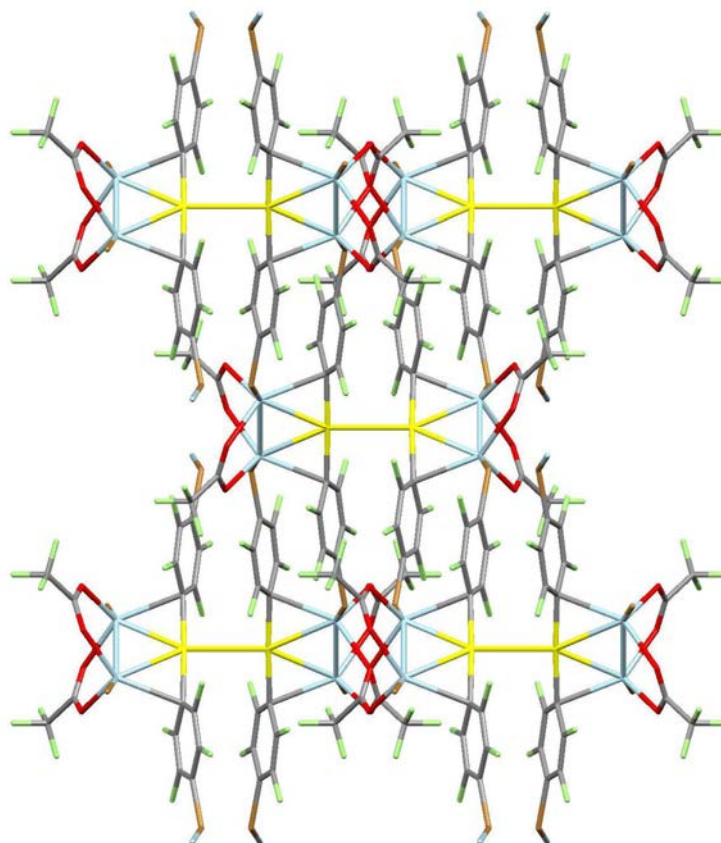


Figura II.14. Estructura bidimensional del compuesto **16**.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

A continuación, estudiamos las propiedades ópticas del compuesto **16** registrando, en primer lugar, el espectro de absorción UV-Visible en acetona con una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Como se puede observar en la Figura II.15, el compuesto presenta una absorción muy intensa en torno a 209 nm ($\epsilon = 45240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y otra más débil en 252 nm ($\epsilon = 16436 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La primera coincide con la observada en el espectro de absorción del precursor de oro $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**), por lo que podría estar relacionada con transiciones electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ ó $\text{Au-}\pi^*$ dentro de las unidades $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$. Sin embargo, la segunda banda aparece desplazada en el derivado **16** respecto a la observada en **12**, por lo que podría verse influida, de alguna manera, por la presencia de AgCF_3CO_2 .

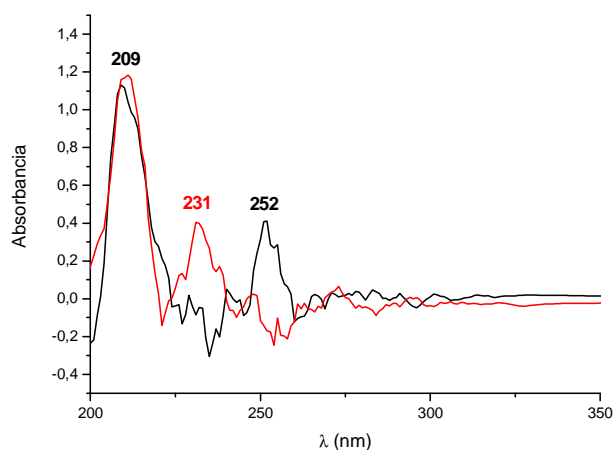


Figura II.15. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **16** (negro) y del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (rojo) en acetona.

El compuesto **16** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura II.16). El máximo de excitación, localizado a 365 nm, conduce a un máximo de emisión a 485 nm a temperatura ambiente, que no se aprecia en los precursores de oro y plata ($\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**12**) y AgCF_3CO_2), por lo que podría atribuirse a la presencia de interacciones entre estos metales. A 77 K, este máximo sufre un desplazamiento mínimo hacia una zona más energética, que se asocia con una rigidez estructural en el compuesto, responsable de que apenas varíen las distancias de enlace al descender la temperatura.¹³⁻¹⁵

La medida de tiempo de vida del derivado **16** en estado sólido a temperatura ambiente se ajusta a un decaimiento mono-exponencial con valor de 799 ns ($R^2 = 1.15$), lo que, junto al desplazamiento de Stokes observado en la Figura II.16 (6779 cm^{-1}), sugiere que el origen de la emisión se asocia a una transición fosforescente.

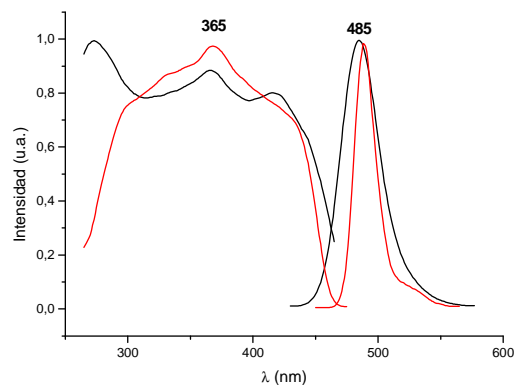


Figura II.16. Espectros de absorción y emisión del compuesto **16** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

A continuación, medimos las propiedades ópticas del compuesto **16** en disolución de acetona a temperatura ambiente, observando en el espectro de emisión un máximo a 405 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm) (Figura II.17, izda), que no se aprecia en el precursor de oro(I), por lo que podría relacionarse con el mantenimiento de las interacciones intermetálicas en esas condiciones, hecho al que ya se apuntaba al analizar el espectro de RMN en acetona- D_6 .

Por otra parte, al descender la temperatura a 77 K (Figura II.17, dcha), apreciamos dos emisiones independientes a 490 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm) y 590 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm), con dos espectros de excitación también independientes, indicativo de dos estados excitados diferentes y no relacionados térmicamente, lo que podría estar relacionado con la existencia de dos tipos de interacciones intermetálicas en el complejo: Au \cdots Au y Au \cdots Ag.

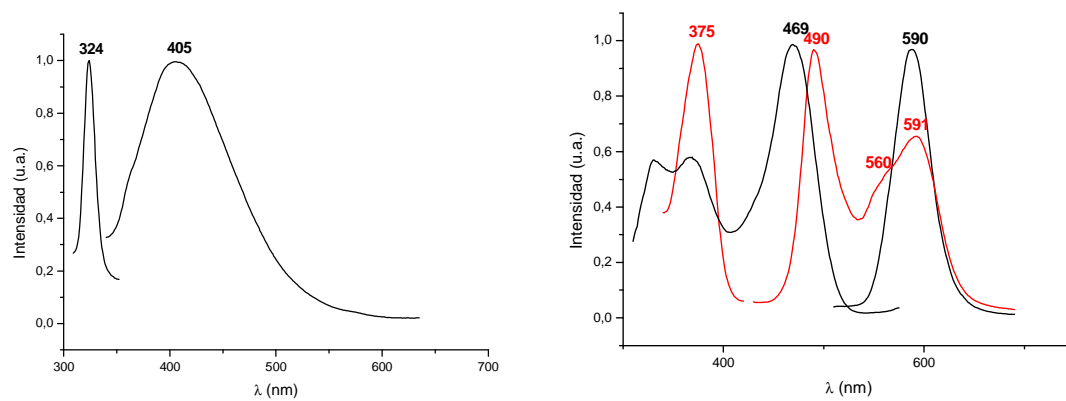
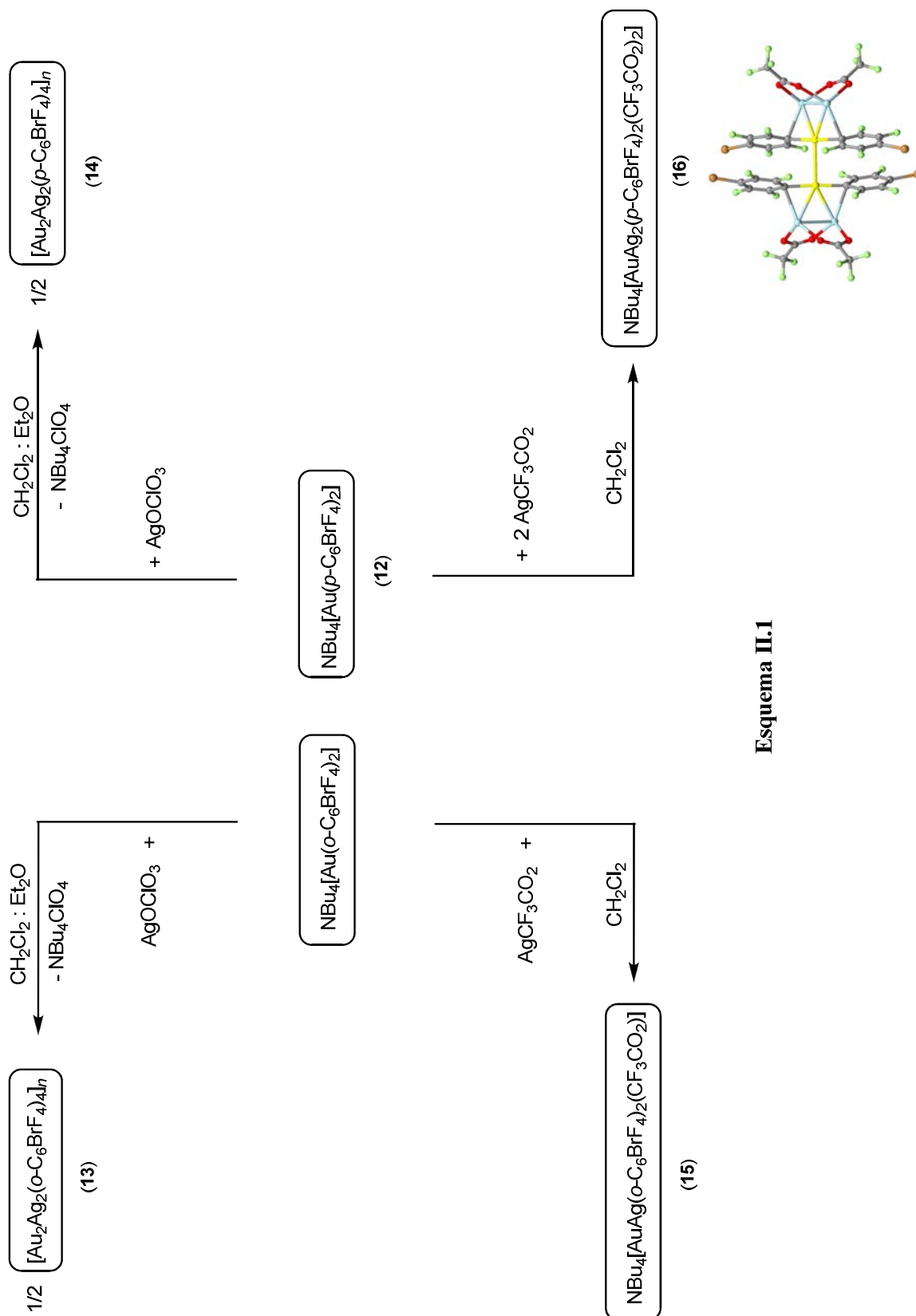


Figura II.17. Espectros de excitación y emisión del compuesto **16** en acetona a temperatura ambiente (izda) y a 77 K (dcha).

Finalmente, en el Esquema II.1, se recogen, a modo de resumen, los productos descritos en este capítulo.



Esquema II.1

2.4. Bibliografía

- [1] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E. *Organometallics* **2008**, *27*, 2971.
- [2] Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 463.
- [3] Albéniz, A. C.; Casado, A. L.; Espinet, L. *Organometallics* **1997**, *16*, 5416.
- [4] Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7287.
- [5] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4307.
- [6] López-de-Luzuriaga, J. M. en *Luminescence of supramolecular gold-containing materials* en *Modern supramolecular gold chemistry; gold-metal interactions and applications*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**, p. 347.
- [7] Forward, J. M.; Fackler, Jr., J. P.; Asseffa, Z. *Photochemical properties of gold(I) complexes* en *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Plenum Press: New York, **1999**.
- [8] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. *Dalton Trans. Perspective* **2007**, 1969.
- [9] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069.
- [10] Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 5931.

- [11] Fernández, E. J.; Hardacre, C.; Laguna, A.; Lagunas, M. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Sánchez-Forcada, E. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6222.
- [12] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Rodríguez, M. A.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 636.
- [13] Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J. C.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623.
- [14] Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *28*, 4623.
- [15] Ferrandi, G. J. *Elements of Inorganic Photochemistry*; Wiley: New York, **1988**.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3

REACTIVIDAD DE TETRAFLUORO(DIFENILFOSFINO)FENILDERIVADOS
DE ORO(I) FRENTE A SALES DE PLATA(I).

En la línea de los capítulos anteriores, en los que describimos los resultados derivados del estudio de la reactividad de compuestos de oro(I) con grupos tetrafluoroyodofenilo (capítulo 1) o bromotetrafluorofenilo (capítulo 2) frente a sales de plata(I), continuamos con el análisis de la influencia que la introducción de distintos sustituyentes en los arilos ejerce en la estructura y propiedades ópticas de los derivados finales. Con esta finalidad, abordamos en el presente capítulo la síntesis de nuevos precursores de oro(I) que presenten arilos fluorados sustituidos por un grupo difenilfosfino en posición *orto* respecto al centro metálico.

Recientemente, se ha revisado la química de complejos metálicos de metales del bloque d que presentan el carbanión *o*-C₆H₄PPh₂⁻,¹ entre los que se conocen numerosos derivados de oro,^{2,3} platino,^{4,5} rodio⁶⁻⁸ o iridio.⁹ En relación con esto, cabe esperar que la sustitución de los átomos de hidrógeno en el anillo aromático por átomos de flúor, por su carácter más electronegativo, dé lugar a una mayor estabilización de los complejos debido a la mayor fortaleza de los enlaces metal-arilo.^{10,11} En este sentido, la introducción de grupos fosfino en anillos fluorados da comienzo en los años 70, de la mano de Eller y Meek,¹² con la preparación de grupos tetrafluorofenilo con ligandos fosforados polifuncionales. Sin embargo, las referencias bibliográficas encontradas hasta la fecha acerca del empleo de este tipo de arilos en compuestos de oro(I) hacen

alusión, exclusivamente, a la preparación del compuesto dinuclear $[\text{Au}_2(\mu\text{-}o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$.¹³

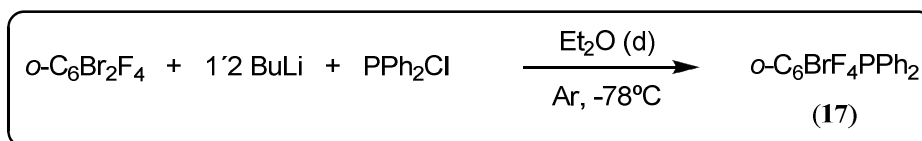
Así, con el fin de avanzar en el estudio del arilo funcionalizado $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$, describimos en este capítulo su empleo en la síntesis de nuevos precursores de oro(I), de carácter neutro o aniónico, así como en el estudio de su reactividad frente a derivados neutros de oro(I), como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, o sales de plata(I), como perclorato o trifluoroacetato de plata.

3.1. Síntesis y caracterización de precursores funcionalizados por grupos difenilfosfino.

3.1.1. Síntesis y caracterización de *o*-C₆BrF₄PPh₂ (**17**).

En primer lugar, sintetizamos el arilo de partida *o*-C₆BrF₄PPh₂ (**17**) mediante la reacción de litiación del ligando *o*-C₆Br₂F₄ con LiBuⁿ en dietiléter a baja temperatura y posterior adición de PPh₂Cl, tal como se indica en la Ecuación III.1. Tras filtrar, evaporar el filtrado a sequedad bajo argón y precipitar con hexano, se aísla el producto **17** como un sólido blanco. Este método supone una variación del proceso descrito por Eller y Meek en el año 1970,¹² con distinta proporción molar y recristalización del arilo.

Este producto presenta buena solubilidad en disolventes comunes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter, siendo insoluble en hexano.



Ecuación III.1

Analizando el espectro de infrarrojo de esta especie observamos, entre otras, las absorciones que se asignan tentativamente a este arilo a 1602 (m), 1581 (m), 1033 (m) y 838 (m) cm⁻¹, por su similitud con otros arilos.

El espectro de RMN de ¹H del arilo **17** en CDCl₃ muestra un multiplete correspondiente a los grupos fenilo en torno a 7.37 ppm. El espectro de RMN de ¹⁹F recoge cuatro señales, correspondientes a los cuatro átomos de flúor inequivalentes del arilo, a -121.5 (m, 1F, F₁), -126.3 (m, 1F, F₄), -149.9 (m, 1F, F₂), y -153.9 ppm (m, 1F, F₃) (Figura III.1), mientras que el espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra un multiplete a -2.62 ppm por acoplamiento a los átomos de flúor.

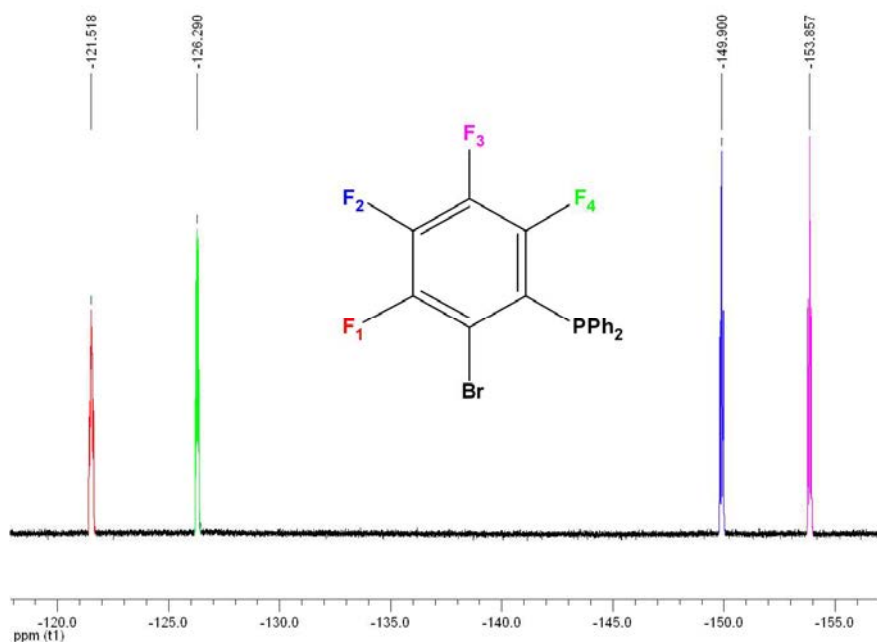


Figura III.1. Espectro de RMN de ^{19}F de *o*- $\text{C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (17) en CDCl_3 .

Los análisis elementales realizados para el arilo **17** coinciden con los esperados para la estequiometría propuesta. Además, el espectro de masas ESI(+) muestra a $m/z = 413$ el pico correspondiente a $[\text{M}+\text{H}]^+$.

A continuación, mediante lenta difusión de hexano en una disolución de **17** en CDCl_3 , obtuvimos monocristales adecuados para difracción de Rayos X, lo que permitió determinar su estructura cristalina. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D19 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D20 (ver Experimental).

La estructura muestra una molécula neutra discreta *o*- $\text{C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (Figura III.2) con un entorno tetraédrico para el átomo de fósforo, que se encuentra coordinado a dos grupos fenilo a través de dos enlaces P-C de 1.831(2) y 1.833(2) Å, así como a un ligando *o*- C_6BrF_4 con una distancia P-C de 1.855(2) Å, generando ángulos C-P-C de 101.52(10) a 104.39(10)°.

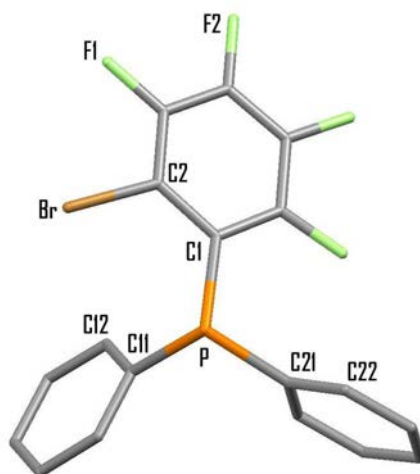
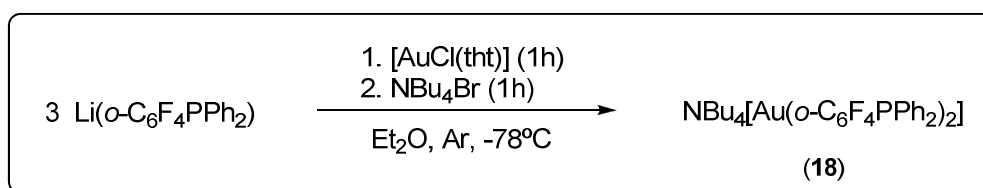


Figura III.2. Unidad asimétrica del compuesto **17**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.1.2. Síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18).

Por adición de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ sobre una disolución recién preparada de $\text{Li}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)$ y posterior reacción con NBu_4Br , siguiendo el procedimiento descrito para compuestos análogos,¹⁴ aislamos el producto $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (18) como un sólido blanco (Ecuación III.2). Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto concuerdan con la estequiometría propuesta. Es soluble en acetona, tetrahidrofurano, disolventes halogenados o alcoholes e insoluble en hexano o dietiléter.



Ecuación III.2

El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra, entre otras, las absorciones asignadas al arilo a 1608 (m), 1588 (m), 1081 (f) y 830 cm^{-1} (m). Además, la presencia del catión NBu_4^+ se confirma con una señal ancha a 880 cm^{-1} . Este catión muestra en el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 las resonancias correspondientes a los protones de los grupos metileno y metilo a 3.13 (m, 2H, CH_2), 1.51 (m, 2H, CH_2), 1.31 (m, 2H, CH_2) y 0.91 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.20$ Hz, 3H, CH_3), junto con las señales correspondientes a los protones aromáticos del arilo fosforado (7.4-7.1 ppm). También en el espectro de masas ESI(+) se observa el pico atribuido al catión NBu_4^+ a $m/z = 242$ (100%). Por otra parte, el espectro de masas ESI(-) muestra la señal correspondiente a la unidad bis(aril)aurato(I) a $m/z = 863$ (100%).

El espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 muestra las señales correspondientes a los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes (Figura III.3) a -114.0 (m, 2F, F_1), -123.4 (m, 2F, F_4), -155.8 (m, 2F, F_2) y -161.8 ppm (m, 2F, F_3), con un patrón similar al

observado en la Figura III.1, si bien la coordinación del grupo arilo al centro de oro(I) conlleva cambios notables en el valor de desplazamiento químico de las señales del espectro. A su vez, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del derivado **18** recoge un multiplete a 0.40 ppm.

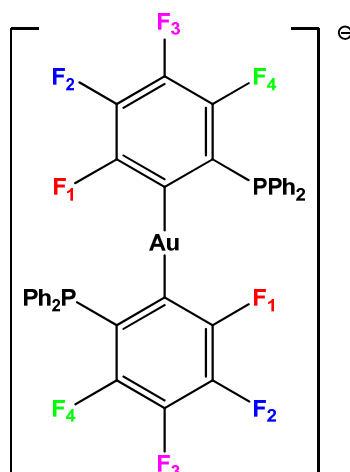
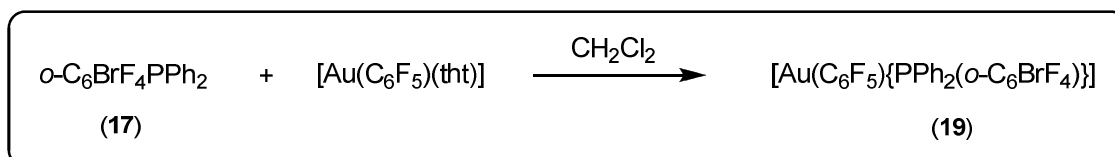


Figura III.3. Asignación de los átomos de flúor no equivalentes en **18**.

3.1.3. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**).

Mediante la adición de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ sobre una disolución de $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (**17**) en diclorometano, se obtiene el producto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) como un sólido blanco, soluble en acetona, tetrahidrofurano, disolventes halogenados o alcoholes y muy poco soluble en hexano o dietiléter (Ecuación III.3).



Ecuación III.3

El espectro de infrarrojo de esta especie muestra, entre otras, las absorciones correspondientes a los arilos C_6F_5 y $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, que aparecen en zonas similares y que se asignan tentativamente a 1616 (m), 1501 (f), 1040 (m), 953 (m) y 788 cm^{-1} (m).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **19** en CDCl_3 muestra multipletes correspondientes a los grupos fenilo en torno a 7.6-7.4 ppm. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del derivado **19** recoge un singlete a 42.3 ppm, desplazamiento muy alejado del correspondiente al fósforo libre en el precursor **17**, lo que confirma su coordinación al centro de oro(I).

El espectro de RMN de ^{19}F muestra siete señales, correspondientes a los distintos tipos de átomos de flúor inequivalentes (Figura III.4). Así, la presencia del arilo C_6F_5 se confirma con la aparición de tres señales de integración relativa 2:1:2 a -116.0 (m, 2F, F_o), -158.7 (t, $^3J_{\text{F}_p\text{-F}_m} = 19.9\text{ Hz}$, 1F, F_p) y -162.8 ppm (m, 2F, F_m). Además, la subunidad $\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}$ da lugar a cuatro multipletes a -123.8 (m, 1F, F_1), -124.7 (m, 1F, F_4), -146.2 (m, 1F, F_2) y -152.5 ppm (m, 1F, F_3).

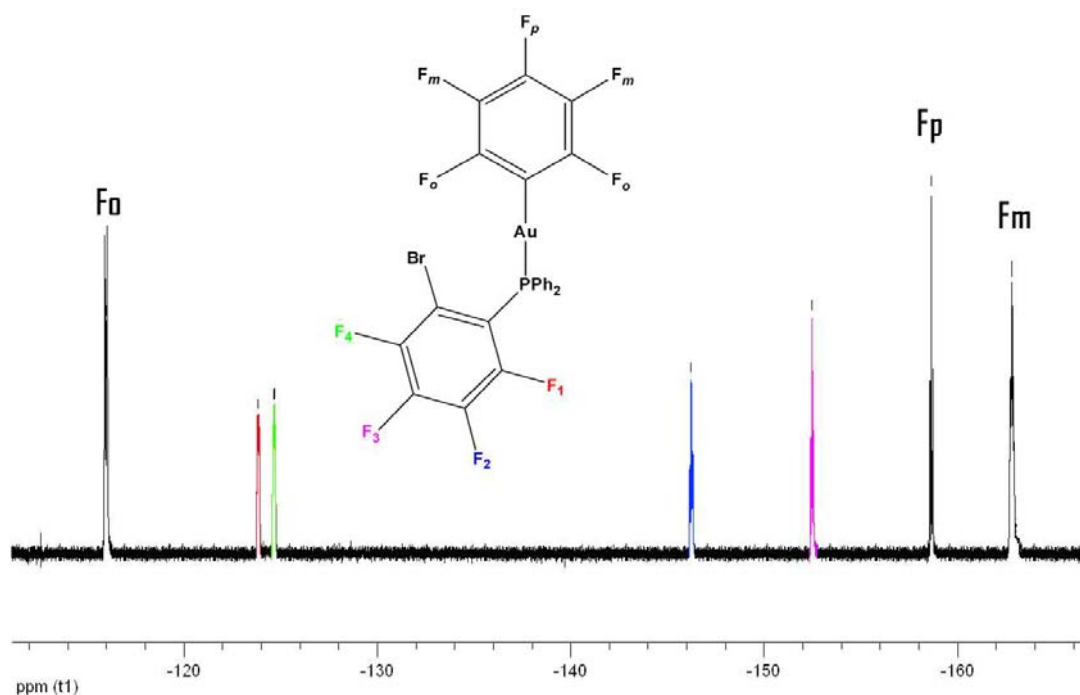


Figura III.4. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) en CDCl_3 .

Por otra parte, los análisis elementales realizados al derivado **19** coinciden con los esperados para la estequiometría propuesta. Además, su espectro de masas MALDI-TOF(+) en DCTB muestra, entre otros, el pico correspondiente a $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ a $m/z = 412$ (10%), mientras que el espectro de masas MALDI-TOF(-) recoge la señal correspondiente a la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a $m/z = 531$ (100%).

A continuación, por evaporación de una disolución del derivado **19** en hexano, obtuvimos monocristales adecuados cuya resolución por difracción de Rayos X permitió determinar su estructura cristalina. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D21 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D22 (ver Experimental).

La estructura muestra una molécula neutra discreta $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (Figura III.5) sin presencia de interacciones aurofílicas, puesto que la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$ mínima encontrada es de 6.151 Å. El átomo de oro se encuentra unido, por un lado, a un ligando C_6F_5 mediante un enlace Au-C de 2.046(4) Å y, por otro, a la fosfina mediante un enlace Au-P de 2.2766(12) Å. El centro de oro(I) presenta un entorno prácticamente lineal, como es habitual en los complejos de oro(I), con un ángulo C-Au-P de $173.69(13)^\circ$. Además, cabe señalar la disposición del anillo $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, cuya orientación deja al átomo de bromo a una distancia de interacción intramolecular de 3.2040(5) Å respecto al centro de oro(I), valor inferior al doble de sus radios de Van der Waals (3.51 Å). No obstante, teniendo en cuenta que la distancia Br-C (1.885(5) Å) apenas se ve modificada frente al valor encontrado para el ligando libre **17** (1.890(2) Å), podemos afirmar que el carácter de esta interacción es bastante débil.

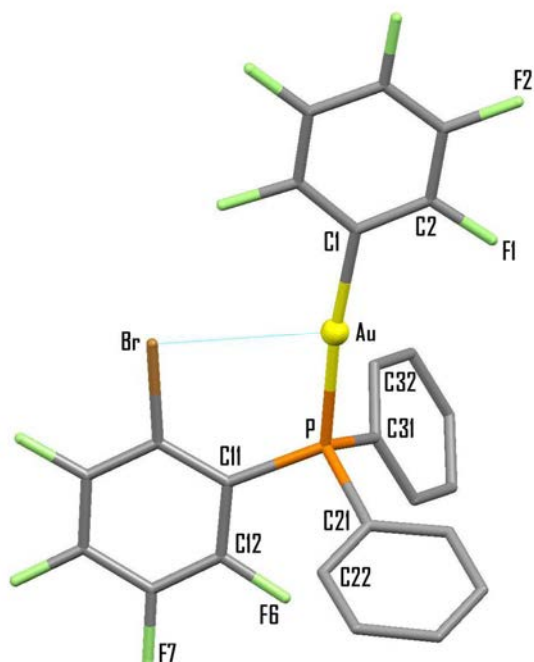
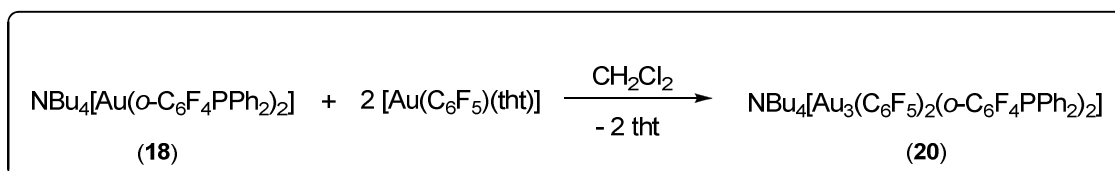


Figura III.5. Unidad asimétrica del compuesto **19**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.2. Reactividad frente a derivados de oro(I) y sales de plata(I).

3.2.1. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) frente a $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$: síntesis y caracterización de $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**20**).

Con el fin de preparar nuevos derivados de oro(I) de mayor nuclearidad, enfrentamos el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en proporción molar 1:2 en diclorometano. Tras la evaporación del disolvente y la adición de isopropanol y hexano, aislamos $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**20**) como un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos datos analíticos y espectroscópicos coinciden con los esperados (Ecuación III.4).



Ecuación III.4

Este derivado presenta buena solubilidad en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter mientras que es insoluble en hexano.

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia de los grupos C_6F_5 y $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ a 1630 (m), 1615 (m), 1576 (m), 954 (m) y 784 cm^{-1} (m). Además, se confirma la existencia de NBu_4^+ con una señal ancha a 883 cm^{-1} en infrarrojo, así como por la existencia de señales en el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos metileno y metilo a 3.08 (m, 2H, CH_2), 1.54 (m, 2H, CH_2), 1.32 (m, 2H, CH_2) y 0.91 ppm (m, 3H, CH_3). También en el espectro de masas MALDI(+) en DCTB se observa el pico atribuido al catión NBu_4^+ a $m/z = 242$ (100%). Por otra parte, el espectro de masas MALDI(-) muestra la señal correspondiente al contra-anión $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]^-$ a $m/z = 1592$ (100%).

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **20** en CDCl_3 muestra un singlete a 47.4 ppm. Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 muestra las resonancias de los siete tipos de átomos de flúor inequivalentes a -108.8 (m, 2F, F_4), -114.5 (m, 4F, F_o), -123.6 (m, 2F, F_1), -152.6 (m, 2F, F_2), -161.0 (m, 4F, F_p y F_3), -164.0 ppm (m, 4F, F_m) (Figura III.6).

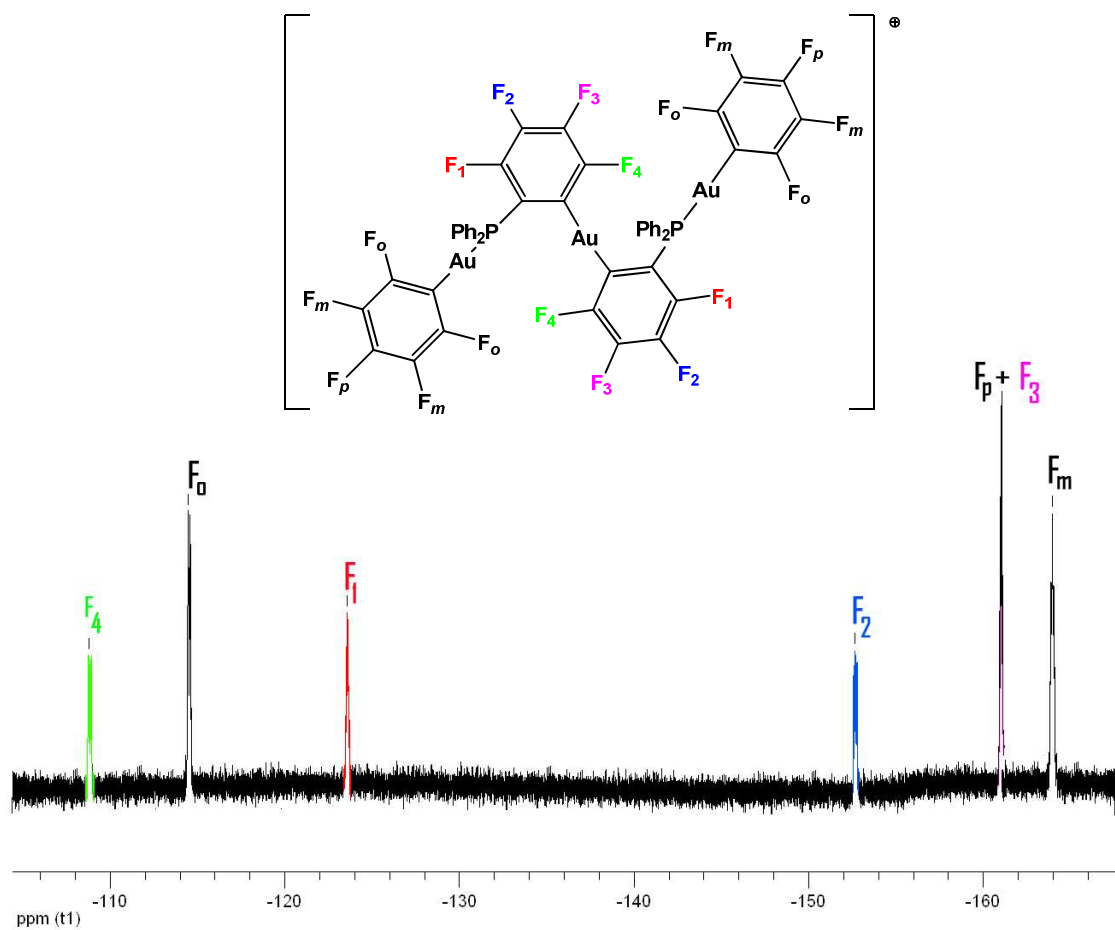


Figura III.6. Espectro de RMN de ^{19}F de $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**20**) en CDCl_3 .

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En primer lugar, el espectro de absorción UV-Visible del derivado **20** empleando diclorometano como disolvente y en una concentración de $1.6 \cdot 10^{-5}$ M (Figura III.7) muestra dos bandas, con máximos a 237 ($\epsilon = 67063 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 325 nm ($\epsilon = 19186 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Esta primera banda, centrada en torno a 237 nm, es similar a la observada para el arilo libre *o*-C₆BrF₄PPh₂ (234 nm) y para el compuesto NBu₄[Au(C₆F₅)₂] (236 nm) (Figura III.8), de modo que podría asociarse a transiciones internas localizadas en el arilo *o*-C₆F₄PPh₂ o a transiciones π - π^* ó Au- π^* en la unidad Au(C₆F₅). Por su parte, la banda localizada a 325 nm no aparece en los espectros de los dos compuestos mencionados, de manera que podría atribuirse a transiciones de transferencia de carga entre el centro de oro y el derivado fosfina, o bien a interacciones entre los centros de oro, lo que estaría de acuerdo con el carácter menos energético de estas interacciones frente a las transiciones π - π^* de los arilos, si bien la anchura de la banda debida al arilo-fosfina (**17**) no nos permite hacer una asignación concluyente.

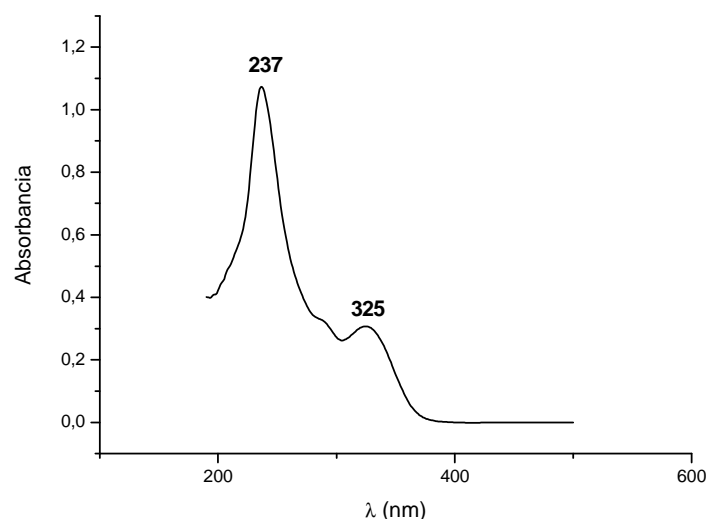


Figura III.7. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **20** en diclorometano.

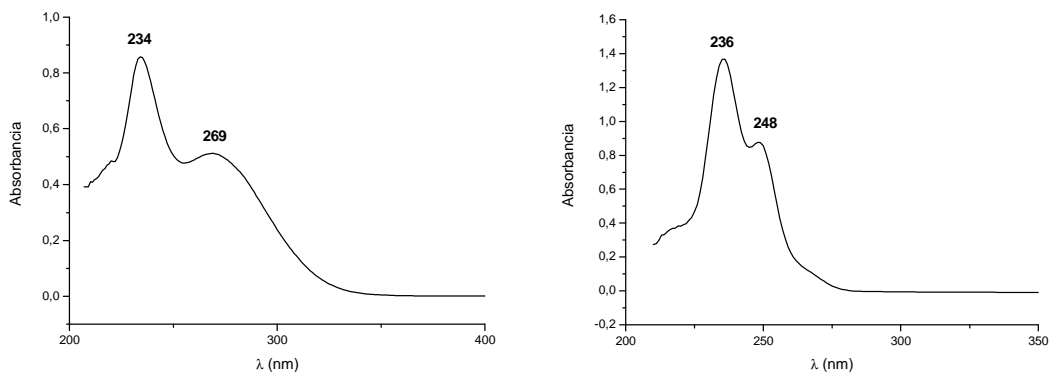


Figura III.8. Espectros de absorción UV-Vis de *o*-C₆BrF₄PPh₂ (**17**) (izda) y NBu₄[Au(C₆F₅)₂] (dcha) en diclorometano.

El compuesto **20** es luminiscente en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Así, al irradiarlo con luz UV a temperatura ambiente, se observa una única banda a 580 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), que no aparece en los precursores NBu₄[Au(*o*-C₆F₄PPh₂)₂] (**18**) y [Au(C₆F₅)(tbt)], por lo que la asignamos a la existencia de interacciones entre los centros de oro (I) en el compuesto (Figura III.9). Sin embargo, al descender la temperatura a 77 K, el carácter luminiscente de este derivado es apenas perceptible.

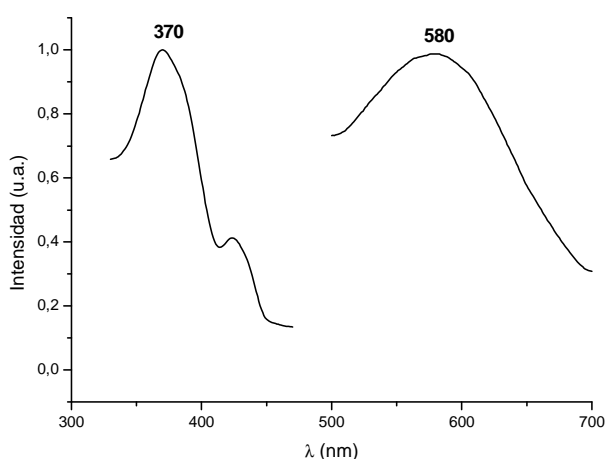


Figura III.9. Espectros de excitación y emisión del compuesto **20** en estado sólido a temperatura ambiente.

La medida de tiempos de vida del derivado **20** en estado sólido a temperatura ambiente muestra los valores [$\tau_1 = 2.57 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 0.37 \mu\text{s}$, ($R^2 = 1.10$)]. Teniendo en cuenta estos resultados, en el rango de los microsegundos, así como el amplio desplazamiento de Stokes observado en la Figura III.9 (9786 cm^{-1}), consideramos que el origen de la emisión del derivado **20** es una transición entre los centros de oro(I) de carácter fosforescente, es decir, prohibida por el espín ($T_1 \rightarrow S_0$). Esta asignación está de acuerdo con las realizadas previamente para compuestos polinucleares de oro con ligandos fosfina que muestran propiedades luminiscentes, ya que la zona energética en la que aparecen es similar y los tiempos de vida son del orden de microsegundos.¹⁵

A continuación, medimos las propiedades ópticas del compuesto **20** en disolución de diclorometano. A temperatura ambiente, este derivado no muestra luminiscencia, probablemente debido a la ruptura de las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en esas condiciones. Sin embargo, en disolución cristalizada a 77 K, el espectro de emisión presenta un máximo a 426 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) (Figura III.10), que atribuimos, nuevamente, a la presencia de interacciones metálicas en el complejo.

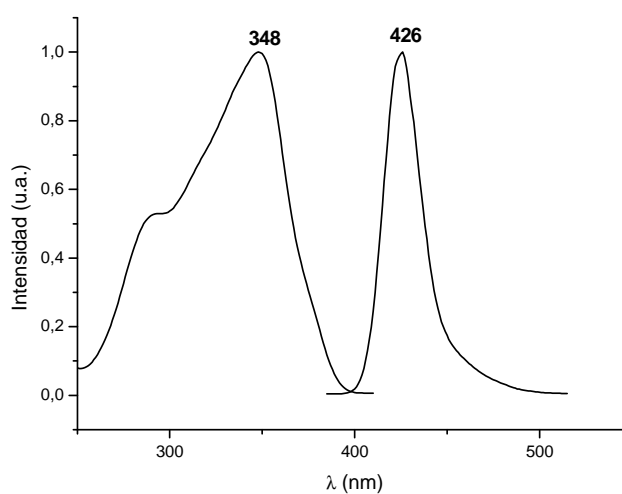


Figura III.10. Espectros de excitación y emisión del compuestos **20** en diclorometano a 77 K.

Finalmente, atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización del derivado **20**, así como a las conclusiones extraídas del estudio de sus propiedades ópticas, que confirman la presencia de interacciones intramoleculares entre los centros de oro(I), proponemos para el compuesto **20** la disposición estructural que se recoge en la Figura III.11.

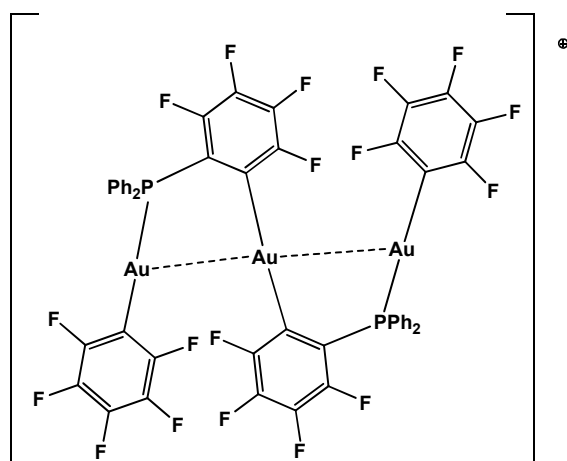
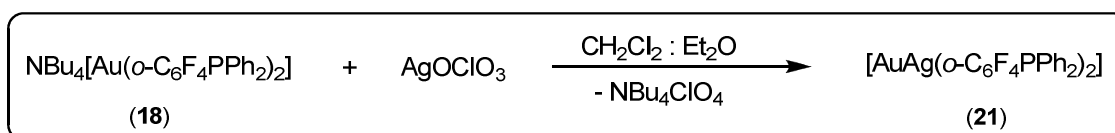


Figura III.11. Disposición estructural propuesta para el derivado **21**.

3.2.2. Reactividad de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) frente a AgOCIO_3 y AgCF_3CO_2 .

A continuación, analizamos el comportamiento del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) frente a sales ácidas de plata(I). En primer lugar, estudiamos su reactividad frente a AgOCIO_3 en proporción molar 1:1 en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) (Ecuación III.5). Como producto de reacción aislamos un sólido amarillo, cuyos datos analíticos y espectroscópicos concuerdan con una estequiometría $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**21**).



Ecuación III.5

Este compuesto es soluble en disolventes coordinantes tales como tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo, parcialmente soluble en diclorometano o dietiléter e insoluble en hexano. El análisis de su espectro de infrarrojo revela las absorciones asociadas al arilo enlazado a oro(I) a 1608 (d), 1571 (d), 1017 (m) y 843 cm^{-1} (d). A su vez, en condiciones de espectrometría de masas MALDI-TOF(-), empleando DCTB como matriz, se observa las señales correspondientes al fragmento $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]^+$ a $m/z = 864$ (80%).

El espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 muestra un multiplete correspondiente a los grupos fenilo en torno a 7.37 ppm. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del derivado **21** muestra un singlete a 41.6 ppm, lo que supone un cambio muy marcado frente al desplazamiento observado para el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (0.40 ppm). Esta observación implica que el entorno del átomo de fósforo se ve fuertemente modificado por la presencia de centros de plata(I), con los que forma enlaces P-Ag.

Por último, el espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 muestra las señales correspondientes a los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes a -111.4 (m, 2F, F₁), -123.8 (m, 2F, F₄), -148.8 (m, 2F, F₂) y -157.2 ppm (m, 2F, F₃), con un patrón similar al observado en la Figura III.1, si bien aparecen ligeramente desplazadas frente a las descritas para el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (-114.0, -123.4, -155.8 y -161.8 ppm).

Finalmente, si bien no se consiguieron cristales adecuados para determinar la estructura del derivado **21** por difracción de Rayos X, de modo que no podemos establecer afirmaciones inequívocas acerca de su disposición estructural, los datos analíticos y espectroscópicos confirman una estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_4]$, así como la ausencia de ligandos coordinados a los centros de plata(I). Este hecho, junto con las observaciones derivadas del análisis de los espectros de RMN, que revelan la existencia de enlaces entre los átomos de fósforo y los centros de plata(I), sugiere que la estructura del compuesto consistirá en unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_4]$ en las que los centros de plata se encuentran unidos a los átomos de fósforo de los arilos cercanos. Además, teniendo en cuenta que, en el caso de especies tetranucleares, los espectros de emisión muestran bandas en zonas poco energéticas, siempre y cuando se produzcan interacciones entre las mismas a través de los centros de oro,¹⁶ y ya que nuestro derivado presenta una coloración amarilla, pensamos que su estructura consistirá en una cadena polimérica de unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_4]$, formada a través de interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y con presencia de enlaces P-Ag, tal como se observa en la Figura III.12.

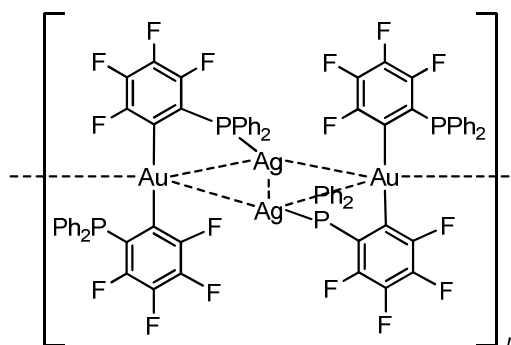


Figura III.12. Disposición estructural propuesta para el derivado **21**.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

A continuación, en la Figura III.13, podemos observar el espectro de absorción UV-Visible del derivado **21** en una disolución saturada en diclorometano, debido a que este compuesto es parcialmente soluble en el mismo. El espectro muestra dos máximos a 236 y 281 nm, de forma similar al espectro recogido para su precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**), (Figura III.13, dcha), si bien la segunda banda aparece desplazada hacia menores energías, probablemente como consecuencia de la influencia de los átomos de plata en los estados electrónicos de las unidades $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]^-$.

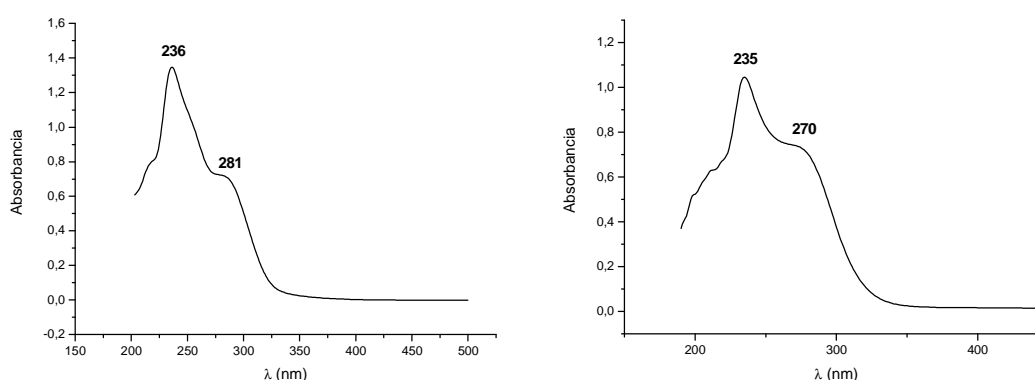


Figura III.13. Espectros de absorción UV-Vis del complejo **21** (izda) y del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (dcha) en diclorometano.

El derivado **21** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura III.14). Así, su espectro de emisión a temperatura ambiente muestra un máximo centrado a 532 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), que apenas se desplaza al descender la temperatura a 77 K ($\lambda_{\text{em}} = 541$ nm). Esta emisión no se aprecia en los precursores de oro y plata ($\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) y AgOClO_3) por lo que, como ya hiciéramos en capítulos previos, atribuimos la luminiscencia de este derivado a las interacciones entre estos metales, de modo que la emisión estará probablemente originada en los orbitales centrados en las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 .

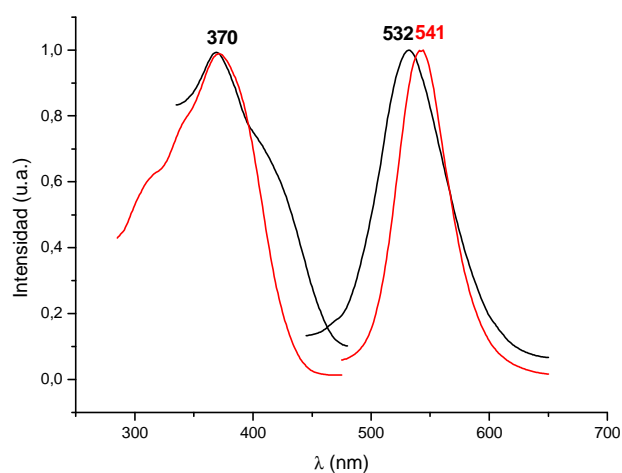


Figura III.14. Espectros de excitación y emisión del compuestos **21** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

La medida de tiempos de vida del derivado **21** en estado sólido a temperatura ambiente muestra los valores [$\tau_1 = 0.15 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 1.03 \mu\text{s}$, ($R^2 = 1.23$)] lo que, junto con el desplazamiento de Stokes (8230 cm^{-1}), parece estar de acuerdo con transiciones fosforescentes.

A continuación, medimos las propiedades ópticas de este compuesto en disolución de diclorometano (Figura III.15). El espectro de emisión a temperatura ambiente muestra un máximo a 530 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), con un hombro a 595 nm que se recoge de forma independiente para un valor de $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm. La existencia de estos dos estados emisivos podría ser consecuencia de la presencia de distintos oligómeros de unidades tetranucleares en disolución.

Esta propuesta también parece razonable para justificar el espectro de **21** en disolución de diclorometano a 77 K, ya que el perfil de emisión muestra un máximo a 456 nm, con hombros en torno a 400 y 505 nm.

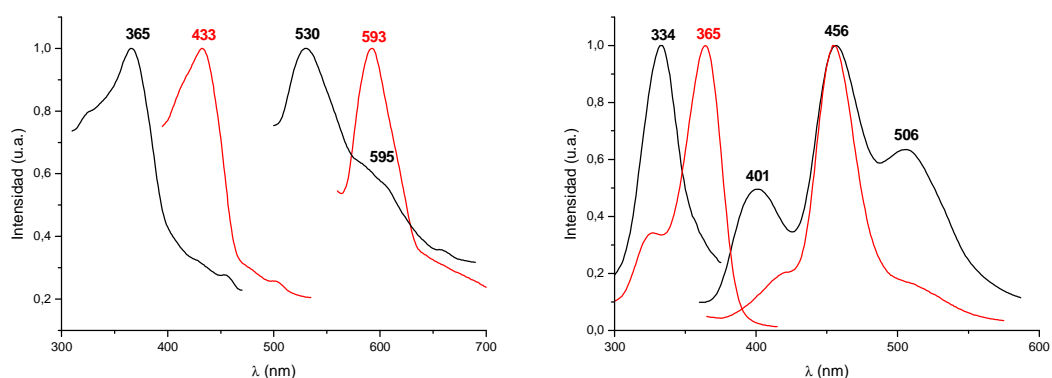
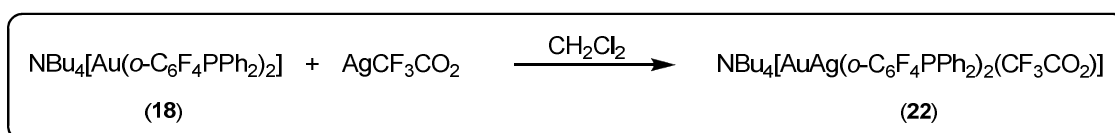


Figura III.15. Espectros de excitación y emisión del compuesto **21** en diclorometano a temperatura ambiente (izda) y a 77 K (dcha).

A continuación, abordamos el estudio de la reactividad del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) frente a AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1 en diclorometano, obteniendo como producto de reacción un sólido amarillo, cuyo análisis elemental concuerda con el calculado teóricamente para la estequiometría propuesta en la Ecuación III.6.



Ecuación III.6

En su espectro de infrarrojo podemos observar, entre otras, las absorciones que se asignan tentativamente al arilo a 1606 (m), 1570 (m), 1066 (m) y 836 cm^{-1} (f), así como las bandas asociadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1665 (mf) y 1183 cm^{-1} (a). Además, pone de manifiesto la presencia del catión NBu_4^+ con una señal ancha correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ a 884 cm^{-1} , lo que también se confirma en el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 , que muestra señales a 3.23 (m, 2H, CH_2), 1.61 (m, 2H, CH_2), 1.41 (m, 2H, CH_2) y 0.98 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.93$ Hz, 3H, CH_3), correspondientes a las resonancias de los protones del catión en este disolvente. A su vez, también se observa un multiplete correspondiente a los grupos fenilo en torno a 7.47 ppm.

En el espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de este derivado se aprecia un singlete a -74.2 ppm, debido a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a -111.3 (F_1), -123.9 (F_4), -148.8 (F_2) y -156.7 ppm (F_3), que aparecen como multipletes. Estos desplazamientos difieren significativamente de los descritos para el compuesto de partida $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) en CDCl_3 .

Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del derivado **22** recoge un singlete a 41.6 ppm, desplazamiento significativamente diferente al observado para el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (0.40 ppm), lo que implica la coordinación de los átomos de fósforo a los centros de plata(I) en disolución.

La medida de conductividad molar del derivado **22** en acetona da valores típicos de electrolitos uni-univalentes ($129 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

Por último, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{NBu}_4]^+$ a $m/z = 242$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ a $m/z = 1083$ (80%).

Finalmente, atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización de este derivado, proponemos como disposición estructural más probable la recogida en la Figura III.16, en la que se establecen interacciones entre los centros de oro de las subunidades $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]^-$ y los átomos de plata procedentes de AgCF_3CO_2 , así como enlaces P-Ag, tal como revela su estudio por RMN. Los centros de plata(I), previsiblemente, completarán su esfera de coordinación con ligandos trifluoroacetato, cuyo carácter mono- o bi-dentado no podemos predecir al no conseguir cristales adecuados para determinar su estructura cristalina por difracción de Rayos X.

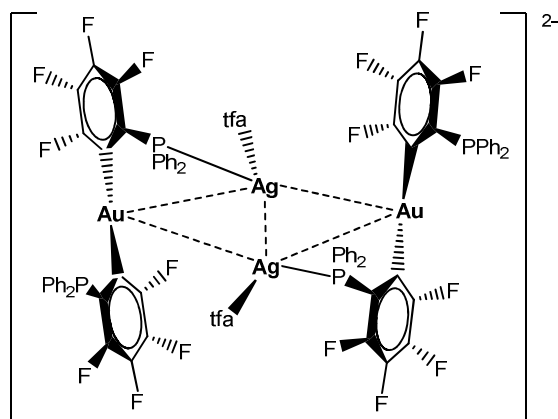


Figura III.16. Disposición estructural propuesta para el derivado **22** (tfa = trifluoroacetato).

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

El espectro de absorción UV-Visible del compuesto **22**, empleando diclorometano como disolvente y en una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M, aparece reflejado en la Figura III.17. Éste muestra dos bandas, con máximos a 237 ($\epsilon = 78023 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 283 nm ($\epsilon = 35531 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), de forma similar a los resultados previamente comentados para su precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (Figura III.13, dcha), si bien la segunda banda aparece desplazada hacia menores energías, ya que, tal como ocurría en el complejo **21**, la presencia de los átomos de plata influye en los estados electrónicos de las unidades $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$.

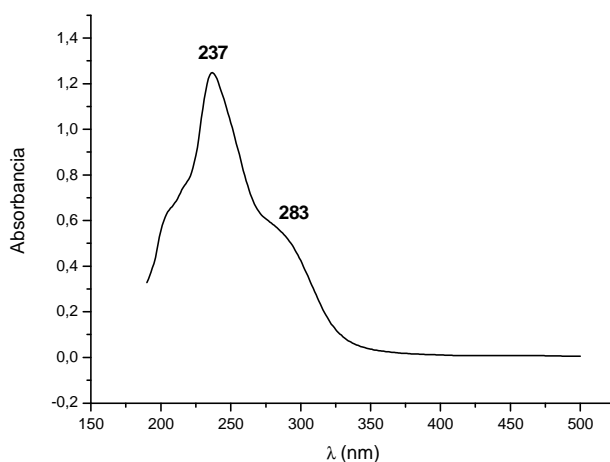


Figura III.17. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **22** en diclorometano.

También el derivado **22** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura III.18). Así, su espectro de emisión a temperatura ambiente presenta un máximo a 464 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), que permanece prácticamente invariable al descender la temperatura a 77 K. Esta emisión, que no se aprecia en los precursores de oro y plata ($\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) y AgCF_3CO_2), podría estar relacionada con la existencia de interacciones intermetálicas en el complejo.

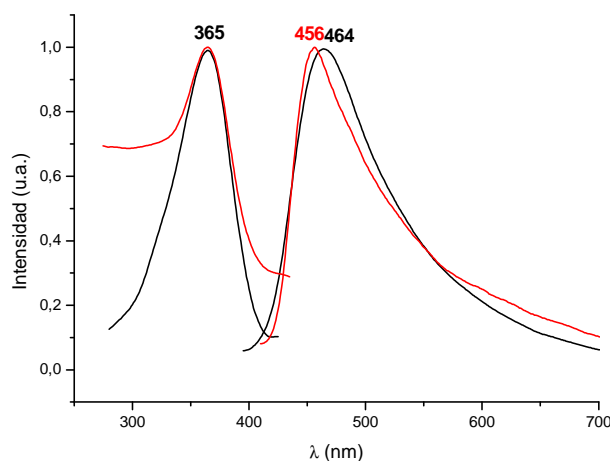


Figura III.18. Espectros de excitación y emisión del compuesto **22** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

La medida de tiempos de vida del derivado **22** en estado sólido a temperatura ambiente se ajusta a un decaimiento bi-exponencial con valores [$\tau_1 = 36$ ns, $\tau_2 = 229$ ns, ($R^2 = 1.19$)], que indicarían procesos probablemente fluorescentes. No obstante, el acoplamiento spín-órbita promovido por la presencia del centro de oro no nos permite hacer una asignación concluyente, a pesar de los valores cortos de tiempo de vida y desplazamiento de Stokes moderados (5845 cm^{-1}).

A continuación, estudiamos las propiedades ópticas de este compuesto en disolución de diclorometano a temperatura ambiente y a 77 K (Figura III.19). A temperatura ambiente, el espectro de emisión muestra un máximo a 585 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), así como un hombro a 530 nm. Este comportamiento podría ser atribuido a dos estados emisivos relacionados con la existencia de diferentes interacciones intermetálicas en el complejo o bien a la presencia de oligómeros de distinta nuclearidad.

En disolución de diclorometano a 77 K, el espectro de emisión muestra una banda a 458 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), valor muy próximo al obtenido en estado sólido, lo que indicaría orígenes similares para ambos.

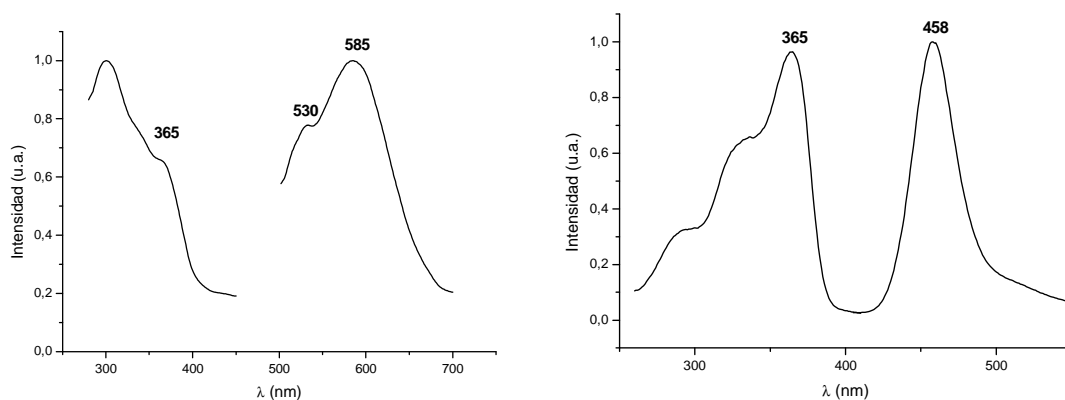
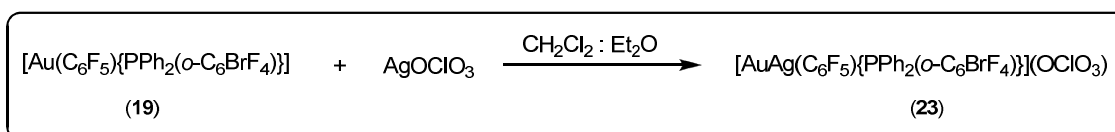


Figura III.19. Espectros de excitación y emisión del compuesto **22** en diclorometano a temperatura ambiente (izda) y a 77 K (dcha).

3.2.3. Reactividad de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) frente a AgOClO_3 y AgCF_3CO_2 .

En primer lugar, estudiamos la reactividad del precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) frente a AgOClO_3 en proporción molar 1:1 en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) (Ecuación III.7). Como producto de reacción aislamos un sólido amarillo cuyos datos analíticos y espectroscópicos concuerdan con una estequiometría $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}](\text{OClO}_3)$ (**23**).



Ecuación III.7

Este derivado es soluble en disolventes coordinantes tales como tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo, parcialmente soluble en diclorometano o dietiléter e insoluble en hexano.

El análisis de su espectro de infrarrojo revela, entre otras, las bandas asociadas a los arilos C_6F_5 y $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, que aparecen en zonas similares, en torno a 1614 (m), 1527 (d), 951 (m) y 789 cm^{-1} (m). Además, la presencia de perclorato se confirma con la aparición de una banda muy ancha, desde 1200 a 1000 cm^{-1} , acompañada de otra absorción a 626 cm^{-1} (m), ligeramente desdoblada y característica de la vibración de flexión asimétrica $\delta(\text{O-Cl-O})$, lo que parece indicar que el anión perclorato forma parte de la molécula actuando como ligando.¹⁷

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **23** en CDCl_3 muestra los multipletes correspondientes a los grupos fenilo en torno a 7.7-7.5 ppm. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del derivado **23** recoge un singlete a 42.3 ppm, valor idéntico al obtenido para su precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**).

De forma similar a lo observado para $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) (Figura III.4), el espectro de RMN de ^{19}F muestra siete señales, correspondientes a los siete tipos de átomos de flúor inequivalentes. Así, el arilo C_6F_5 da lugar a tres señales de integración relativa 2:1:2 a -115.7 (m, 2F, F_o), -158.0 (t, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.8$ Hz, 1F, F_p) y -162.3 ppm (m, 2F, F_m). Por su parte, la subunidad $\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}$ da lugar a cuatro señales a -123.3 (m, 1F, F_1), -124.5 (m, 1F, F_4), -145.7 (m, 1F, F_2) y -152.1 ppm (m, 1F, F_3).

Los resultados obtenidos en la caracterización de este compuesto nos permiten proponer para **23** una disposición estructural consistente en unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OCIO}_3)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$ en las que los aniones perclorato podrían estabilizar los centros de plata(I). Además, la apariencia coloreada de este compuesto indica que, probablemente, la estructura consistirá en una cadena polimérica de unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OCIO}_3)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$, formada a través de interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (Figura III.20), similar a la propuesta para **21**.

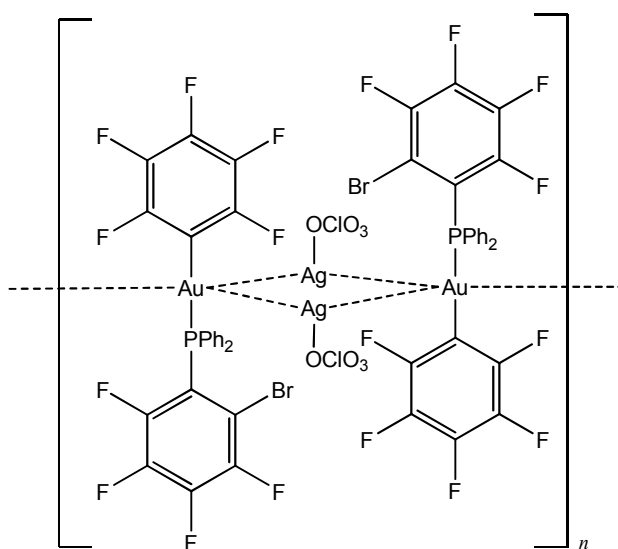


Figura III.20. Disposición estructural propuesta para el derivado **23**.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En la Figura III.21 podemos observar el espectro de absorción UV-Visible del derivado **23** empleando diclorometano como disolvente y en una concentración que permita su solubilidad total, debido a que este compuesto es parcialmente soluble en el mismo. El espectro muestra una banda de absorción centrada en 235 nm y ligeramente ensanchada, de modo que, por similitud con los espectros obtenidos para sus precursores (Figura III.8), podemos proponer el mismo origen, es decir, transiciones internas en el arilo *o*-C₆F₄PPh₂ o transiciones π - π^* ó Au- π^* en la unidad Au(C₆F₅).

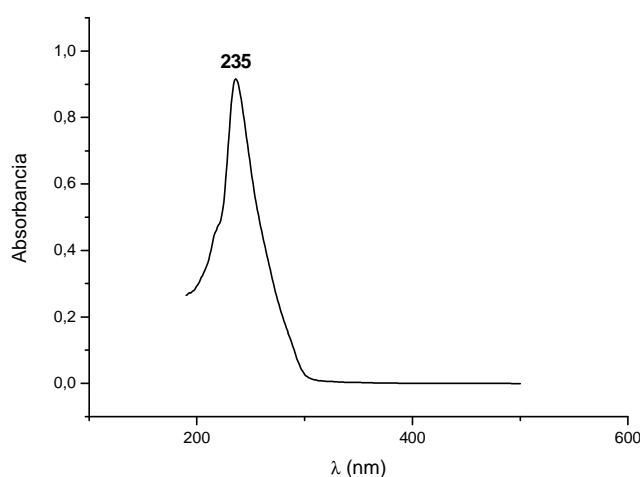


Figura III.21. Espectros de absorción UV-Vis del complejo **23** en diclorometano.

El compuesto **23** es luminiscente en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura III.22). Así, al irradiarlo con luz UV a temperatura ambiente, emite a 534 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm). Esta emisión, que no aparece en los precursores en esas condiciones, estará probablemente asociada a las interacciones intermetálicas presentes en el compuesto.

Al descender la temperatura a 77 K, el máximo se desplaza a 524 nm. Este desplazamiento hacia el azul, que no es común en complejos polímeros construidos a través de interacciones intermetálicas, se ha encontrado en otras ocasiones y ha sido

atribuido a un fenómeno denominado rigidocromismo luminiscente, cuya explicación hoy en día sigue sin estar clara en estado sólido.^{18,19}

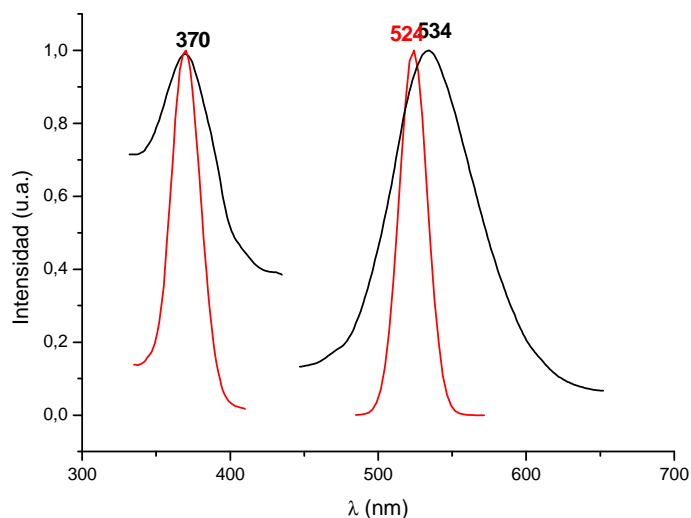


Figura III.22. Espectros de excitación y emisión del compuesto **23** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

La medida de tiempos de vida del derivado **23** en estado sólido a temperatura ambiente muestra los valores [$\tau_1 = 0.15 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 0.88 \mu\text{s}$, ($R^2 = 1.01$)]. Estos tiempos de vida, en el rango de los microsegundos, son indicativos de procesos fosforescentes, lo que está de acuerdo con el amplio desplazamiento de Stokes observado en la Figura III.22 (8300 cm^{-1}).

Finalmente, medimos las propiedades ópticas del compuesto **23** en disolución de diclorometano. A temperatura ambiente, este derivado no muestra carácter luminiscente, lo que normalmente se asociaría a la ruptura de las interacciones intermetálicas responsables de la emisión en estado sólido en esas condiciones, si bien podría deberse a procesos de desactivación no radiativa por choque con moléculas de disolvente.

No obstante, el espectro de emisión a 77 K recoge un máximo a 442 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 298$ nm) (Figura III.23), al que se le atribuye el mismo origen que en estado sólido.

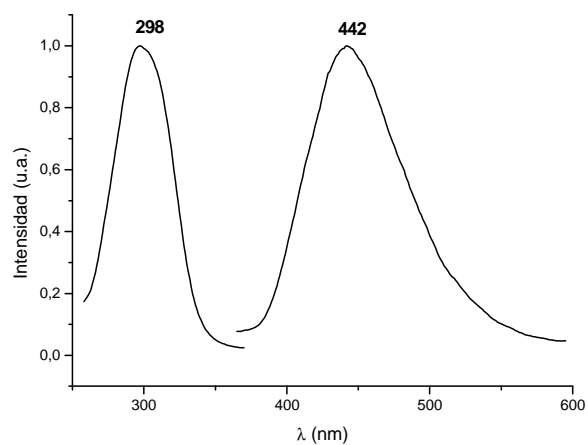
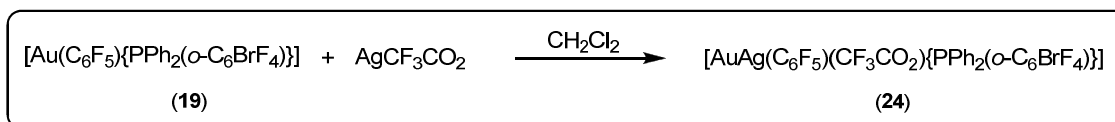


Figura III.23. Espectros de excitación y emisión del compuesto **23** en diclorometano a 77 K.

A continuación, abordamos el estudio de la reactividad del precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) frente a AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1 en diclorometano, obteniendo como producto de reacción un sólido blanco, cuyos análisis elementales concuerdan con los calculados teóricamente para la estequiometría propuesta (Ecuación III.8).



Ecuación III.8

Su espectro de infrarrojo revela, entre otras, las absorciones asociadas a los arilos C_6F_5 y $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, que aparecen a 1502 (f), 1049 (m), 959 (f) y 791 cm^{-1} (f), así como las bandas asociadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando trifluoroacetato a 1645 (mf) y 1194 cm^{-1} (a).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **24** en CDCl_3 muestra multipletes correspondientes a los grupos fenilo en torno a $7.7\text{-}7.5$ ppm. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ recoge un singlete a 42.3 ppm, desplazamiento idéntico al observado para el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**).

El espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de este derivado muestra un singlete a -73.7 ppm, asociado a la presencia del ligando trifluoroacetato, así como las resonancias de los siete tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el compuesto a -115.5 (m, 2F, F_o), -123.3 (m, 1F, F_1), -124.5 (m, 1F, F_4), -145.6 (m, 1F, F_2), -152.0 (m, 1F, F_3), -157.6 (t, 1F, F_p , $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.9$ Hz) y -162.2 ppm (m, 2F, F_m).

A continuación, mediante lenta difusión de hexano en una disolución de **24** en acetona, obtuvimos monocristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos, resolución y refinamiento de esta estructura (Figura III.24) se recogen en la tabla D23 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D24 (ver Experimental).

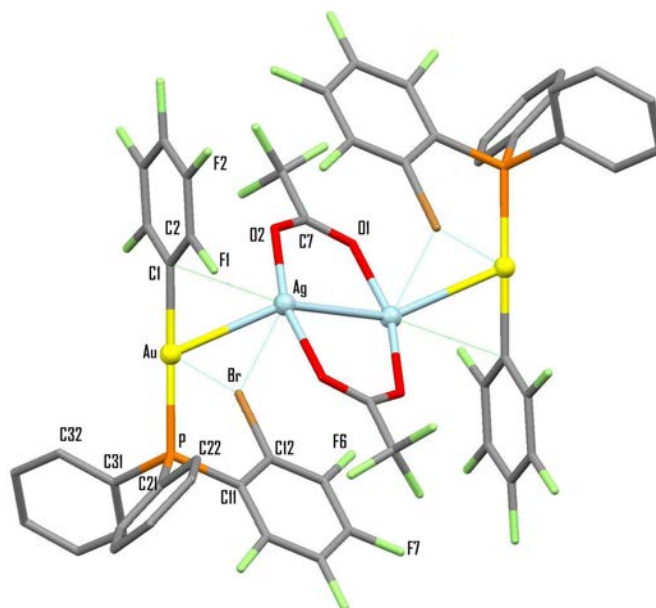


Figura III.24. Estructura del compuesto **24**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

La unidad asimétrica está constituida por una unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ enlazada a una unidad AgCF_3CO_2 a través de un contacto $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ de $2.8275(6)$ Å, valor ligeramente inferior a la mayoría de los descritos para otras especies que contienen la unidad $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ y centros de oro(I) conectados entre sí, como $[\text{AuAgR}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{tht})]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$), $[\text{AuAg}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{tht})]_n$,²⁰ $[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{RCO}_2)_4(\text{tht})_x]_n$ ($x = 1, \text{R} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3$; $x = 3, \text{R} = \text{CF}_2\text{CF}_3$; $\text{mes} = \text{mesitol}, 2,4,6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_2$), $\{[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{tht})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$,²¹ $(\text{NBu}_4)_2[\text{AuAg}_4(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_5]$ ²² o $[\text{AuAg}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]_n$,²³ en los

que la distancia Au-Ag oscila entre 2.8135(5) y 3.1347(7) Å y presenta un valor promedio de 2.9054 Å.

La expansión de la estructura cristalina (Figura III.24) muestra una molécula neutra discreta $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$, carente de interacciones entre centros de oro(I), que recoge una unidad dímera $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, habitual en casi todas las estructuras que contienen plata(I) y trifluoroacetato,²⁰⁻²⁴ con los aniones CF_3CO_2^- actuando como ligandos bidentados puente. Dentro de esta unidad dímera, los centros de plata(I) mantienen una interacción $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 2.8630(11) Å, además de encontrarse enlazados a un átomo de oxígeno de una molécula de trifluoroacetato con distancias de enlace Ag-O de 2.188(5) y 2.198(6) Å.

Como es habitual en los centros de oro(I), éstos presentan un entorno prácticamente lineal (C-Au-P 177.3(2)°), por coordinación al C_{ipso} del arilo C_6F_5 con una distancia de enlace Au-C de 2.064(6) Å y al átomo de fósforo del ligando $\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}$ con una distancia Au-P de 2.2857(16) Å. Estas distancias son ligeramente superiores a las encontradas para el precursor **19** $\{d(\text{Au-C}) = 2.046(4)$ Å, $d(\text{Au-P}) = 2.2766(12)$ Å $\}$, ya que se alargan como consecuencia de la coordinación de los centros de oro(I) a los átomos de plata.

Finalmente, cabe señalar la disposición antiparalela que adoptan las subunidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ en la estructura, lo que promueve la existencia de interacciones intramoleculares de los átomos de bromo(I) con los centros de oro(I) y plata(I), con distancias inferiores a la suma de sus radios de Van der Waals [$\{d_{\text{Au-Br}} = 3.4394(8)$ Å $< (r_{\text{Au}} + r_{\text{Br}} = 3.51)$ Å $\}$ $\{d_{\text{Ag-Br}} = 3.4346(10)$ Å $< (r_{\text{Ag}} + r_{\text{Br}} = 3.57)$ Å $\}$], de modo que el bromo se coloca en un vértice de un triángulo equilátero constituido por átomos de oro, plata y bromo.

Además, los centros de plata(I) mantienen una interacción corta con un átomo de carbono *ipso* del ligando C_6F_5 , con una distancia Ag-C de 2.8240(61) Å, valor superior a los encontrados en los derivados de Au/Ag citados anteriormente, que presentaban distancias comprendidas en el rango 2.362(6)-2.648(6) Å.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

El espectro de absorción UV-Visible del derivado **24** se muestra en la Figura III.25. Éste se ha realizado en diclorometano en una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M. En él se observa una sólo banda de absorción centrada en 237 nm y ligeramente ensanchada, que nuevamente asignamos, por su similitud con los espectros obtenidos para los arilos libres o - $C_6BrF_4PPh_2$ y $C_6F_5^-$, a transiciones internas en los mismos.

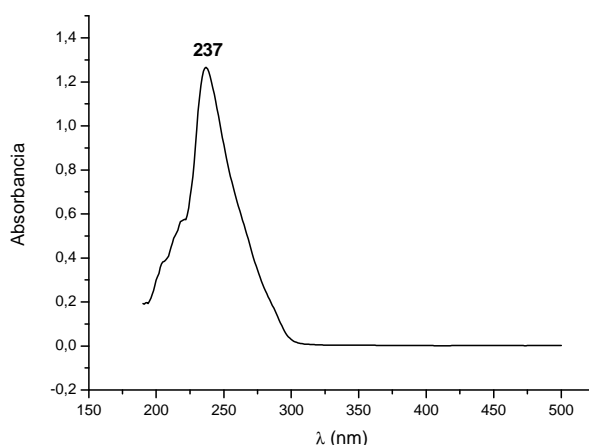


Figura III.25. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **24** en diclorometano.

El derivado **24** muestra una luminiscencia apenas perceptible en estado sólido a temperatura ambiente. Sin embargo, al descender la temperatura a 77 K, el espectro de emisión muestra un máximo a 530 nm ($\lambda_{exc} = 370$ nm) (Figura III.26). Ya que los precursores no muestran luminiscencia a energías similares, pensamos que ésta es

debida a un estado emisor formado como consecuencia de la presencia de interacciones Au...Ag.

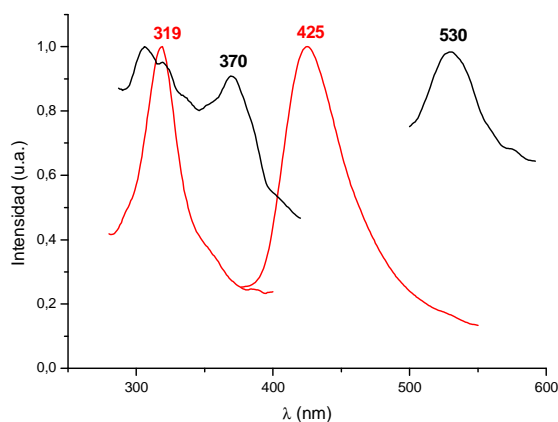


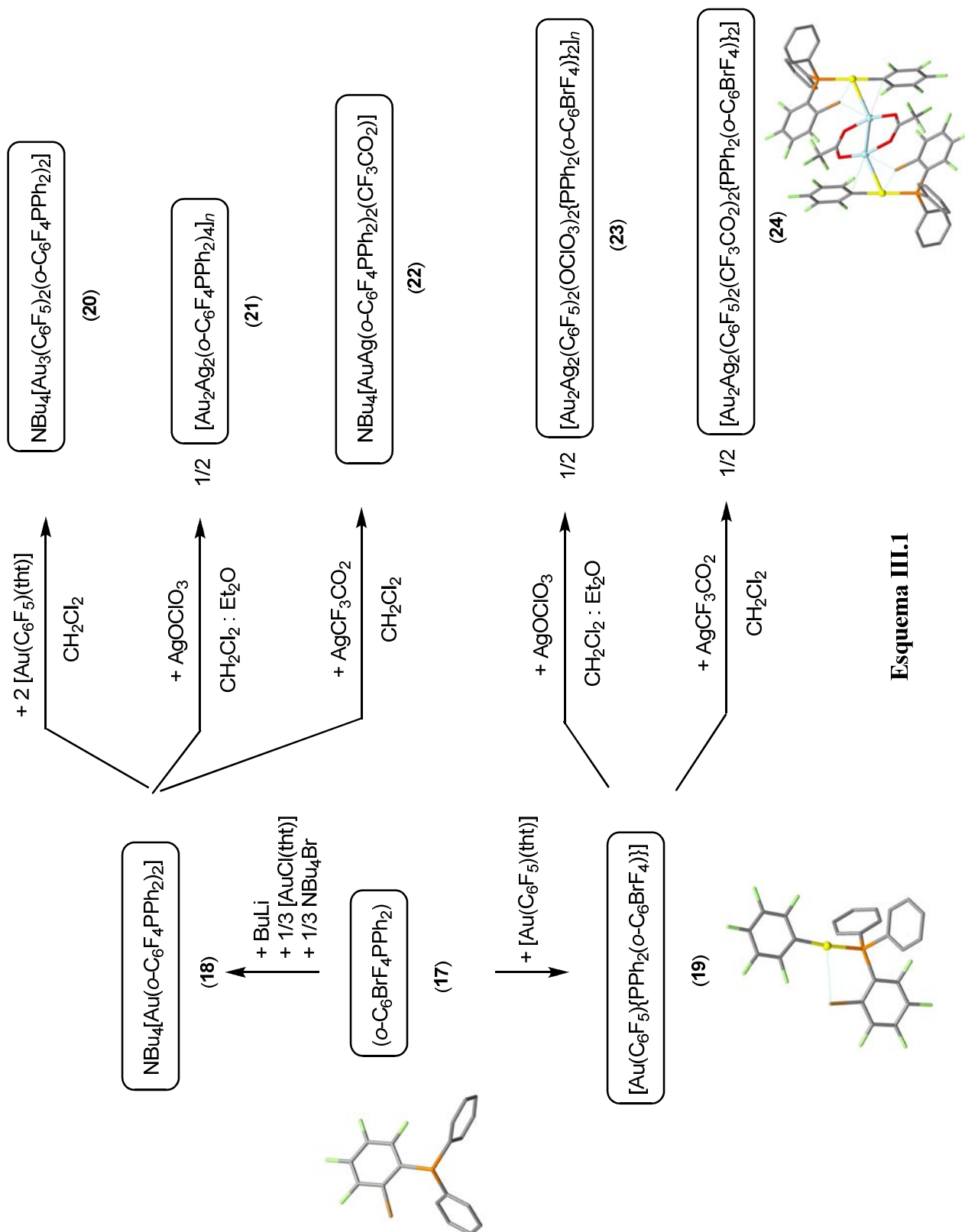
Figura III.26. Espectros de excitación y emisión del compuesto **24** a 77 K en estado sólido (negro) o en diclorometano (rojo).

Además, medimos los tiempos de vida del compuesto **24** a 77 K, que revelan un decaimiento bi-exponencial con valores [$\tau_1 = 0.18 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 1.08 \mu\text{s}$, ($R^2 = 1.08$)], lo que indicaría que se trata de transiciones de carácter fosforescente.

Por otra parte, el estudio de las propiedades ópticas de este compuesto en disolución de diclorometano revela que no es luminiscente a temperatura ambiente, lo que podría deberse a la ruptura de las interacciones metálicas en disolución o a procesos de desactivación derivados de la presencia de moléculas de disolvente. No obstante, a 77 K, el compuesto **24** emite a 425 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$).

A la vista de estos resultados, podemos atribuir como origen de las emisiones observadas a baja temperatura la presencia de interacciones intermetálicas en el compuesto **24**.

Finalmente, en el Esquema III.1, se recogen, a modo de resumen, los productos descritos en este capítulo.



Esquema III.1

3.3. Bibliografía

- [1] Mohr, F.; Privér, S. H.; Bhargava, S. K.; Bennett, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1851.
- [2] Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Griffiths, K. D.; Robertson, G. B.; Wickramasinghe, W. A.; Willis, A. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 258.
- [3] Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Hockless, D. C. R.; Welling, L. L.; Willis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10469.
- [4] Bennett, M. A.; Berry, D. E.; Bhargava, S. K.; Ditzel, E. J.; Robertson, G. B.; Willis, A. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1613.
- [5] Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Messelhauser, J.; Privér, S. H.; Welling, L. L.; Willis, A. C. *Dalton Trans.* **2007**, 3158.
- [6] Chakravarty, A. R.; Cotton, F. A.; Tocher, D. A.; Tocher, J. H. *Organometallics* **1985**, *4*, 8.
- [7] Cotton, F. A.; Dunbar, K. R.; Verbruggen, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5498.
- [8] Lahuerta, P.; Estevan, F. en *Metal Clusters en Chemistry*, ed. Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, vol. II, p. 678.
- [9] Cotton, F. A.; Lahuerta, P.; Sanau, M.; Schwotzer, W.; Solana, I. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3526.
- [10] Clot, E.; Besora, M.; Maseras, F.; Mégret, C.; Eisenstein, O.; Oelckers, B.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **2003**, 490.
- [11] Usón, R.; Forniés, J. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 219.
- [12] Eller, P. G.; Meek, D. W. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 631.

- [13] Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Mirzadeh, N.; Privér, S. H.; Wagler, J.; Willis, A. C. *Dalton Trans.* **2009**, 7537.
- [14] Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, 7, 463.
- [15] Fu, W.-F.; Chan, K.-C.; Miskowski, V. M.; Che, C.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2783.
- [16] Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7287.
- [17] Nakamoto, K. en *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley 4th Ed, **1996**, p. 253.
- [18] Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J. C.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4623.
- [19] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2953.
- [20] Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2007**, 26, 5931.
- [21] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puelles, R. C. *Organometallics* **2006**, 25, 4307-4315.
- [22] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puelles, R. C.; Sáenz, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1162.
- [23] Fernández, E. J.; Hardacre, C.; Laguna, A.; Lagunas, M. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Sánchez-Forcada, E. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6222.

- [24] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Rodríguez, M. A.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 636.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4

REACTIVIDAD DE PERHALOBIFENILFOSFINOCOMPLEJOS DE ORO(I)
FRENTE A SALES DE PLATA(I).

Nuestro grupo de investigación ha descrito un elevado número de complejos heteronucleares formados a través de reacciones ácido-base de Lewis entre precursores básicos de oro(I) y sales ácidas metálicas cuya estabilidad se debe a una apreciable componente iónica como consecuencia de que los fragmentos metálicos presentan cargas opuestas.

Una estrategia más reciente para la síntesis de complejos heteronucleares se basa el empleo de precursores neutros, si bien, en este caso, las interacciones metal-metal se forman a través de fuerzas de Van der Waals de carácter más débil. Así, los compuestos neutros $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)(\text{tht})]$ (X = halógeno, tht = tetrahidrotiofeno) constituyen materiales de partida para la síntesis de complejos de oro(I) mediante reacciones de desplazamiento del ligando tht, débilmente coordinado, por otros ligandos neutros o aniónicos, dando lugar a la formación de derivados mononucleares $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)\text{L}]$ o $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)\text{X}']^-$ (L , X' = ligandos monodentados) o polinucleares $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)\}_n\text{L}]$ o $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)\}_n\text{X}']^-$ (L , X' = ligandos polidentados) que frecuentemente presentan interacciones aurofílicas.¹

Con la pretensión de profundizar en el estudio de derivados de oro(I) con nuevos grupos perhalofenilo, como los que provienen de la introducción en el arilo de un nuevo átomo o grupo dador, retomamos en el presente capítulo la línea de investigación iniciada en la década de los 80 por el Profesor A. Laguna con la síntesis de una serie de complejos de oro(I) que presentan el ligando 4,4'-octafluorobifenilo.²

Por otra parte, dentro de los ligandos normalmente usados en química de la coordinación, se encuentran las fosfinas, que constituyen, probablemente, el grupo de ligandos auxiliares más importante en química inorgánica y organometálica, especialmente en catálisis. De hecho, en la actualidad se conocen un gran número de complejos de metales de transición con ligandos fosfina de tipo mono-, bi-, tri- o polidentados, así como una enorme variedad de situaciones estructurales derivadas de la presencia de distintos sustituyentes enlazados a los átomos de fósforo.

Siguiendo esta línea, trabajamos en este capítulo con ligandos fósforo-dadores como ligandos auxiliares, dada su capacidad para estabilizar bajos estados de oxidación de los centros metálicos y para modificar las propiedades electrónicas y estéricas de sus derivados, lo que tendrá, seguramente, efectos importantes en la estructura de los derivados obtenidos.

Además, el empleo de ligandos fosfina polidentados constituye una estrategia habitual en la síntesis de complejos heteronucleares que presentan interacciones metal-metal, en los que los ligandos polidentados actúan como puentes entre los centros metálicos. De estos, quizá los ligandos más accesibles y comúnmente usados son los bidentados, por ejemplo, *dppm* (bis(difenilfosfino)metano) o *dppe* (bis(difenilfosfino)etano).

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados, abordamos en este capítulo la síntesis de compuestos neutros de oro(I) que presentan ligandos de tipo perhalobifenilo y fosfina y evaluamos su reactividad frente a sales de plata(I).

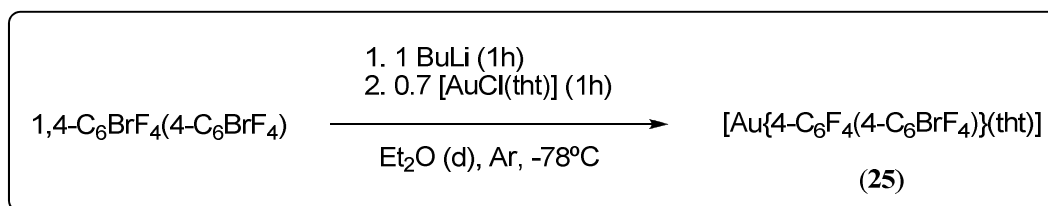
Así, en primer lugar, estudiamos la síntesis del precursor básico de oro(I) $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tbt})]$ (**46**) y su reactividad frente a monofosfinas, como trifenilfosfina y difenil-2-piridilfosfina, o difosfinas, como bis(difenilfosfino)metano,

bis(difenilfosfino)etano, etc. Este método de desplazamiento del ligando lábil tbt por ligandos fósforo-dadores ha sido extensamente empleado con una gran variedad de fosfinas terciarias y también, más recientemente, para la síntesis de complejos pentafluorofenilo conteniendo fosfinas primarias o secundarias, como difenilfosfina,^{3,4} fenilfosfina⁵ o 1,2-difosfinobenceno.⁶

Finalmente, analizamos el comportamiento de estas especies frente a sales metálicas de plata(I), como perclorato de plata o trifluoroacetato de plata, con el objetivo de preparar derivados heteronucleares a partir de complejos de oro con distintas propiedades dadoras. De esta forma, podremos estudiar la influencia que la longitud y la flexibilidad de la cadena alquílica o arílica de las difosfinas ejercen en la estructura y propiedades de los derivados obtenidos, así como la distinta nuclearidad obtenida en función del precursor de plata utilizado.

4.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (**25**).

El compuesto $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (**25**) se obtiene mediante la reacción de litación del ligando $1,4\text{-C}_6\text{BrF}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ con LiBu^n en dietiléter a baja temperatura y posterior adición de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, tal como se indica en la Ecuación IV.1. Tras la evaporación parcial del disolvente y posterior precipitación con hexano, el compuesto **25** se aísla como un sólido blanco con un 90% de rendimiento. Este producto es inestable a temperatura ambiente, por lo que ha de conservarse a baja temperatura. Presenta buena solubilidad en disolventes comunes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter, siendo insoluble en hexano.



Ecuación IV.1

En su espectro de infrarrojo se observan, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ enlazado a oro(I) a 1630 (mf, a), 1602 (m), 1564 (m), 1097 (m) y 859 (mf) cm^{-1} , así como las correspondientes al ligando tetrahidrotiofeno a 1269 (m) y 1253 (f) cm^{-1} .

La presencia de tht se confirma también en su espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 , el cual muestra dos multipletes a 3.45 y 2.22 ppm, con intensidades relativas 1:1, correspondientes a sus hidrógenos metilénicos.

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F del complejo **25** en CDCl_3 (Figura IV.1) muestra las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$, cuya asignación se ha realizado atendiendo a la

bibliografía,⁷ a -116.5 (m, 2F, F₂), -133.2 (m, 2F, F₃), -137.0 (m, 2F, F₄) y -140.1 ppm (m, 2F, F₅), y que identificamos como dos sistemas independientes de primer orden AA'XX'.

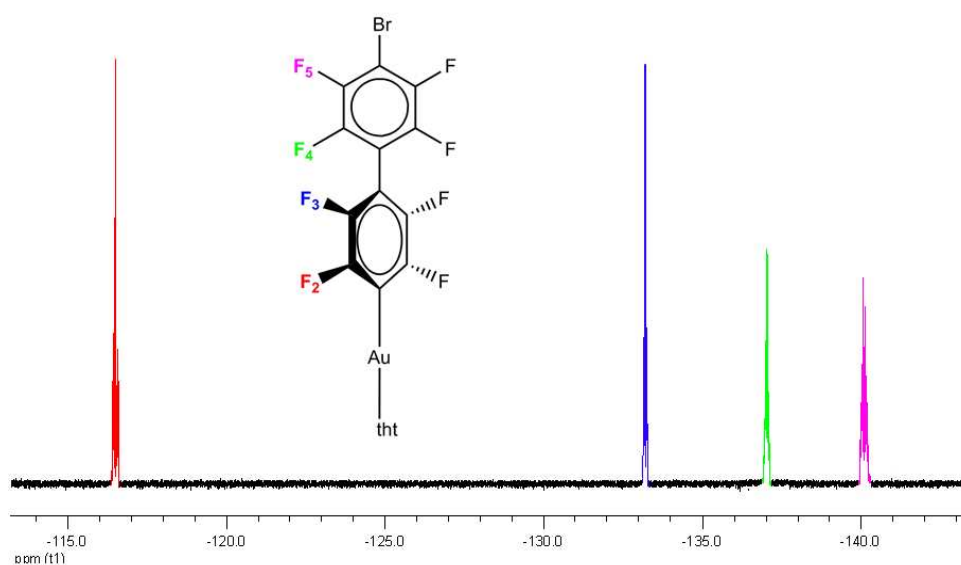


Figura IV.1. Espectro de RMN de ¹⁹F de [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(tht)] (**25**) en CDCl₃.

Por otra parte, los análisis elementales realizados para el compuesto **25** coinciden con los esperados para la estequiometría propuesta. Además, su espectro de masas MALDI-TOF(-), usando ditranol como matriz, muestra a $m/z = 948$ (100%) el pico procedente de la asociación [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}₂]⁻, si bien no se observa el pico correspondiente al ion molecular.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

Estudiamos las propiedades ópticas del compuesto **25** registrando, en primer lugar, el espectro de absorción UV-Visible en diclorometano con una concentración de $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Como se puede observar en la Figura IV.2, el compuesto presenta una absorción muy intensa en torno a 259 nm ($\epsilon = 33256 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), con un aspecto similar aunque desplazada respecto a la obtenida para el grupo bifenilo libre (248 nm), lo que indicaría que podría estar relacionada con transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ localizadas en el anillo $\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}^-$ influidas por la presencia de un centro de oro(I).

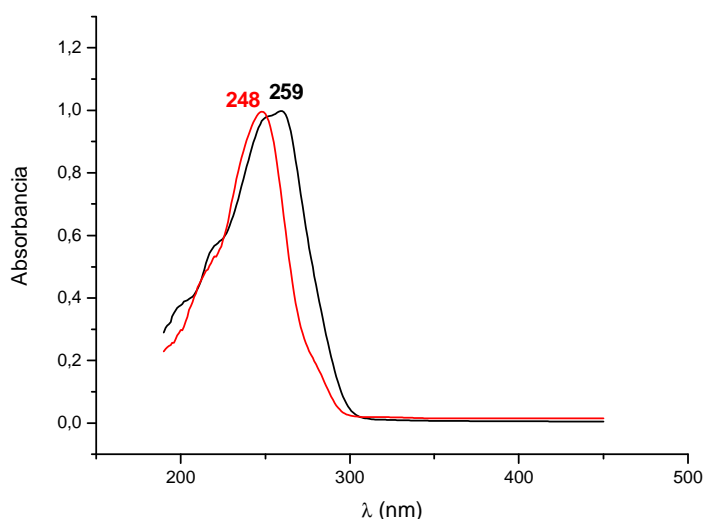


Figura IV.2. Espectros de absorción UV-Vis del complejo **25** en diclorometano con una concentración de $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (negro) y del precursor $1,4\text{-C}_6\text{BrF}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ (rojo).

Por otra parte, este compuesto es luminiscente en estado sólido. Así, a temperatura ambiente, presenta un máximo de emisión a 460 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$), que se desplaza a 485 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$) a 77 K (Figura IV.3), y que se debe, probablemente, a una transferencia de carga entre el centro de oro(I) y el átomo de azufre del ligando tetrahidrotiofeno. Es bastante habitual que compuestos de oro(I) unidos a ligandos azufre-dadores muestren emisiones en las que ambos átomos estén involucrados. Así,

estas transiciones luminiscentes provienen de bandas de transferencia de carga de orbitales llenos del azufre a orbitales vacíos del centro de oro.^{8,9} No obstante, la presencia de orbitales π^* accesibles en el ligando azufre-dador nos impide hacer una asignación concluyente.

Por otra parte, el desplazamiento que sufre el máximo de emisión al descender la temperatura se asocia a una compresión de la estructura como consecuencia del acortamiento de la distancia del enlace implicado en el proceso.

La medida de tiempo de vida del derivado **25** en estado sólido a temperatura ambiente, realizada con la técnica Single Photon Counting, muestra los valores [$\tau_1 = 88$ ns, $\tau_2 = 264$ ns, ($R^2 = 1.32$)], que indicarían un proceso probablemente fluorescente. No obstante, el acoplamiento spín-órbita promovido por la presencia del centro de oro no nos permite hacer una asignación concluyente, a pesar de los valores obtenidos de tiempo de vida y desplazamiento de Stokes (3577 cm^{-1}).

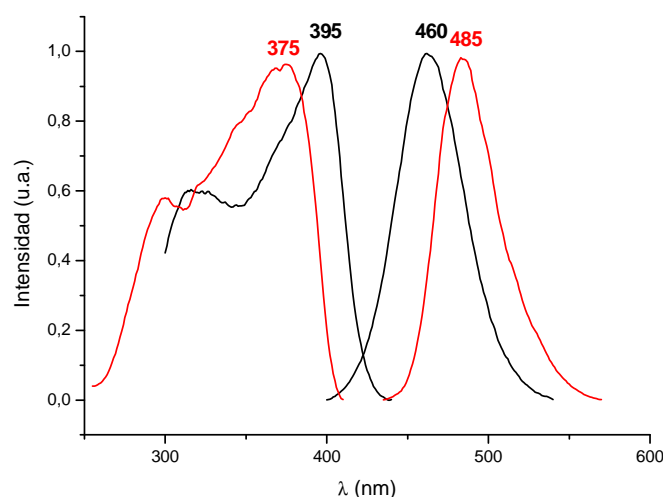


Figura IV.3. Espectros de excitación y emisión del compuesto **25** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

A continuación, estudiamos las propiedades ópticas de este precursor en disolución de diclorometano, observando que, a temperatura ambiente, el compuesto no es luminiscente, probablemente debido a un proceso de desactivación por choques con moléculas de disolvente. A 77 K, el espectro de emisión en disolución muestra un máximo a 510 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm) (Figura IV.4), valor muy cercano al obtenido en estado sólido a dicha temperatura y al que, por tanto, atribuimos el mismo origen.

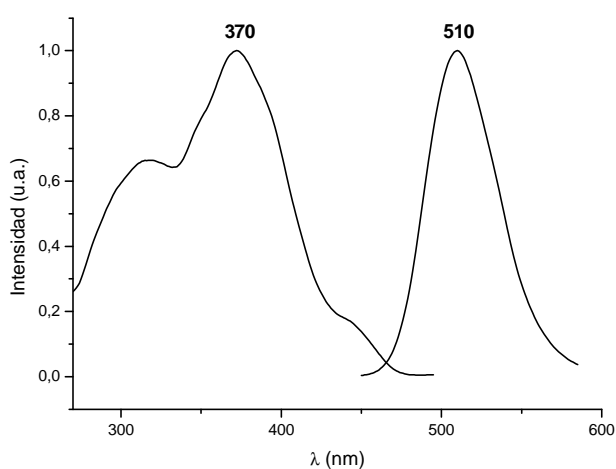


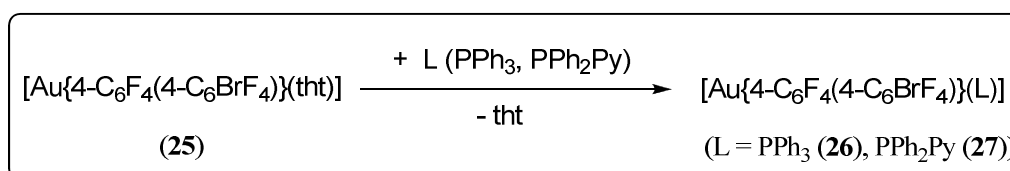
Figura IV.4. Espectros de excitación y emisión del compuesto **25** en diclorometano a 77 K.

4.2. Preparación de derivados con monofosfinas. Reactividad frente a sales de plata(I).

4.2.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (26), PPh_2Py (27)).

A continuación, estudiamos la reactividad que presenta el compuesto de partida $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (25) frente a distintas monofosfinas, como trifenilfosfina o difenil-2-piridilfosfina, lo que nos permitirá evaluar la influencia que el anillo piridínico de la fosfina ejerce en la estructura de los derivados obtenidos, así como en la posterior reactividad de los mismos frente a sales de plata.

La reacción entre el compuesto $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (25) y las monofosfinas trifenilfosfina (PPh_3) o difenil-2-piridilfosfina (PPh_2Py) en proporción molar 1:1 transcurre con el desplazamiento del ligando lábil tht por el ligando fósforo-dador y conduce a la obtención de los compuestos $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (26), PPh_2Py (27)), tal como se indica en la Ecuación IV.2.



Ecuación IV.2

Los compuestos 26 y 27 se aíslan como sólidos blancos, estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter e insolubles en hexano.

Sus espectros de infrarrojo muestran, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ enlazado a oro(I) a 1632-1629 (d), 1597-1595 (d), 1573-1566 (d), 1101 (f) y 857 cm^{-1} (m), así como las correspondientes a los ligandos fosfina en el intervalo 537- 426 cm^{-1} (d) (Tabla IV.1).

Compuesto	IR (cm ⁻¹)	
	v(Au{4-C ₆ F ₄ (4-C ₆ BrF ₄))	v(fosfina)
26	1629, 1595, 1566, 1101, 857	536, 502, 444, 436
27	1632, 1597, 1573, 1101, 857	537, 512, 441, 426

Tabla IV.1. Datos de IR de los complejos **26** y **27**.

Los espectros de RMN de ¹⁹F de estos derivados en CDCl₃ muestran las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄) a -116.4 (m, 2F, F₂); -133.2 (**26**) ó -133.3 (**27**) (m, 2F, F₃); -137.0 (m, 2F, F₄); y -140.0 (**26**) ó -140.1 ppm (**27**) (m, 2F, F₅), desplazamientos prácticamente idénticos en ambos derivados y que apenas difieren de los descritos para el compuesto de partida (**25**) (Figura IV.1).

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de estos compuestos en CDCl₃ muestran un singlete a 41.5 (**26**) y 40.9 ppm (**27**) (Tabla IV.2). El desplazamiento a mayores frecuencias de estas señales en comparación con las descritas para las correspondientes fosfinas libres [-5.4 ppm (PPh₃), -3.9 ppm (PPh₂Py)] confirma la formación del enlace Au-P en ambos compuestos.

Compuesto	¹⁹ F RMN δ(ppm)				³¹ P{ ¹ H} RMN δ(ppm) Au(I)-P
	(m, 4F, F ₂)	(m, 4F, F ₃)	(m, 4F, F ₄)	(m, 4F, F ₅)	
26	-116,4	-133,3	-137,0	-140,1	41.5 (s)
27	-116,4	-133,2	-137,0	-140,0	40.9 (s)

Tabla IV.2. Datos de RMN de ¹⁹F y ³¹P{¹H} en CDCl₃ de los complejos **26** y **27**.

Por otra parte, los análisis elementales realizados para los compuestos **26** y **27** coinciden con los calculados teóricamente para las estequiometrías propuestas. Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para estos complejos, usando ditranol como matriz. En el caso del compuesto **26**, el espectro MALDI-TOF(+) muestra los picos correspondientes a los fragmentos [Au(PPh₃)]⁺ a m/z = 459 (10%) y

$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ a $m/z = 721$ (85%), mientras que en el espectro MALDI-TOF(-) se observan los picos correspondientes a las asociaciones $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ a $m/z = 949$ (85%) y $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ a $m/z = 1327$ (100%). En el caso del compuesto **27**, el espectro MALDI-TOF(+) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Py})_2]^+$ a $m/z = 723$ (100%) y $[\text{MH}]^+$ a $m/z = 838$ (50%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) recoge el pico correspondiente a la asociación $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ a $m/z = 949$ (60%).

Por último, la obtención de monocristales adecuados, mediante difusión lenta de hexano en una disolución de los complejos **26** ó **27** en diclorometano, permitió la resolución de sus estructuras cristalinas por difracción de Rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de estas estructuras se recogen en las tablas D25 y D27 y las principales distancias y ángulos de enlace de las mismas en las tablas D26 y D28 (ver Experimental).

Ambas estructuras muestran moléculas neutras discretas $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**26**), PPh_2Py (**27**)) (Figuras IV.5 y IV.6), sin que en ninguna de ellas se observe la presencia de interacciones aurofílicas, puesto que la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$ mínima es de 7.184 Å en **26** y 6.113 Å en **27**. El átomo de oro se encuentra unido, por un lado, al ligando 4- $\text{C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ mediante un enlace Au-C de 2.056(4) Å en **26** y 2.063(8) Å en **27** y, por otro, a la fosfina mediante un enlace Au-P de 2.2833(11) Å en **26** y 2.2772(19) Å en **27**, distancias semejantes a las de otros arilfosfinoderivados de oro(I) que contienen trifenilfosfina como ligando, como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ (Au-C = 2.045(6) Å, Au-P = 2.296(2) Å),¹ $[\text{Au}\{o\text{-C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\}(\text{PPh}_3)]$ (Au-C = 2.050(3) Å, Au-P = 2.286(1) Å) o $[\text{Au}\{p\text{-C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\}(\text{PPh}_3)]$ (Au-C = 2.070(2) Å, Au-P = 2.292(1) Å).¹⁰ Como es habitual en

los complejos de oro(I), el centro de oro presenta un entorno prácticamente lineal en **27**, con un ángulo C-Au-P de 174.41(17)°. Sin embargo, la desviación de la linealidad en torno al centro de oro es más acusada en el compuesto **26**, que presenta un ángulo C-Au-P de 169.08(13)°, aún cuando la distancia Au...Au más cercana es de 7.183 Å. Por último, cabe señalar la disposición de los anillos fenílicos del ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄), que forman un ángulo diedral de 55.58(14)° en **26** y 54.06(24)° en **27**, valores que apenas difieren del ángulo publicado para el ligando libre 1,4-C₆BrF₄(4-C₆BrF₄), que es de 60.2(1)°. ¹¹

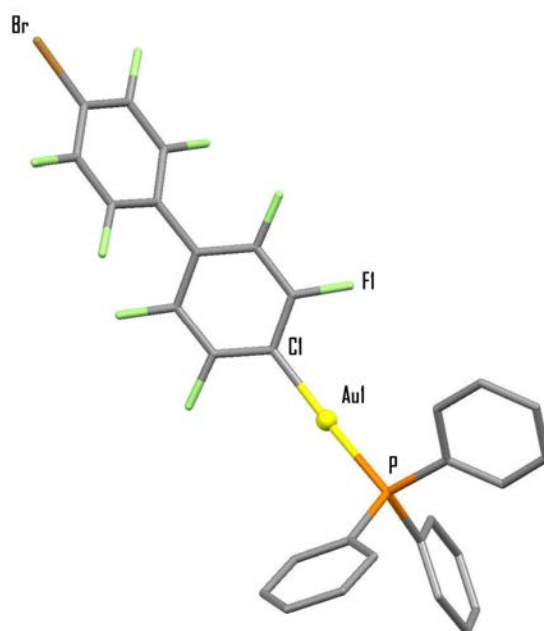


Figura IV.5. Unidad asimétrica del compuesto **26**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

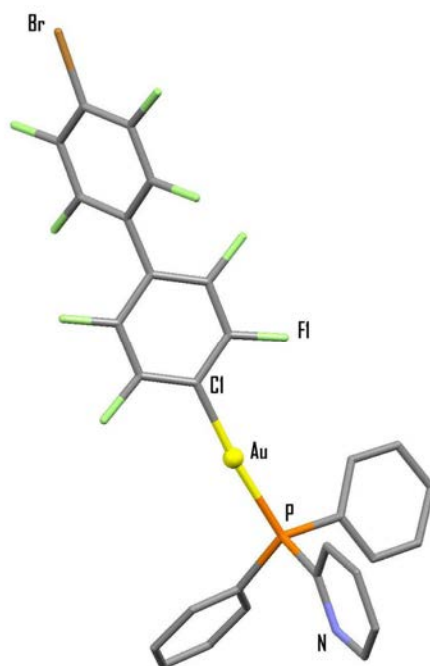


Figura IV.6. Unidad asimétrica del compuesto **27**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

o *Estudio de las propiedades ópticas*

Se han recogido los espectros de absorción UV-Vis para ambos derivados empleando diclorometano como disolvente y con concentraciones de $2 \cdot 10^{-5}$ M. En ambos casos, tal y como se muestra en la Figura IV.7, se observan absorciones a 247 nm ($\epsilon = 53550 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**26**), $36540 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**27**)) y 264 nm ($\epsilon = 37705 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**26**), $30747 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**27**)). La similitud apreciada al comparar la primera banda con la obtenida para el grupo bifenilo libre permite asociar esta absorción a transiciones electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ localizadas en el anillo $\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}^-$. Por otra parte, la aparición de una segunda banda en torno a 264 nm podría estar relacionada con transiciones electrónicas dentro de los ligandos fosfina, de hecho, los ligandos libres muestran absorciones en dicha zona energética.

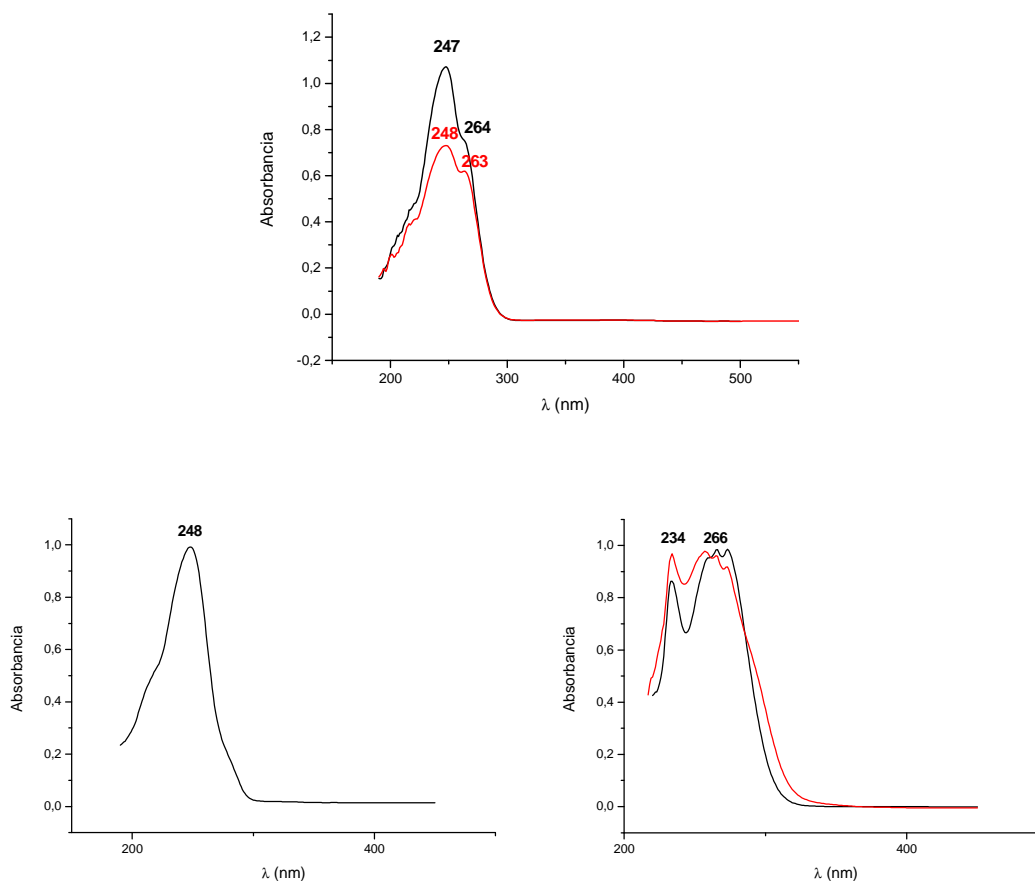


Figura IV.7. *Arriba:* espectros de absorción UV-Vis de los complejos **26** (negro) y **27** (rojo) en diclorometano con una concentración de $2 \cdot 10^{-5}$ M. *Abajo:* espectros de absorción UV-Vis del grupo 1,4-C₆BrF₄(4-C₆BrF₄) (*izda*) y de las fosfinas libres PPh₃ (negro) y PPh₂Py (rojo) en diclorometano (*dcha*).

A diferencia de lo que ocurría para el compuesto **25** en estado sólido, a temperatura ambiente, los compuestos **26** y **27** no muestran luminiscencia. Sin embargo, al descender la temperatura a 77 K, los espectros de emisión muestran para ambos complejos máximos localizados aproximadamente a 415 y 440 nm, con un hombro en torno a 470 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm) (Figura IV.8). Analizando ambos perfiles, observamos diferencias entre los máximos de emisión de 1369 y 1451 cm^{-1} , valores que pueden estar asociados a vibraciones de esqueleto en anillos aromáticos, lo que nos permite relacionar estas emisiones con transiciones electrónicas π - π^* localizadas en las fosfinas o en el anillo perfluorado.

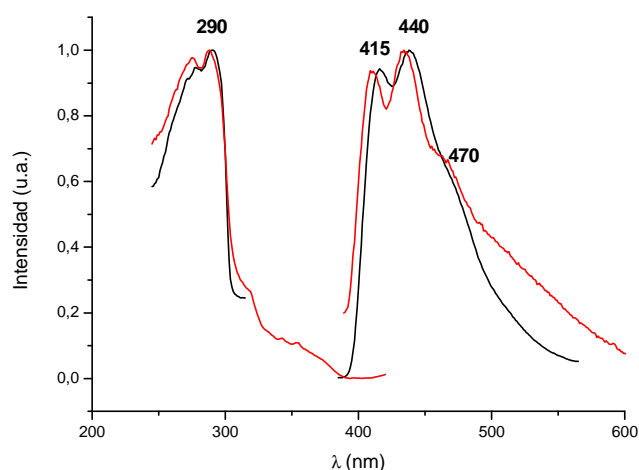


Figura IV.8. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **26** (negro) y **27** (rojo) en estado sólido a 77 K.

Por otro lado, también estudiamos las propiedades ópticas de estos derivados en disolución de diclorometano. A temperatura ambiente, los compuestos **26** y **27** no son luminiscentes, si bien a 77 K sus espectros muestran, nuevamente, un perfil vibracional similar al observado en estado sólido y que asociamos a transiciones internas π - π^* en el ligando fosfina o bifenilo (Figura IV.9).

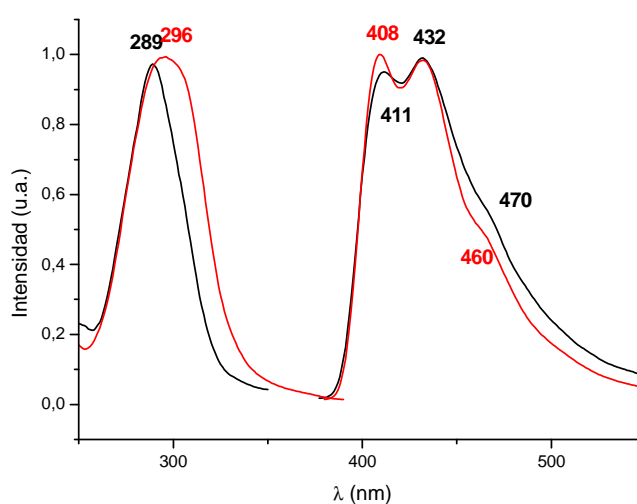
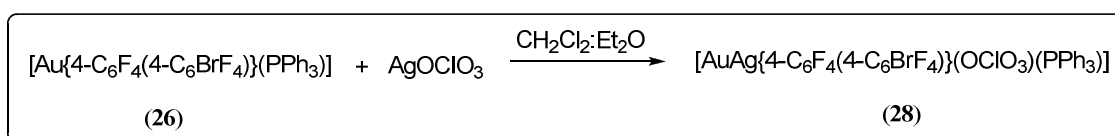


Figura IV.9. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **26** (negro) y **27** (rojo) en diclorometano a 77 K

4.2.2. Reactividad de [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(L)] (L = PPh₃ (26), PPh₂Py (27)) frente a AgOCIO₃.

Una vez sintetizados los fosfino derivados descritos en el apartado anterior, analizamos la reactividad de los mismos frente a sales de Ag(I). Con esta finalidad, la estrategia sintética empleada en el desarrollo de este apartado se basa en reacciones ácido-base entre los precursores metálicos adecuados. Así, llevaremos a cabo el estudio de la reactividad de [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(L)] (L = PPh₃ (26), PPh₂Py (27)) frente a AgOCIO₃.

En primer lugar, la reacción entre [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(PPh₃)] (26) y AgOCIO₃ en proporción molar 1:1, en una mezcla 2:1 de diclorometano:dietiléter, conduce a la obtención de un sólido naranja, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos datos analíticos y espectroscópicos concuerdan con una estequiometría [AuAg{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(OCIO₃)(PPh₃)] (Ecuación IV.3).



Ecuación IV.3

Este derivado presenta buena solubilidad en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter, siendo insoluble en hexano.

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄) enlazado a oro(I) a 1631 (m), 1598 (m), 1566 (d) y 856 cm⁻¹ (m) y las correspondientes al ligando trifenilfosfina a 533-434 cm⁻¹ (m). Además, la presencia de perclorato se confirma con la aparición de una banda muy ancha, desde 1200 a 1000 cm⁻¹, acompañada de otra absorción a 620 cm⁻¹ (m), ligeramente desdoblada y característica de la vibración de flexión asimétrica δ(O-Cl-O),

lo que parece indicar que los aniones perclorato se encuentran en la molécula actuando como ligandos, presumiblemente coordinados a plata.¹²

El espectro de RMN de ^{19}F del complejo **28** en CDCl_3 muestra las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ a -116.4 (m, 4F, F_2), -133.3 (m, 4F, F_3), -137.0 (m, 4F, F_4) y -140.1 ppm (m, 4F, F_5), es decir, en posiciones muy semejantes a las descritas para los complejos **25** y **26**.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **28** en CDCl_3 recoge una señal a 42.0 ppm, desplazamiento similar al observado en el compuesto **26** $\{41.5$ ppm (s) $\}$, poniendo de manifiesto que el entorno magnético de los centros de fósforo en ambos derivados es semejante, al menos en disolución. Este hecho sugiere que las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ no se mantienen en disolución.

Por otra parte, el análisis elemental realizado para el compuesto **28** está de acuerdo con el resultado esperado para la estequiometría propuesta. Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, observándose los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]^+$ a $m/z = 943$ (100%) en el espectro MALDI-TOF(+) y $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ a $m/z = 949$ (100%) y $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ a $m/z = 1340$ (10%) en el espectro MALDI-TOF(-).

Finalmente, los intentos de obtener cristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina del derivado **28** fueron infructuosos, por lo que su estructura en estado sólido no ha sido determinada hasta la fecha. Sin embargo, atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización del mismo, así como en las estructuras descritas para otros derivados de tipo AuAgR_2 ($\text{R} = \text{arilo}$),^{13, 14} podemos identificar la

naturaleza de este derivado como una especie de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$. Además, este derivado presenta la coloración rojiza característica de cadenas poliméricas, lo que nos lleva a plantearnos que, probablemente, se trate de un derivado con un alto número de unidades tetranucleares asociadas a través de interacciones aurofílicas intermoleculares (Figura IV.10).

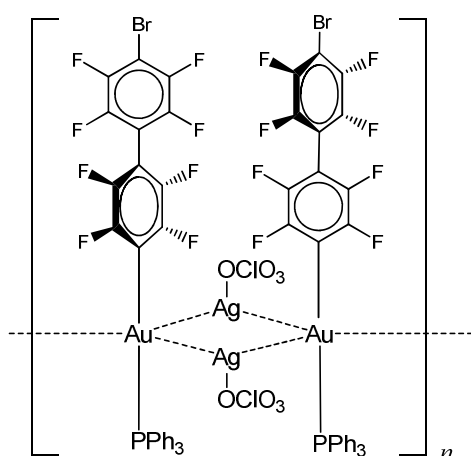


Figura IV.10. Disposición estructural propuesta para el derivado **28**.

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En primer lugar, se recoge el espectro de absorción UV-Visible del derivado **28** empleando diclorometano como disolvente y en una concentración que permita su solubilidad total, debido a que este compuesto es parcialmente soluble en el mismo. De este modo, en el espectro se aprecian dos bandas a 247 y 264 nm, idénticas a las descritas para su precursor $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**), lo que indica que dichas bandas se pueden asignar a los mismos orígenes, es decir, a transiciones internas del ligando perfluorado y de la trifenílfosfina (Figura IV.11).

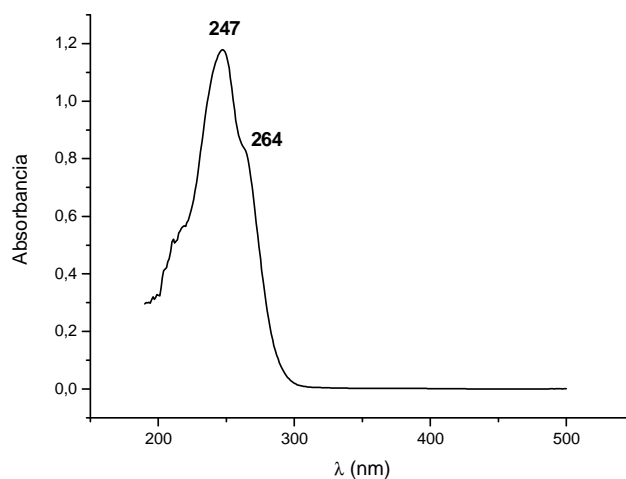


Figura IV.11. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **28** en diclorometano.

Así mismo, el compuesto **28** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.12). La banda recogida en el espectro de excitación muestra dos máximos, localizados a 370 y 475 nm, que conducen a un máximo de emisión a 585 nm a temperatura ambiente. Esta emisión no se observa en los precursores de oro y plata ($[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**) y AgOCIO_3) por lo que, previsiblemente, y como ya señalábamos en los capítulos previos, la luminiscencia del derivado **28** estará relacionada con la existencia de interacciones entre estos metales, de modo que la emisión estará probablemente originada en los orbitales centrados en las unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Al descender la temperatura a 77 K, esta emisión se desplaza a 625 ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), poniendo de manifiesto la compresión que experimenta la estructura al disminuir las distancias de enlace intermetálicas en estas condiciones. Además, a 77 K, se observa nuevamente una banda estructurada con máximos a 410 y 435 nm y hombro en torno a 470 nm, que se asigna a transiciones internas $\pi\text{-}\pi^*$ en el ligando bifenilo o en la fosfina.

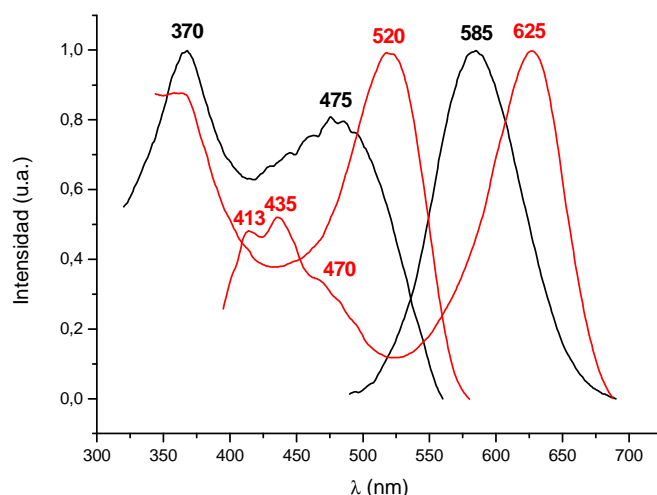


Figura IV.12. Espectros de excitación y emisión del compuesto **28** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Por otra parte, el estudio de tiempos de vida del derivado **28** en estado sólido a temperatura ambiente se ajusta a un decaimiento biexponencial con valores del rango de microsegundos $\{[\tau_1 = 0.24 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.29 \mu\text{s}, (R^2 = 1.11)]\}$. Este hecho, junto con los amplios desplazamientos de Stokes observados en la Figura IV.12 (9933 y 3959 cm^{-1}), parece indicar que se trata de una transición fosforescente, si bien, como en los casos anteriores, el acoplamiento spín-órbita no nos permite hacer una asignación concluyente.

A continuación, medimos las propiedades ópticas de este derivado en disolución de diclorometano (Figura IV.13). A temperatura ambiente, el espectro de emisión muestra un máximo a 515 nm, que se desplaza a 533 nm al descender la temperatura a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$). El hecho de que la emisión recogida para el compuesto **28** en diclorometano aparezca en zonas más energéticas que en estado sólido, podría indicar

que este derivado en disolución presenta oligómeros de menor nuclearidad que en estado sólido.

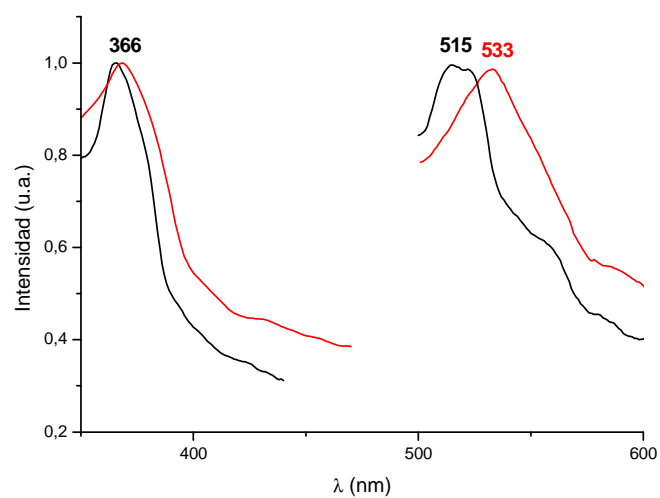
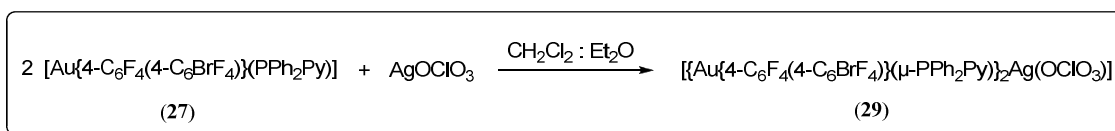


Figura IV.13. Espectros de excitación y emisión del compuesto **28** a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo) en diclorometano.

A continuación, estudiamos la reactividad del derivado $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) frente a AgOClO_3 ya que, si bien la presencia del grupo piridilo en el complejo **27** apenas modifica las propiedades ópticas y estructurales del mismo en comparación con el derivado con PPh_3 (**26**), que contiene trifenilfosfina, sí puede variar significativamente su reactividad frente a sales de plata dada la facilidad de coordinación de los ligandos N-dadores a los centros de plata.

Así, cuando se ensaya la reacción de este derivado de oro $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) frente a AgOClO_3 en proporción molar 1:1 ó 2:1, en una mezcla de diclorometano:dietiléter, se obtiene como producto de reacción el compuesto trinuclear $[\{\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})\}_2\text{Ag}(\text{OClO}_3)]$ (**29**), de coloración naranja (Ecuación IV.4).



Ecuación IV.4

El análisis elemental de este compuesto, que se aísla como un sólido rosa pálido, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, concuerda con el calculado teóricamente cuando la reacción se lleva a cabo en proporción molar 2:1. Presenta buena solubilidad en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter, siendo insoluble en hexano.

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del arilo enlazado a oro(I) a 1631 (d), 1582 (m), 1566 (d) y 856 cm^{-1} (m) y las correspondientes al ligando difenil-2-piridilfosfina en el intervalo 535-430 cm^{-1} . Además, la existencia de una banda muy ancha desde 1200 a 1000 cm^{-1} , acompañada de otra absorción a 623 cm^{-1} (m), confirma la presencia de iones perclorato covalentes en la molécula, de forma similar a lo observado en el complejo **28**.

El espectro de RMN de ^{19}F del complejo **29** en CDCl_3 muestra las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ a -111.5 (m, 4F, F_2), -132.6 (m, 4F, F_3), -137.7 (m, 4F, F_4) y -139.4 ppm (m, 4F, F_5). El desplazamiento de la señal correspondiente a los átomos de flúor F_2 desde -116.4 ppm en **27** a -111.5 ppm en **29** pone de manifiesto la influencia que la presencia de plata ejerce en el entorno del átomo F_2 .

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **29** en CDCl_3 muestra un singlete a 43.2 ppm, es decir, se desplaza algo más de 2 ppm respecto del producto de partida (**27**).

Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, observándose como picos padre los correspondientes a los fragmentos $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]^+$ a $m/z = 944$ (100%) en el espectro MALDI-TOF(+) y $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ a $m/z = 949$ (100%) en MALDI-TOF(-).

Por último, por lenta difusión de hexano en una disolución del complejo **29** en diclorometano, se obtuvieron monocristales adecuados para la resolución de su estructura cristalina por difracción de Rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla D29 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla D30 (ver Experimental).

Este derivado presenta, en su parte asimétrica, dos moléculas de $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$, cada una de las cuales cristaliza con una molécula de agua. En cada molécula, los átomos de oro se encuentran linealmente coordinados a un átomo de fósforo del ligando fosfina y al átomo de carbono *ipso* de un grupo arilo, mientras que el centro de plata(I) está unido a los átomos de nitrógeno de

los dos ligandos difenilfosfinopiridina que contiene cada molécula (Figuras IV.14 y IV.15), lo que explicaría los datos espectroscópicos de RMN comentados anteriormente.

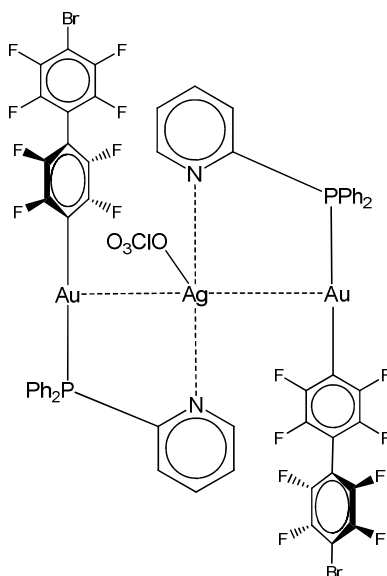


Figura IV.14. Representación esquemática del compuesto 29.

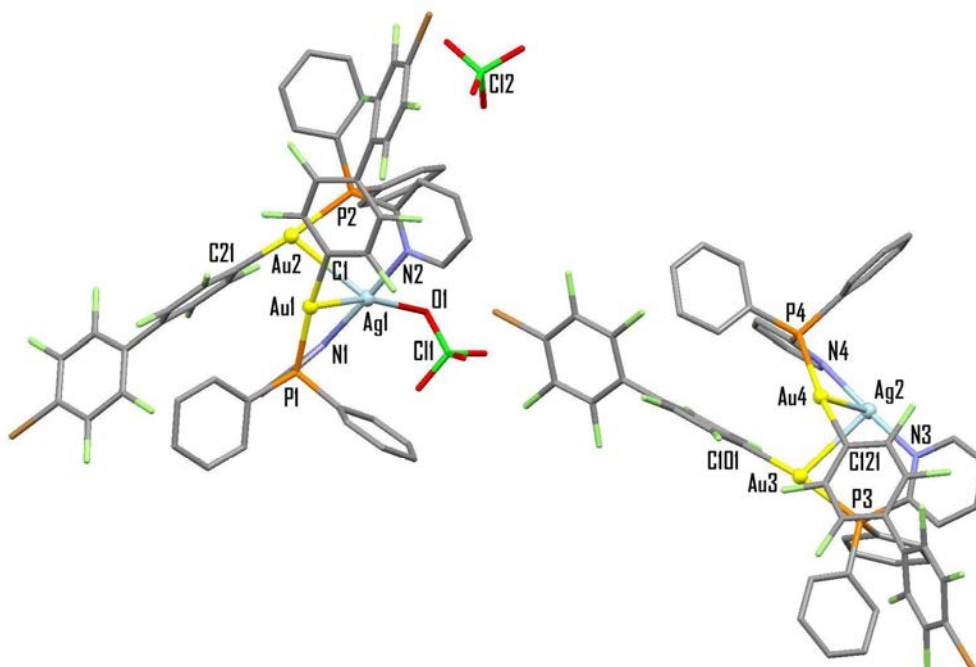


Figura IV.15. Unidad asimétrica del compuesto 29. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

La principal diferencia entre las dos moléculas es que, mientras que en una de ellas el anión perclorato se encuentra enlazado al átomo de plata a través de uno de sus oxígenos, con una distancia Ag-O de 2.583(15) Å, en la otra éste no mantiene interacción alguna con el catión. Además, mientras que en la primera los centros de oro se encuentran a una distancia de interacción de 3.3215(9) Å, prácticamente idéntica al doble del radio de Van der Waals de oro (3.32 Å),¹⁵ en la otra los átomos de oro se encuentran a una distancia superior a 3.8 Å, es decir, no mantienen interacción alguna. En cambio, en ambas moléculas se observa la presencia de interacciones intramoleculares Au...Ag, de 3.0008(15) y 2.9971(14) Å en la primera y 2.9194(14) y 2.9731(14) Å en la segunda, que son superiores a la distancia encontrada en el compuesto [AuAg(OCIO₃)₂(μ-PPh₂Py)₂] (Au...Ag = 2.820(1) Å)¹⁶ pero similares a la interacción encontrada en [AuAg{μ-PPh₂(*o*-C₆H₄NH₂)}](CF₃SO₃)₂ (Au...Ag = 2.9931(12) Å).¹⁷ La presencia de interacciones metal-metal lleva en ambas moléculas a una disposición triangular de los átomos metálicos, mostrando ángulos Au...Ag...Au de 67.25(3) y 70.09(3)° y Ag...Au...Au entre 56.32(3) y 56.43(3)°.

Las distancias Au-C, de entre 2.047(16) y 2.066(16) Å, y las Au-P, que oscilan entre 2.279(4) y 2.305(4) Å, son semejantes en ambas moléculas y similares a las observadas en el compuesto **27** (Au-C = 2.063(8) Å, Au-P = 2.2772(19) Å). Cabe mencionar que en ambos casos se aprecia una ligera desviación de la linealidad en torno al centro de oro, con ángulos C-Au-P de 171.6(4)° a 168.0(5)°, presumiblemente asociados a la presencia de contactos M...M intramoleculares. Además, se observa que los ejes vecinos C-Au-P adoptan disposiciones paralelas cabeza-cola.

Cabe señalar, también, la disposición de los anillos fenílicos del ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄), que forman ángulos diedrales de 54.87(56)° y 64.46(65)° en la primera

molécula y de $64.02(60)^\circ$ y $53.10(57)^\circ$ en la segunda, frente a los observados para el ligando libre $1,4\text{-C}_6\text{BrF}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ ($60.2(1)^\circ$)⁹ o para el compuesto **27** ($54.06(24)^\circ$).

Por otra parte, los centros de plata se encuentran linealmente coordinados a los átomos de nitrógeno piridínicos de los dos ligandos fosfina (ángulos N-Ag-N de $177.5(5)$ y $177.4(5)^\circ$) mediante enlaces Ag-N de $2.197(14)$ a $2.241(13)$ Å, distancias ligeramente inferiores a las descritas para el compuesto $[\text{AuAg}(\text{OCIO}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$ ($2.289(8)$ y $2.310(9)$ Å).¹⁶ El entorno de estos metales puede considerarse como de bipirámide trigonal si se tienen en cuenta las interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Au}$ en ambas moléculas y el enlace Ag-O de $2.583(15)$ Å en la que presenta el anión perclorato coordinado a plata, siendo los dos átomos de nitrógeno los que ocupan las posiciones apicales. Además, la segunda molécula conserva este mismo entorno de bipirámide trigonal a pesar de que el ion perclorato no se encuentra enlazado a plata.

Por último, teniendo en cuenta los datos espectroscópicos, parece que en disolución ambas moléculas pueden sufrir un equilibrio de asociación-disociación del anión perclorato, ya que las señales encontradas indican la existencia de un único compuesto en disolución.

o *Estudio de las propiedades ópticas*

El espectro de absorción UV-Visible del derivado **29**, realizado en diclorometano como disolvente y en una concentración que permita su solubilidad total, debido a su parcial solubilidad en el mismo, muestra bandas a 247 y 264 nm, idénticas a las presentes en el espectro de su precursor $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) (Figura IV.16).

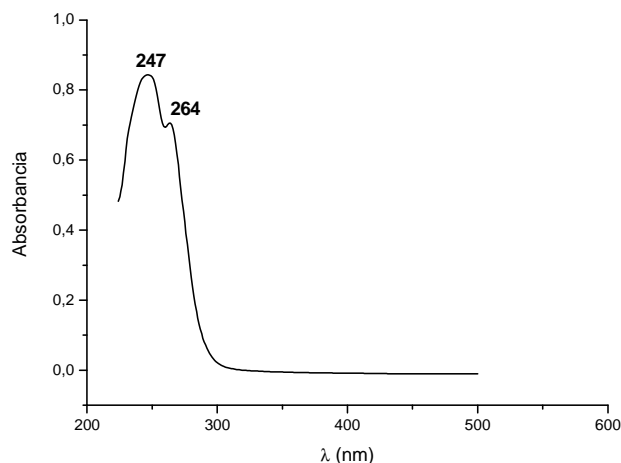


Figura IV.16. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **29** en diclorometano.

El compuesto **29** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.17). El máximo de emisión, localizado a 570 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm), sufre un desplazamiento mínimo a 565 nm a 77 K, lo que suele asociarse al carácter rígido de la estructura, responsable de que apenas varíen las distancias de enlace al descender la temperatura.¹⁸⁻²⁰

Al igual que señalábamos para el compuesto **28**, la emisión que presenta el derivado **29** no se observa en sus precursores de oro y plata ($[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) y AgOClO_3), lo que nos lleva a pensar que la luminiscencia ha de estar relacionada con la existencia de interacciones intermetálicas $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ y sea probablemente consecuencia de una transición desde los orbitales centrados en los metales al ligando PPh_2Py .

Además, a 77 K, este máximo de emisión aparece junto a un hombro a 625 nm, que se obtiene de forma aislada para un valor de longitud de onda de excitación de 515 nm, lo que nos permite señalar la existencia de dos estados emisivos independientes, probablemente asociados a los dos tipos de interacciones metálicas presentes en el

complejo: Au...Au y Au...Ag. Así mismo, en estas condiciones, se aprecia nuevamente el patrón vibracional de emisión a 410, 435 y hombro a 470 nm ($\lambda_{exc} = 275$ nm), característico de transiciones internas $\pi-\pi^*$ en el ligando bifenilo o fosfina.

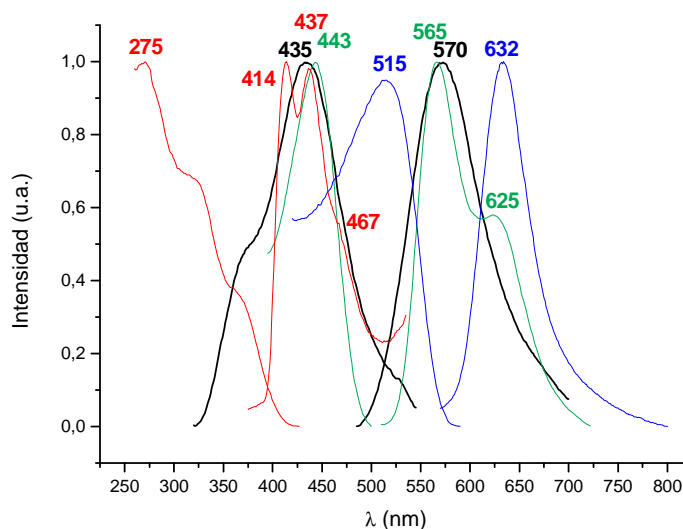


Figura IV.17. Espectros de excitación y emisión del compuesto **29** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo, verde, azul).

Por otra parte, en estado sólido, a temperatura ambiente, el análisis de tiempo de vida del derivado **29** muestra valores en el rango de microsegundos $\{[\tau_1 = 0.12 \mu\text{s}, \tau_2 = 0.83 \mu\text{s}, (R^2 = 1.23)]\}$. Este hecho, junto con el desplazamiento de Stokes observado en la Figura IV.17 (5445 cm^{-1}), parece indicar que se trata de transiciones fosforescentes.

El espectro de emisión de **29** en disolución en diclorometano a temperatura ambiente (Figura IV.28) revela un máximo de emisión a 556 nm ($\lambda_{exc} = 420$ nm), que se desplaza ligeramente a 566 nm ($\lambda_{exc} = 440$ nm) a 77 K. Además, a baja temperatura, se observa nuevamente el perfil asociado a transiciones internas $\pi-\pi^*$ en el ligando bifenilo o fosfina ($\lambda_{em} = 410, 433, 468$ nm ; $\lambda_{exc} = 285$ nm).

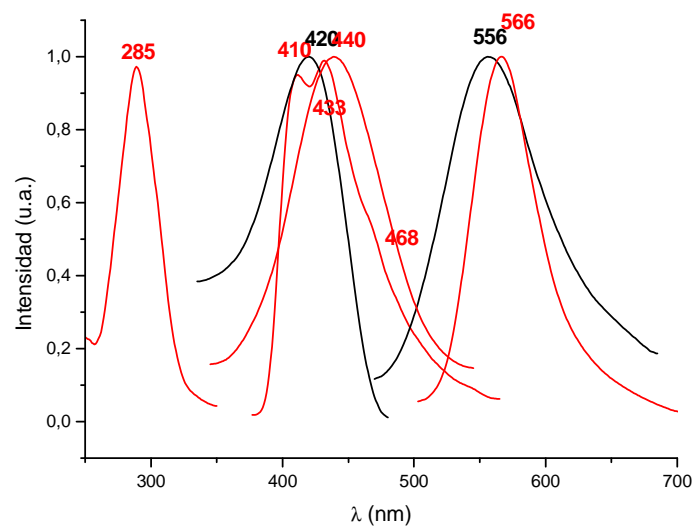


Figura IV.18. Espectros de excitación y emisión del compuesto **29** en disolución de diclorometano a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

4.2.3. Reactividad de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**26**), PPh_2Py (**27**)) frente a AgCF_3CO_2 .

Continuando con el estudio de la reactividad del compuesto $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**), analizamos su comportamiento frente a AgCF_3CO_2 . Así, llevamos a cabo la reacción de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**) y AgCF_3CO_2 en diclorometano en proporciones molares 1:1, 1:2 ó 1:4, obteniendo en todos los casos un sólido blanco, que se confirmó por RMN como una mezcla de productos, estando entre ellos el propio producto de partida **26**.

A la vista de estos resultados, se intentó separar por cristalización los subproductos obtenidos, mediante lenta difusión de hexano en una disolución del sólido en diclorometano. De este modo, se consiguió la cristalización de uno de los componentes de la mezcla, que se identificó como la especie polimérica $[\text{AuAg}_7(\text{CF}_3\text{CO}_2)_8(\text{PPh}_3)_2]_n$ (**30**) y que no contiene al grupo arilo presente en el producto de partida de oro. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de esta estructura se recogen en la tabla 31 y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla 32 (ver Experimental).

La estructura consiste en una red bidimensional formada por repetición de unidades octanucleares AuAg_7 que se unen por medio de interacciones Ag-O de unidades trifluoroacetato. En la unidad de repetición (ver Figura IV.19) se observa un átomo de oro coordinado a dos átomos de fósforo de unidades trifenilfosfina y que mantiene tres interacciones no soportadas por puentes $\text{Au}\cdots\text{Ag}$. Considerando dichas interacciones, podemos describir el entorno del átomo de oro como de bipirámide trigonal, con los átomos de fósforo ocupando las posiciones apicales.

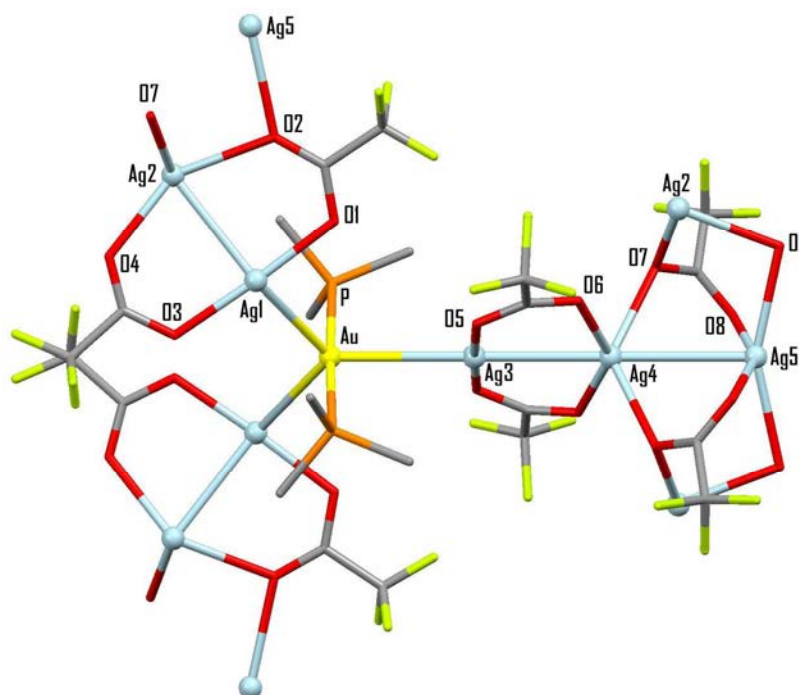


Figura IV.19. Unidad de repetición del compuesto **30**. Los átomos de hidrógeno y anillos aromáticos se han omitido por claridad.

Los contactos $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ que mantiene el átomo de oro con dos átomos de plata de unidades $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, de 2.9789(7) Å, y con un átomo de plata de una unidad $\text{Ag}_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4$, de 3.1268(11) Å, son similares a los encontrados en otras especies poliméricas que contienen la unidad $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ y centros de oro(I) conectados entre sí, como por ejemplo $[\text{AuAgR}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{tht})]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$), $[\text{AuAg}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{tht})]_n$,⁹ $[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{RCO}_2)_4(\text{tht})_x]_n$ ($x = 1, \text{R} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3$; $x = 3, \text{R} = \text{CF}_2\text{CF}_3$; $\text{mes} = \text{mesitol}, 2,4,6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_2$), $\{[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{tht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$,²¹ $(\text{NBu}_4)_2[\text{AuAg}_4(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_5]$ ²² o $[\text{AuAg}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]_n$,²³ en los que el rango oscila entre 2.8135(5) y 3.1347(7) Å.

Además de estos contactos $\text{M}\cdots\text{M}$, también se observan interacciones intramoleculares $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 2.9339(10), 2.9584(14) y 3.1462(15) Å, favorecidas por la

presencia de los ligandos bidentados puente trifluoroacetato, y que, salvo en el último caso, quedan comprendidas en el rango de distancias Ag...Ag encontradas para los ejemplos citados anteriormente (2.8424(8)-3.0958(7) Å).

La formación del polímero mediante los citados enlaces Ag-O lleva a que dos de los átomos de oxígeno (O(2) y O(7)) se encuentren tricoordinados, lo cual se refleja en la longitud de los enlaces Ag-O, que son, lógicamente, más largos cuando implican a un oxígeno tricoordinado (de entre 2.371(6) y 2.500(5) Å) que cuando implican a uno dicoordinado (de 2.134(6) a 2.347(5) Å). Los primeros se encuentran en el rango encontrado para enlaces Ag-O tricoordinados (2.336(6)-2.699(7) Å) en los compuestos citados anteriormente, mientras que los segundos son ligeramente inferiores a la mayoría de los descritos para enlaces Ag-O dicoordinados (2.151(3)-2.488(6) Å).

Por otra parte, la distancia Au-P, de 2.136(2) Å, es bastante inferior a los valores observados en los compuestos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5]\cdot\text{MeOH}$ (2.297(3) y 2.300(3) Å),²⁴ $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{TCNQ}]$ (TCNQ = 2,2'-(2,5-ciclohexadieno-1,4-diilideno)bispropanodinitrilo) (2.300(2) Å),²⁵ $[\text{Au}_2(\mu\text{-xantphos})_2](\text{NO}_3)_2$ (xantphos = 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-xanteno) (2.326(1) y 2.331(1) Å),²⁶ y $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au}^{\text{III}}(\mu\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\text{Au}^{\text{I}}]$ (Au^I-P = 2.308(5) y 2.309(5) Å),²⁷ a pesar de que en **30** el centro de oro mantiene tres contactos intermetálicos adicionales a los dos enlaces Au-P. Como es habitual en los centros de oro(I), el átomo de oro presenta un entorno prácticamente lineal, si no se tienen en cuenta los contactos intermetálicos, con un ángulo P-Au-P de 177.89(10)°.

Por último, cabe destacar que un átomo de plata de una unidad $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (Ag(2)) mantiene una interacción corta con dos átomos de carbono (*meta* y *para*) de un fenilo del ligando trifenilfosfina, con un modo de coordinación η^2 , con distancias Ag-C de 2.524(7) y 2.683(8) Å, valores superiores a los encontrados para las especies

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_2]_n$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_2]_n$ (2.422(4)-2.534(5) Å), pero similares a los descritos en la bibliografía, que abarcan el rango 2.47-2.92 Å.²⁸

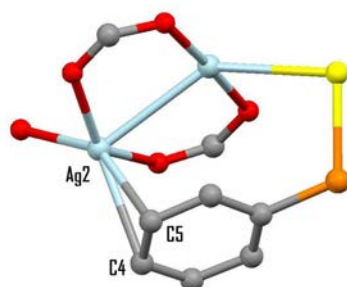


Figura IV.20. Detalle de las interacciones Ag...C presentes en el compuesto **30**.

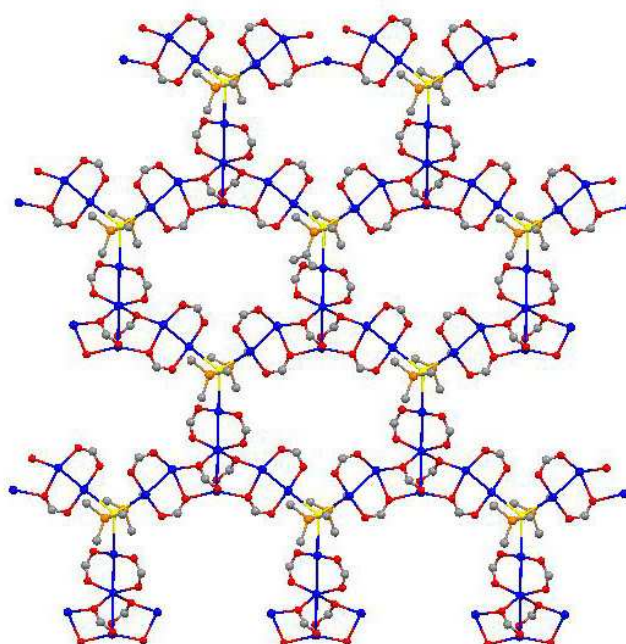
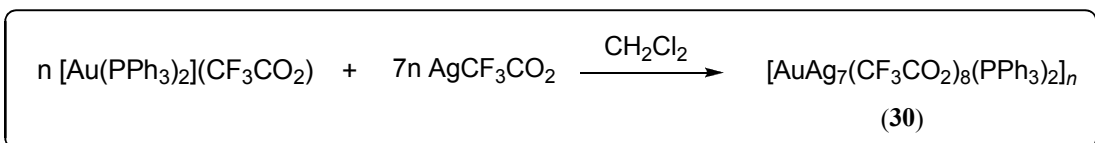


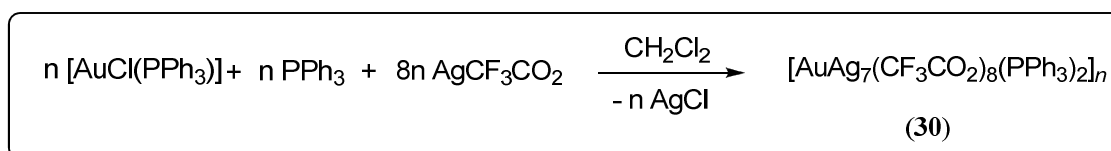
Figura IV.21. Expansión de la estructura cristalina del complejo **30** en dos dimensiones a través de enlaces Ag-O. Los átomos de hidrógeno, así como las unidades CF_3 de los trifluoroacetatos, se han omitido por claridad.

Conocida la composición del producto **30**, nos planteamos la posibilidad de sintetizar este compuesto de forma directa y en estado puro mediante la reacción entre las especies $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ y AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:7, tal como se muestra en la Ecuación IV.5.



Ecuación IV.5

No obstante, los intentos de síntesis del complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ resultaron fallidos puesto que la síntesis del precursor $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ no resulta trivial. Como vía alternativa, abordamos la reacción entre las especies $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, PPh_3 y AgCF_3CO_2 en proporción molar 1:1:8 en diclorometano (Ecuación IV.6)



Ecuación IV.6

Mediante esta vía, conseguimos aislar el compuesto **30** como un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos análisis elementales coinciden con los esperados teóricamente.

El espectro de infrarrojo del compuesto **30** muestra, entre otras, las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ de los ligandos trifluoroacetato a 1645 (f) y $1180 \text{ cm}^{-1} \text{ (f)}$, respectivamente, así como las correspondientes al ligando trifenilfosfina en el rango $533\text{-}434 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.

El espectro de RMN de ^{19}F del complejo **30** en CDCl_3 muestra un único singlete a -73.4 ppm , correspondiente a los aniones trifluoroacetato, que se muestran como equivalentes en disolución a temperatura ambiente. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **30** recoge un singlete a 44.8 ppm .

Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF en ditranol para este complejo, observándose los picos correspondientes al fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ a $m/z = 721$ (100%) en el espectro MALDI-TOF(+) mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ a $m/z = 333$ (60%) y $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ a $m/z = 555$ (15%).

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

En primer lugar, se recoge el espectro de absorción UV-Visible del derivado **30** empleando diclorometano como disolvente y con una concentración de $7 \cdot 10^{-5}$ M. Como se puede observar en la Figura IV.22, el compuesto presenta una absorción muy intensa en torno a 239 nm ($\epsilon = 22253 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Teniendo en cuenta que el espectro de absorción del precursor AgCF_3CO_2 en condiciones similares muestra una banda a 234 nm, asociada a a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en el ligando carboxilato (200-220 nm),²⁹ que, en este caso, se desplaza a una zona de menor energía probablemente debido al carácter más electronegativo del grupo CF_3 , consideramos que ésta será la parte responsable de la absorción en el compuesto **30**.

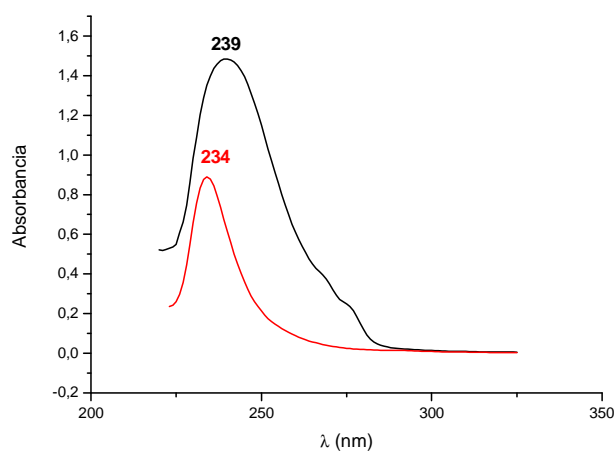


Figura IV.22. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **30** (negro) y de AgCF_3CO_2 (rojo) en diclorometano.

El derivado **30** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. El espectro de emisión presenta una banda muy ancha, con un máximo localizado a 464 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm), que sufre un desplazamiento hacia una zona de mayor energía a 77 K ($\lambda_{\text{em}} = 417$ nm, $\lambda_{\text{exc}} = 302$ nm) (Figura IV.23). Teniendo en cuenta que los precursores no son luminiscentes en estas condiciones, esta emisión será consecuencia, probablemente, de las interacciones metálicas Au \cdots Ag presentes en la molécula.

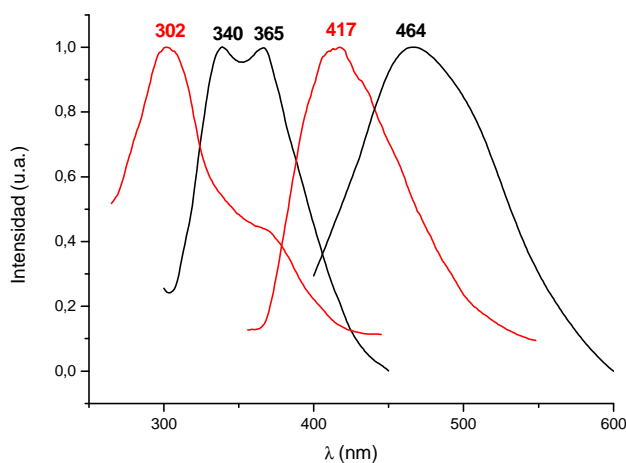


Figura IV.23. Espectros de excitación y emisión del compuesto **30** en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

En estado sólido, a temperatura ambiente, el análisis de tiempos de vida del derivado **30** muestra los valores $\{[\tau_1 = 59 \text{ ns}, \tau_2 = 514 \text{ ns}, \tau_3 = 6 \text{ ns} (R^2 = 1.14)]\}$, en el rango de nanosegundos, lo que, de acuerdo con los relativamente pequeños desplazamientos de Stokes observados en la Figura IV.23, parece indicar que se trata de transiciones fluorescentes.

A continuación, estudiamos las propiedades ópticas que presenta el compuesto **30** en disolución en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.24). A temperatura ambiente, el compuesto no es luminiscente, lo que podría deberse a la ruptura de las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ en tales condiciones o a procesos de desactivación por choque con moléculas de disolvente. Sin embargo, a 77 K, el espectro de emisión muestra una banda ancha centrada a 392 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 215$ nm), a la que atribuimos el mismo origen que en estado sólido a baja temperatura.

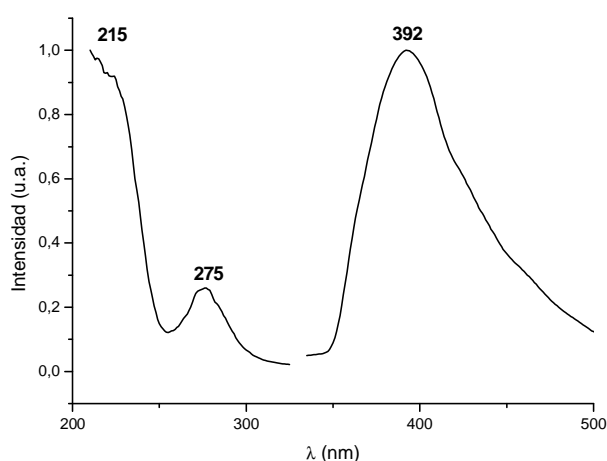


Figura IV.24. Espectros de excitación y emisión del compuesto **30** en disolución de diclorometano a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Por otra parte, continuando con el estudio de la reactividad del compuesto $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**), analizamos su comportamiento frente a AgCF_3CO_2 . Así, llevamos a cabo la reacción de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) y AgCF_3CO_2 en proporciones molares 1:1 ó 2:1, en diclorometano, obteniendo en ambos casos un sólido amarillo pálido que, al igual que en el caso del derivado con PPh_3 , se confirmó por RMN como una mezcla de productos, estando entre ellos el propio producto de partida **27**.

Ante esta situación, se intentó separar por cristalización los subproductos obtenidos, mediante lenta difusión de hexano en una disolución del sólido en acetona. La especie que cristalizó en estas condiciones se identificó como $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})]_n$ (**31**) y, contrariamente a lo esperado, no contiene al grupo arilo ni al oro presentes en el producto de partida (**27**).

La estructura obtenida para **31** consiste en moléculas dinucleares $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})]$ (Figura IV.25) que se conectan entre sí a través de enlaces Ag-O de moléculas adyacentes dando lugar a la formación de un polímero monodimensional, tal como se aprecia en la Figura IV.26, y que discurre paralelamente al eje cristalográfico x . La tabla D33 recoge los datos más importantes sobre la toma de datos, resolución y refinamiento de esta estructura mientras que las principales distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla D34 de la parte experimental.

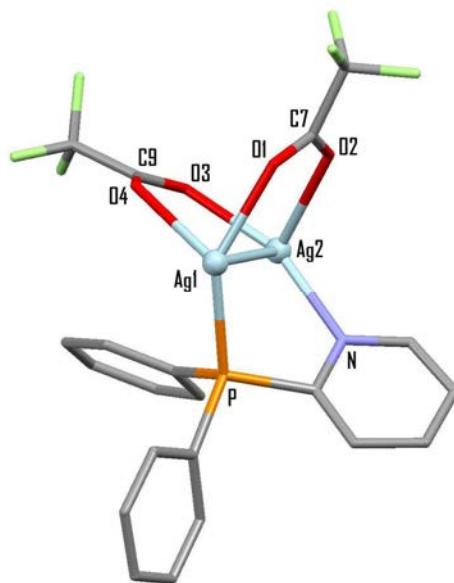


Figura IV.25. Unidad asimétrica del compuesto **31** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad.

En cada molécula los centros de plata se encuentran coordinados a dos átomos de oxígeno (uno de cada ligando trifluoroacetato) y al átomo de fósforo (Ag(1)) o al de nitrógeno (Ag(2)) de la fosfina, además de mantener una interacción corta entre sí de 3.0844(10) Å. Si además tenemos en cuenta el enlace de cada plata a un oxígeno de una unidad vecina, podemos describir el entorno de los centros metálicos como de bipirámide trigonal bastante distorsionado, con las posiciones apicales ocupadas por el otro átomo de plata de la misma molécula y el oxígeno de la adyacente (O(4)#1-Ag(1)-Ag(2) = 154.7(2)°; O(2)#2-Ag(2)-Ag(1) = 161.8(2)°) (ver Figura IV.26).

La formación del polímero mediante los citados enlaces Ag-O lleva a que dos de los átomos de oxígeno (O(2) y O(4)) se encuentren tricoordinados, lo cual se refleja en la longitud de los enlaces Ag-O, que son, lógicamente, más largos cuando implican a un oxígeno tricoordinado (de entre 2.375(7) y 2.555(7) Å) que cuando implican a uno dicoordinado (de 2.259(7) y 2.223(7) Å). Tanto los primeros como los segundos se encuentran en el rango encontrado para enlaces Ag-O tricoordinados (2.336(6)-2.699(7)

Å) o dicoordinados (2.151(3)-2.488(6) Å) en estructuras relacionadas que contienen la unidad $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ unida mediante puentes Ag-O-Ag, como $[\text{AuAgR}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{tht})]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$), $[\text{AuAg}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{tht})]_n$,⁹ $[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{RCO}_2)_4(\text{tht})_x]_n$ ($x = 1, \text{R} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3$; $x = 3, \text{R} = \text{CF}_2\text{CF}_3$; mes = mesitol, 2,4,6- $\text{C}_6\text{Me}_3\text{H}_2$), $\{[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{tht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$,²¹ $(\text{NBu}_4)_2[\text{AuAg}_4(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_5]$ ²² o $[\text{AuAg}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]_n$.²³

Por su parte, el contacto intramolecular $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ de 3.0844(10) Å es semejante a los encontrados en los ejemplos citados que contienen la unidad dinuclear $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, en los que la distancia $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ oscila entre 2.8424(8) y 3.0958(7) Å y presenta un valor promedio de 2.9691 Å.

En lo que se refiere a las distancias Ag-N y Ag-P, el valor obtenido para el enlace Ag-N en el compuesto **31** (2.245(8) Å) es ligeramente inferior a los observados en el compuesto $[\text{AuAg}(\text{OCIO}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$ (Ag-N = 2.289(8) y 2.310(9) Å),¹⁶ mientras que el enlace Ag-P (2.384(3) Å) es similar al que presenta el compuesto $[\text{Ag}_2(\eta^1\text{-PPh}_2\text{Py})(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Ag-P = 2.368(2) Å).³⁰

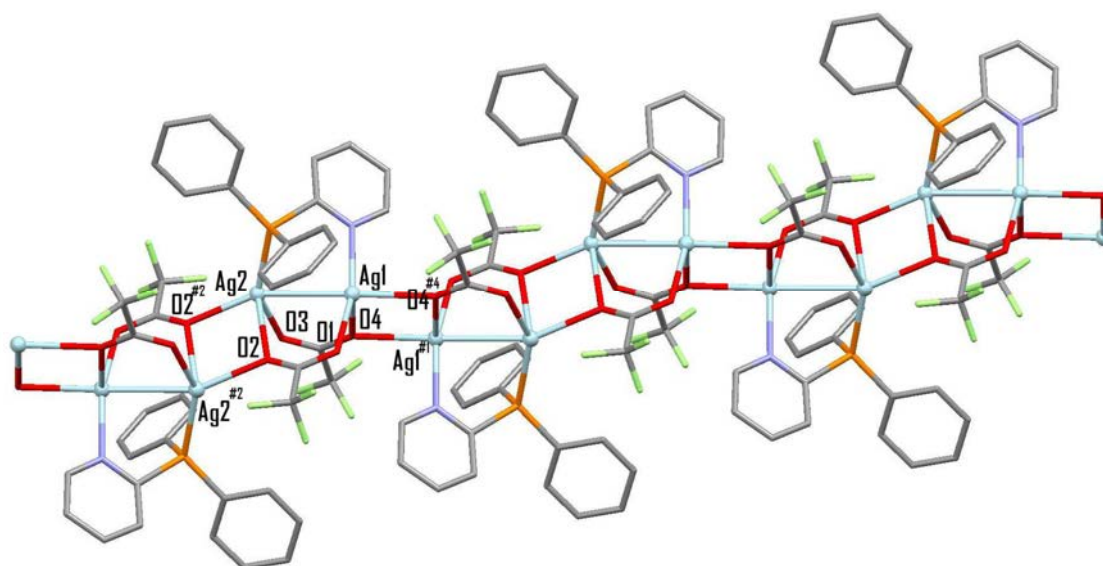
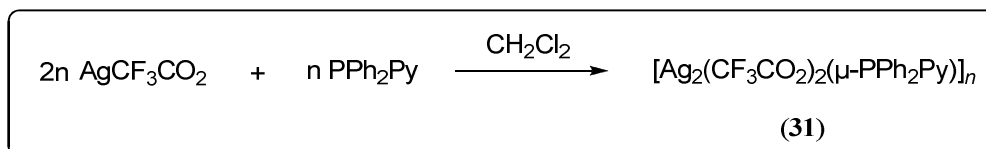


Figura IV.26. Expansión de la estructura cristalina del compuesto **31** a lo largo del eje *x*. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

A la vista de la composición del producto **31**, nos planteamos la posibilidad de sintetizar este compuesto de forma directa y en estado puro mediante la reacción entre las especies AgCF_3CO_2 y PPh_2Py en proporción molar 2:1, tal como se muestra en la Ecuación IV.7.



Ecuación IV.7

Efectivamente, el compuesto **31** se aísla como un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos análisis elementales coinciden con los esperados teóricamente.

El espectro de infrarrojo del compuesto **31** muestra, entre otras, las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ de los ligandos trifluoroacetato a 1651 (m) y $1182 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$, respectivamente, así como las correspondientes al ligando difenil-2-piridilfosfina en el rango $536\text{-}505 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.

El espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 del complejo **31** muestra un único singlete a -73.3 ppm , correspondiente a los aniones trifluoroacetato, que se muestran como equivalentes en disolución a temperatura ambiente. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ recoge un singlete a 18.8 ppm .

Por otra parte, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF en ditranol para este complejo, observándose los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ a $m/z = 333$ (70%) y $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ a $m/z = 555$ (25%) en MALDI-TOF(-).

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

La Figura IV.27 recoge el espectro de absorción UV-Visible del derivado **31**, empleando diclorometano como disolvente y con una concentración de $8 \cdot 10^{-5}$ M. En él se aprecian absorciones en torno a 220 nm ($\epsilon = 7326 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), que asociamos a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en el ligando carboxilato,²⁹ así como a 235 nm ($\epsilon = 14231 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 259 nm ($\epsilon = 11065 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), valores similares a los obtenidos para la correspondiente fosfina libre (234 y 266 nm) y que en el derivado **31** atribuimos a transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$ en la fosfina.³¹ No obstante, no podemos descartar una posible transición desde el centro de plata a los orbitales antienlazantes del ligando piridina.

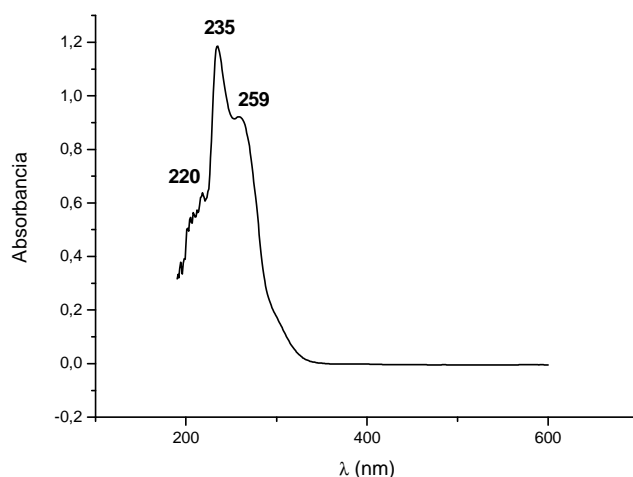


Figura IV.27. Espectro de absorción UV-Vis del complejo **31** en diclorometano.

El compuesto **31** muestra intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.28). El espectro de emisión muestra un máximo localizado a 460 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 275$ nm), probablemente asociado a la existencia de interacciones intermetálicas $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, que favorecen una transición desde los orbitales centrados en los metales al ligando PPh_2Py .^{32, 33}

A 77 K, esa banda sufre un desplazamiento hacia mayores energías (440 nm), fenómeno encontrado en otros sistemas poliméricos y definido como rigidocromismo luminiscente.¹⁸

En estado sólido, a temperatura ambiente, el análisis de tiempos de vida del derivado **31** muestra los valores $\{[\tau_1 = 0.7 \text{ ns}, \tau_2 = 19 \text{ ns}, (R^2 = 1.10)]\}$, en el rango de nanosegundos, asociado a transiciones fluorescentes. Sin embargo, esto contrasta con los desplazamientos de Stokes recogidos en la Figura IV.28 (14625 y 8112 cm^{-1}), de modo que no podemos hacer una asignación concluyente.

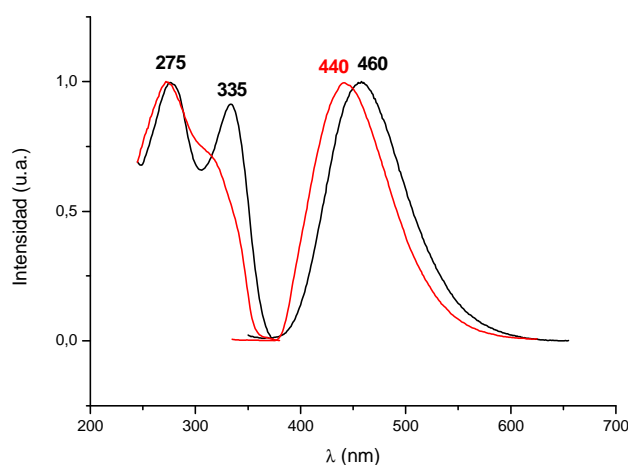


Figura IV.28. Espectros de excitación y emisión del compuesto **31** en estado sólido a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

Por último, el estudio de las propiedades ópticas del derivado **31** en disolución en CH_2Cl_2 muestra un máximo de emisión a 449 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$) junto con un hombro a 357 nm a temperatura ambiente. A 77 K, el máximo de emisión sufre un desplazamiento a 409 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 210 \text{ nm}$). A la vista de estos resultados, podemos afirmar que la transición electrónica responsable de la emisión obtenida en disolución tendrá el mismo origen que la comentada en estado sólido, si bien aparece ligeramente

desplazada en el espectro como consecuencia de las modificaciones que la presencia de disolvente ejerce en la energía de los orbitales.

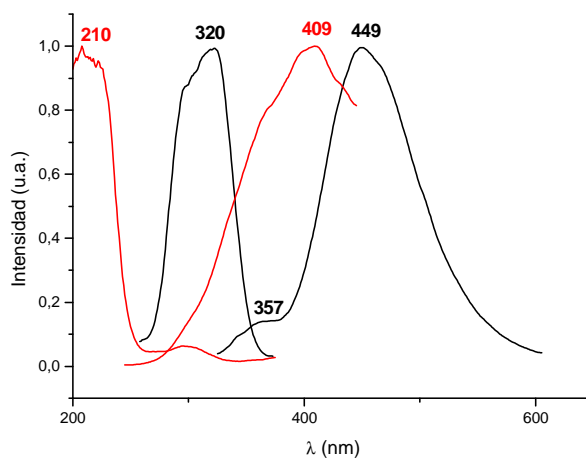
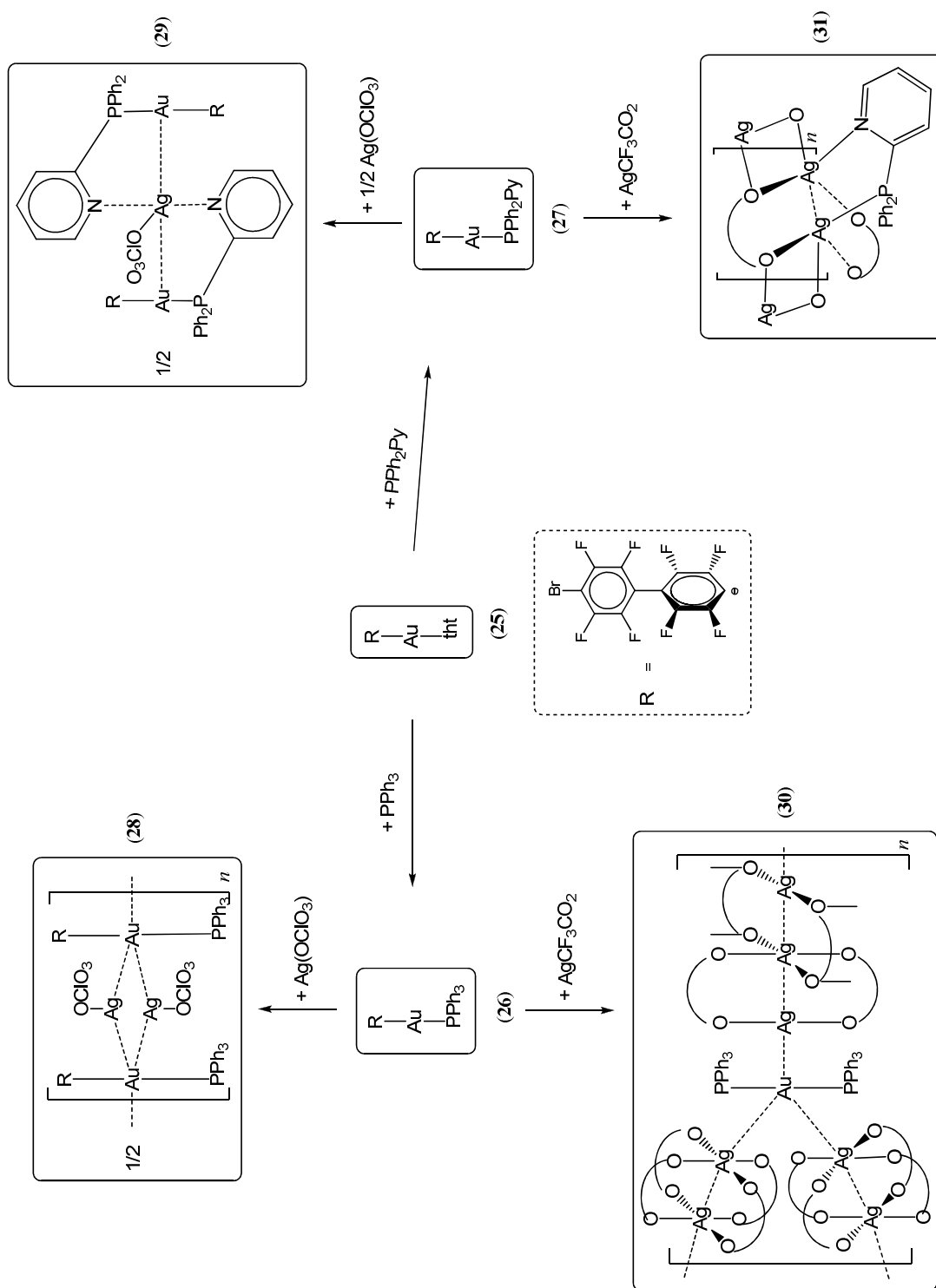


Figura IV.29. Espectros de excitación y emisión del compuesto **31** en disolución de diclorometano a temperatura ambiente (línea sólida) y a 77 K (línea discontinua).

Finalmente, en el Esquema IV.1, se relacionan las reacciones y productos descritos en este apartado.



Esquema IV.1

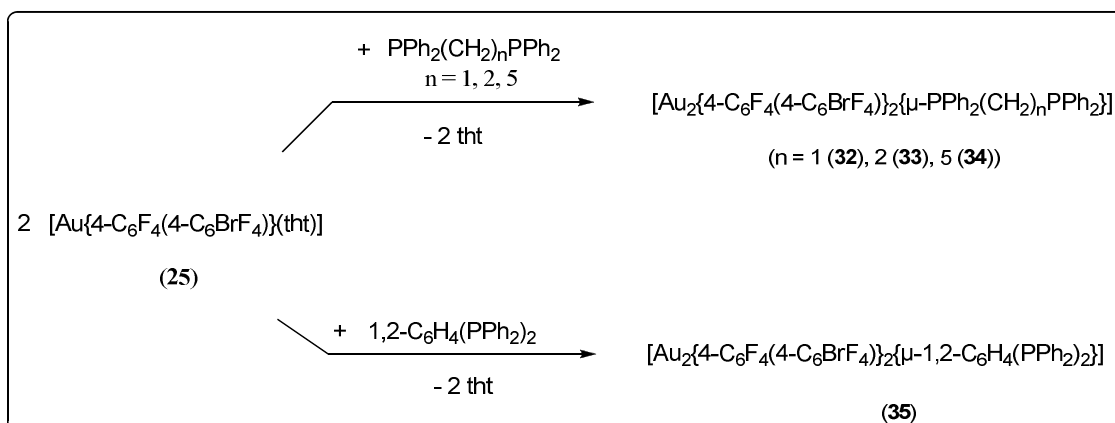
4.3. Preparación de derivados con difosfinas. Reactividad frente a sales de plata(I).

Tras la síntesis de los productos básicos de oro(I) del tipo [AuRL] con monofosfinas y el estudio de su reactividad frente a AgOCIO₃ y AgCF₃CO₂, nos planteamos llevar a cabo un estudio similar empleando difosfinas como ligandos coordinados a oro(I) en el precursor básico. Esto conducirá previsiblemente a derivados homo y heteronucleares de mayor nuclearidad y con situaciones estructurales diferentes, derivadas de la existencia de interacciones aurofílicas intra- o intermoleculares, facilitadas por la presencia del ligando bidentado.

Para poder evaluar la influencia que la longitud o rigidez de la cadena carbonada de la difosfina ejerce en la estructura y en la presencia de dichos contactos intramoleculares en los derivados obtenidos, elegimos difosfinas con cadenas alifáticas de diferente longitud, como PPh₂(CH₂)_nPPh₂ (n = 1, 2, 5), o con un anillo aromático, como 1,2-C₆H₄(PPh₂)₂.

4.3.1. Síntesis y caracterización de [Au₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}{μ-PPh₂(CH₂)_nPPh₂}] (n = 1 (32), 2 (33), 5 (34)) y [Au₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}{μ-1,2-C₆H₄(PPh₂)₂}] (35).

El método empleado en este apartado consiste en la adición de las distintas difosfinas citadas (L-L) sobre una disolución del producto de partida [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(tht)] (25) en diclorometano en proporción molar 1:2, lo que conduce al desplazamiento del ligando lábil tht y la consecuente formación de derivados de fórmula general [Au₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}(μ-L-L)], como se indica en el Esquema IV.2.



Esquema IV.2

Los compuestos **32-35** se aíslan como sólidos blancos, estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter e insolubles en hexano.

Sus espectros de infrarrojo muestran, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄) enlazado a oro(I) a ~1630 (d), ~1600 (d), ~1570 (d), ~1100 (f) y ~855 cm⁻¹ (m), así como las correspondientes a los ligandos bidentados en el rango comprendido entre 548 y 461 cm⁻¹ (m) (Tabla IV.3).

Compuesto	IR (cm ⁻¹)	
	v(Au{4-C ₆ F ₄ (4-C ₆ BrF ₄)})	v(fosfina)
32	1629, 1597, 1571, 1097, 858	524, 509, 479, 461
33	1631, 1600, 1570, 1105, 856	524, 480
34	1629, 1600, 1571, 1104, 855	518, 486
35	1630, 1598, 1570, 1096, 854	548, 536, 516, 501

Tabla IV.3. Datos de IR de los complejos **32-35**

Los espectros de RMN de ¹H en CDCl₃ de los derivados **32-35** muestran las señales debidas a los hidrógenos metilénicos de las fosfinas como un triplete por acoplamiento a los átomos de fósforo (²J_{H-P} = 9.2 Hz) a 3.65 ppm para **32**; como un multiplete a 2.84 ppm para **33**; o como dos multipletes a 2.48 (correspondiente a los grupos CH₂ enlazados a fósforo) y 1.95-1.63 ppm (asignado a los tres grupos CH₂

restantes), con integraciones relativas 2:3, en el complejo **34**. Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **35** muestra un multiplete entre 7.62 y 7.26 ppm, debido a los átomos de hidrógeno aromáticos del ligando 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (Tabla IV.4, p.289).

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **32-35** en CDCl_3 muestran los cuatro multipletes característicos de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando arilo a ~ -116 (**32-34**) ó -114.7 (**35**) (F_2), ~ -133 (F_3), ~ -137 (F_4) y ~ -140 ppm (F_5) (ver Figura IV.30 y Tabla IV.4). En el caso de los derivados **32-34** los espectros de RMN de ^{19}F no presentan cambios sustanciales con respecto al compuesto de partida (**25**). Sin embargo, el compuesto **35** muestra un desplazamiento del átomo F_2 desde -116.5 ppm en **25** a -114.7 ppm, que estará relacionado con la presencia del anillo aromático en la difosfina dppb.

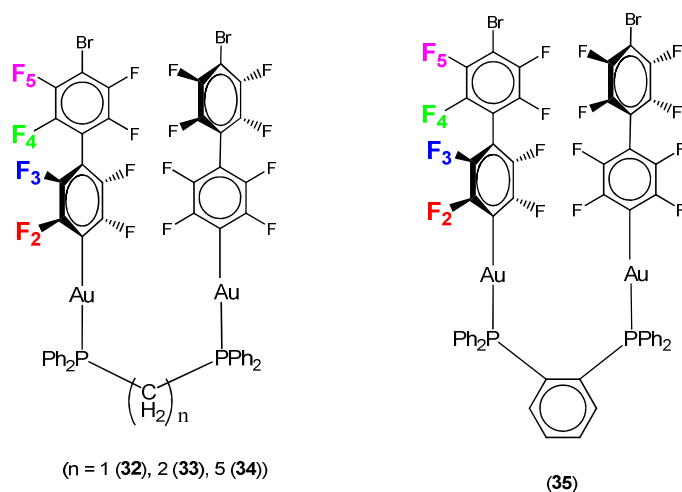


Figura IV.30. Identificación de los 4 tipos de átomos de flúor inequivalentes de los compuestos **32-35**.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de cada uno de los cuatro derivados muestra un singlete a 32.3 (**32**), 38.8 (**33**), 36.3 (**34**) y 34.1 ppm (**35**), lo que confirma la equivalencia de los dos átomos de fósforo presentes en la molécula, así como su coordinación a oro(I).

Por otra parte, los análisis elementales de carbono e hidrógeno para los compuestos **32-35** coinciden con los calculados teóricamente para las estequiometrías propuestas. Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para estos complejos, usando ditranol como matriz. Los espectros MALDI-TOF(-) para los compuestos **32-35** muestran como pico padre el correspondiente al anión $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 949$ ($\text{R} = 4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$), observándose, además, los picos a $m/z = 1451$ (5%) y 1529 (10%) para el compuesto **32**, que corresponden a los fragmentos $[\text{M-Br}]^-$ y $[\text{M-H}]^-$, respectivamente, y el pico molecular $[\text{M}]$ a $m/z = 1544$ (10%) para el derivado **33**. Además, el espectro MALDI-TOF(+) del compuesto **34** muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\text{H})]^+$ a $m/z = 1015$ (90%) y $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2)\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\text{H})]^+$ a $m/z = 2145$ (10%).

Por último, la obtención de monocristales adecuados, mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **33** en tetrahidrofurano ó de **35** en diclorometano, permitió la resolución de sus estructuras cristalinas por difracción de Rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de estas estructuras se recogen en las tablas D35 y D37 y las principales distancias y ángulos de enlace de las mismas en las tablas D36 y D38 (ver Experimental).

Ambos compuestos cristalizan en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ del sistema monoclinico, cristalizando el derivado **33** con una molécula de thf por molécula de compuesto. Las estructuras cristalinas de **33** (Figura IV.31) y **35** (Figura IV.32) muestran moléculas dinucleares discretas $[\text{Au}_2\text{R}_2(\mu\text{-dppe})]\cdot\text{THF}$ (**33**) (media molécula en la unidad asimétrica) ó $[\text{Au}_2\text{R}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**35**) (dos moléculas en la unidad asimétrica). La principal diferencia entre ambas reside en que la presencia del

grupo etileno en **33** o el anillo aromático en **35** entre los átomos de fósforo del ligando bidentado es responsable de que los centros de oro en **35** queden a 2.9367(5) y 2.9521(5) Å, es decir, manteniendo un contacto aurofilico intramolecular, mientras que en el caso del complejo con dppe (**33**) éstos queden a una distancia de 6.993 Å, sin mantener interacción alguna.

En ambas estructuras, los átomos de oro se encuentran unidos, por un lado, al ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄) mediante enlaces Au-C de 2.066(4) Å en **33** y de entre 2.045(10) y 2.063(9) Å en **35** y, por otro, a la fosfina mediante enlaces Au-P de 2.2752(16) Å en **33** y de entre 2.272(2) y 2.295(3) Å en **35**, distancias semejantes a las de otros arilfosfinoderivados de oro(I) que contienen el ligando trifenilfosfina, como el compuesto **26** (Au-C = 2.056(4) Å, Au-P = 2.2833(11) Å), o bis(difenilfosfino)metano, como los compuestos [Au₂(C₆H₅)₂(μ-dppm)] (Au-C = 2.070(2) Å, Au-P = 2.300(2) Å) y [Au₂(Fmes)₂(μ-dppm)] (Fmes = 2,4,6-C₆(CF₃)₃H₂) (Au-C = 2.069(3) Å, Au-P = 2.284(1) Å), o bis(difenilfosfino)etano, como el compuesto [Au₂(Fmes)₂(μ-dppe)] (Au-C = 2.064(2) Å, Au-P = 2.280(1) Å).¹

Como es habitual en los complejos de oro(I), el centro de oro presenta un entorno prácticamente lineal, con un ángulo C-Au-P de 178.0(2)° en **33**. Sin embargo, la desviación de la linealidad en torno a los centros de oro es más acusada en el compuesto **35**, que presenta ángulos C-Au-P en el rango de 173.8(3)° a 169.3(3)°, presumiblemente asociados a la rigidez que imprime el ligando 1,2-C₆H₄(PPh₂)₂ a la estructura y a la presencia de contactos Au...Au intramoleculares. Por último, cabe señalar la disposición de los anillos fenílicos del ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄), que forman un ángulo diedral de 55.79(19)° en **33** y de entre 52.12(29)° y 58.80(30)° en **35**, valores ligeramente inferiores al ángulo publicado para el ligando libre 1,4-C₆BrF₄(4-C₆BrF₄): 60.2(1)°.¹¹

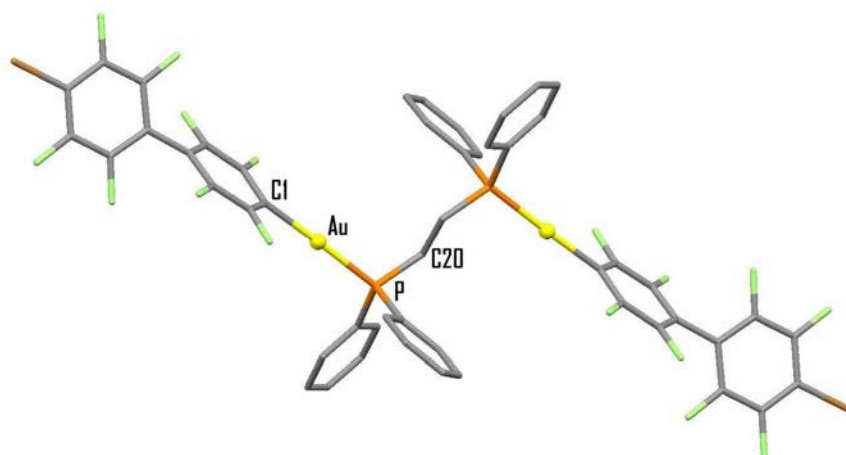


Figura IV.31. Estructura cristalina del compuesto **33**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

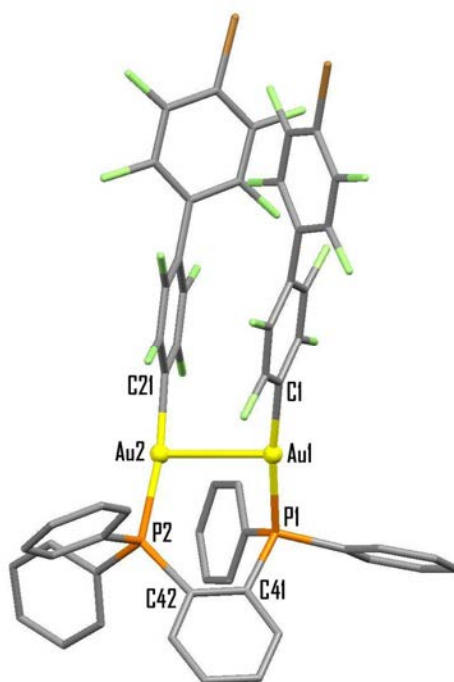
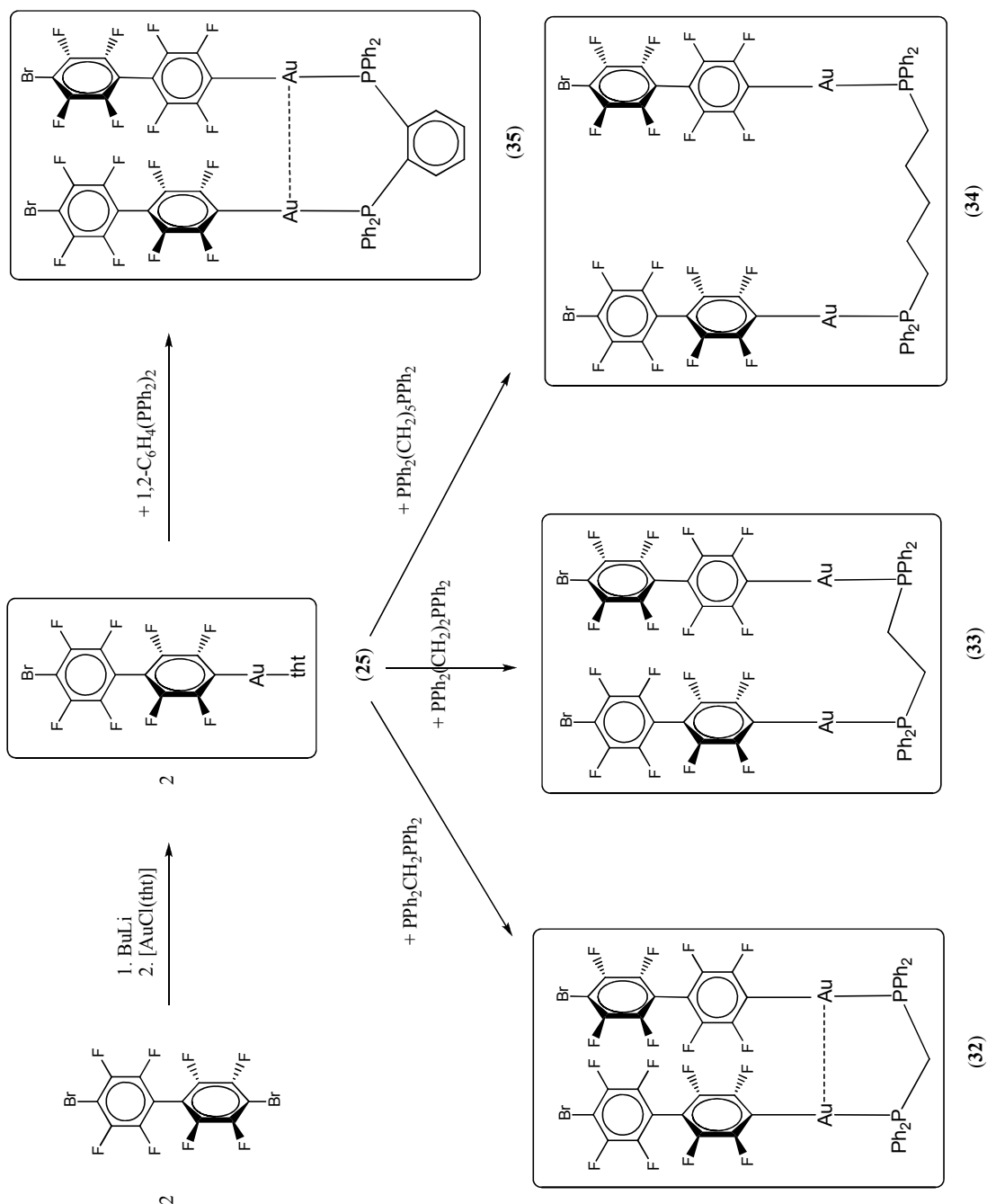


Figura IV.32. Estructura cristalina del compuesto **35** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad.

A continuación, en el Esquema IV.3, se recogen a modo de resumen las reacciones y productos descritos en este apartado.



Esquema IV.3

○ *Estudio de las propiedades ópticas*

Estudiamos las propiedades ópticas de los compuestos **32-35** registrando, en primer lugar, sus espectros de absorción UV-Visible en diclorometano y con concentraciones conocidas ($c = 7.4 \cdot 10^{-6}$ M (**32**), $2.5 \cdot 10^{-5}$ M (**33**), $1.7 \cdot 10^{-5}$ M (**34**), $1.2 \cdot 10^{-5}$ M (**35**)). Como se puede observar en la Figura IV.33, estos compuestos absorben a longitudes de onda similares, si bien se aprecia un paralelismo aún mayor en las espectros obtenidos, por un lado, para los derivados **32** y **35**, con absorciones a 233 ($\epsilon = 107784$ (**32**), $87230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**35**)) y 254 nm ($\epsilon = 130757$ (**32**), $94163 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**35**)), y, por otra parte, para los derivados **33** y **34**, que absorben a 242-246 ($\epsilon = 52499$ (**33**), $68658 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**34**)) y 263 nm ($\epsilon = 46530$ (**33**), $55227 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**34**)). Estas bandas podrían estar relacionadas con transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ dentro del ligando bifenilo o con las transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$ asociadas a fosfinas coordinadas, que suelen aparecer a energías ligeramente superiores a las observadas para las transiciones $l \rightarrow a_\pi$ de las correspondientes fosfinas libres.³¹

Adicionalmente, los perfiles obtenidos para las especies **32** y **35**, muestran un ligero ensanchamiento en zonas de menor energía, lo que podría estar relacionado con la presencia de interacciones intramoleculares Au...Au en estos dos derivados, dando lugar a transiciones de carácter prohibido.

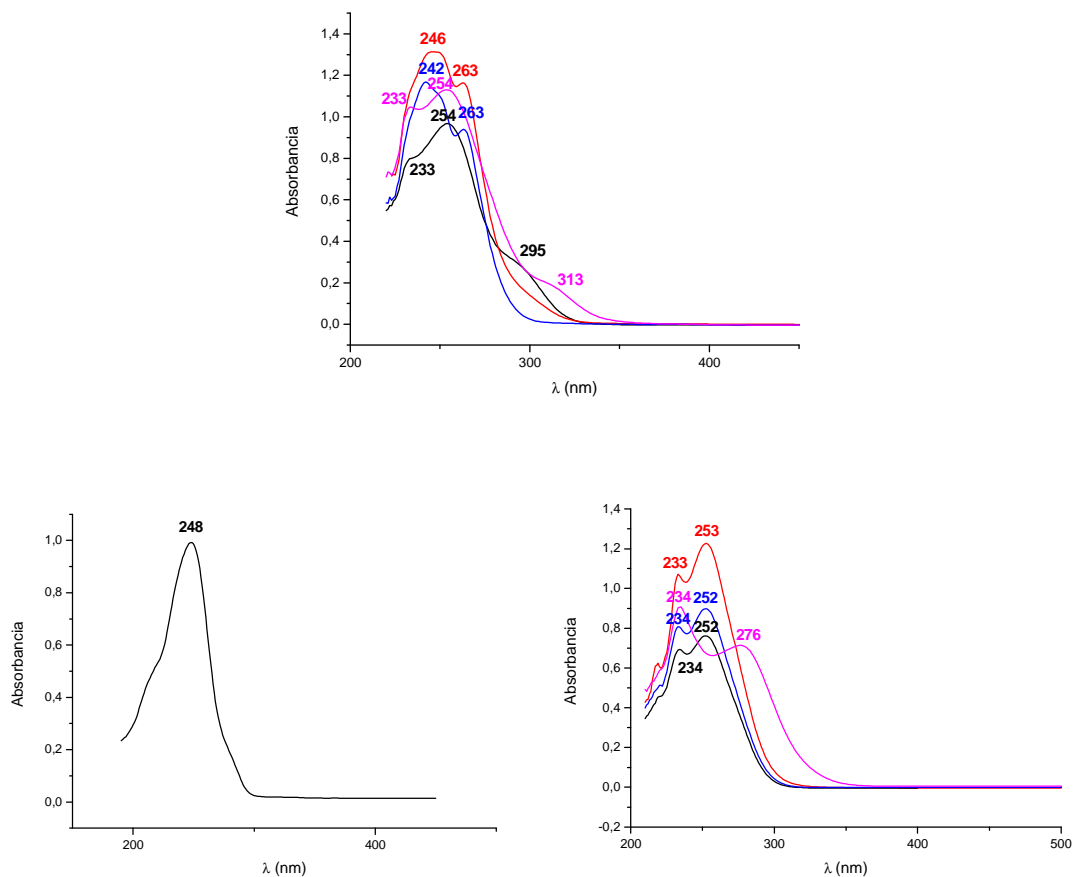


Figura IV.33. *Arriba:* espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **32** (negro), **33** (rojo), **34** (azul) y **35** (rosa) en diclorometano. *Abajo:* espectros de absorción UV-Vis del grupo bifenilo (*izda*) y de las difosfinas dppm (negro), dppe (rojo), dpppe (azul) y dppb (rosa) en diclorometano (*dcha*).

Los compuestos **32-35** muestran intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.34). Los máximos de excitación, localizados a 365 (**32**), 380 (**33**), 370 (**34**) ó 350 nm (**35**), conducen a máximos de emisión a 497 (**32**), 510 (**33**), 530 (**34**) y 610 nm (**35**) a temperatura ambiente. Estos resultados ponen de manifiesto un distinto comportamiento fotofísico de los derivados dependiendo del ligando difosfina puente que presentan. Así, los derivados con dppm (**32**), dppe (**33**) y dpppe (**34**) que, probablemente, carezcan de interacciones intramoleculares Au...Au (lo que sólo se confirma en el caso de **33**, para el que se ha determinado su estructura

crystalina) emiten en el verde, mientras que el derivado con dppb (**35**), cuya estructura cristalina confirma que presenta interacciones intramoleculares Au...Au, emite en el naranja. Es decir, que las distintas demandas geométricas de estos ligandos puente podrían determinar la orientación de las subunidades $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$, influyendo en el establecimiento de interacciones Au...Au de distinta fortaleza, lo que generaría diferentes distancias Au...Au y energías de los orbitales.

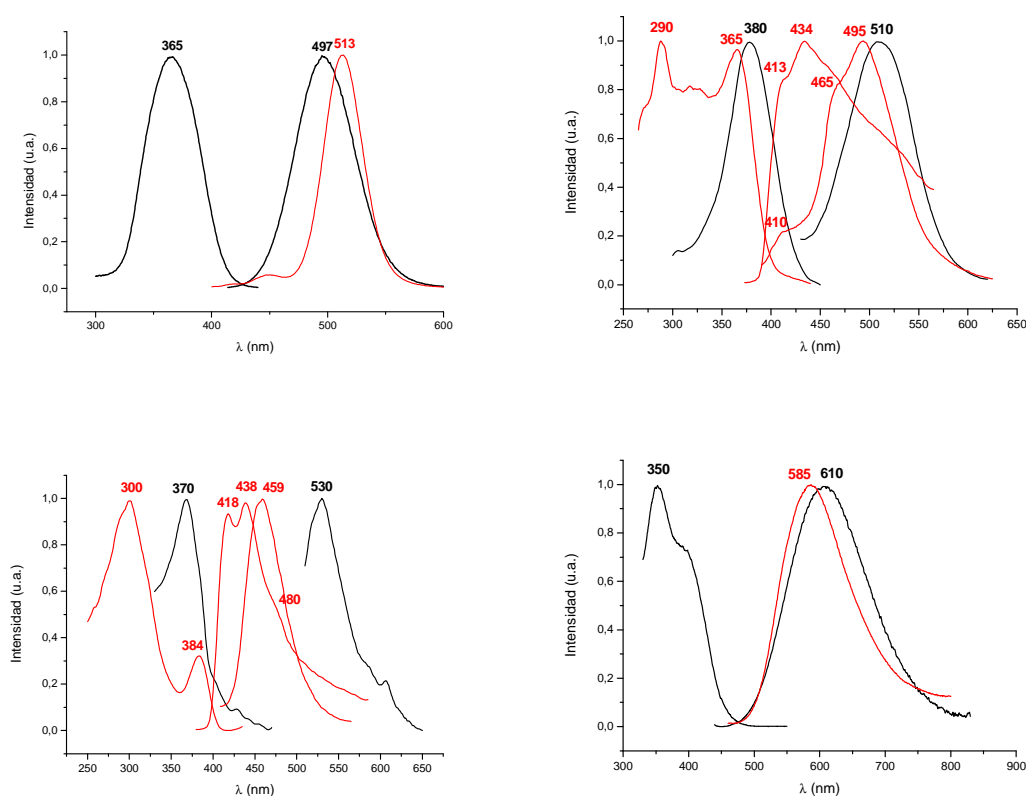


Figura IV.34. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **32** (arriba, izda), **33** (arriba, dcha), **34** (abajo, izda) y **35** (abajo, dcha) en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Las medidas de tiempos de vida de los derivados **32-35** en estado sólido a temperatura ambiente muestran los valores $\{[\tau_1 = 1.20 \mu\text{s}, (R^2 = 1.33) (\mathbf{32})] [\tau_1 = 0.18 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.18 \mu\text{s}, (R^2 = 1.12) (\mathbf{33})] [\tau_1 = 0.20 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.22 \mu\text{s}, (R^2 = 1.09) (\mathbf{34})] [\tau_1 = 0.15 \mu\text{s}, \tau_2 = 0.97 \mu\text{s}, (R^2 = 1.03) (\mathbf{35})]\}$, lo que junto con los amplios desplazamientos de

Stokes recogidos en la Figura IV.34 (7276 (**32**), 6708 (**33**), 8159 (**34**) y 12178 cm⁻¹ (**35**)), está de acuerdo con transiciones fosforescentes.

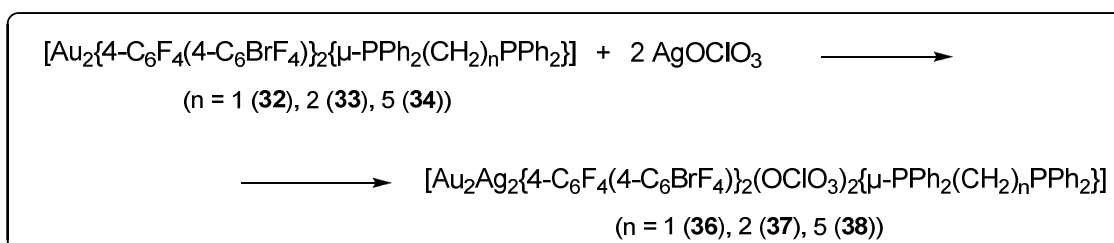
Por último, a 77 K, se aprecia un desplazamiento de las emisiones a zonas de mayor energía (495 (**33**), 459 (**34**), 585 nm (**35**)), lo que suele asociarse al carácter rígido de la estructura, responsable de que apenas varíen las distancias de enlace en el estado excitado al descender la temperatura. No obstante, en el caso del derivado **32**, el descenso de la temperatura provoca un desplazamiento del máximo de emisión hacia una zona de menor energía (513 nm), probablemente debido a que, en estas condiciones, la estructura adquiera una rigidez que provoque la aproximación de los centros de oro(I) en el estado excitado. Además, a 77 K, los derivados **33** y **34** muestran un perfil de emisión semejante al descrito para otros compuestos del presente capítulo, con dos máximos en torno a 413-418 y 434-438 nm y un hombro a 480-510 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 290$ (**33**), 300 nm (**34**)), asociado a transiciones electrónicas π - π^* localizadas en el anillo {4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}.

A la vista de los resultados obtenidos, en la línea de los descritos para compuestos similares de estequiometría Au₂P₂ con máximos de emisión en torno a 500-580 nm y tiempos de vida en el rango de los microsegundos,^{34,35} atribuimos el origen de la emisión de los derivados **32-35** a transiciones centradas en el metal.

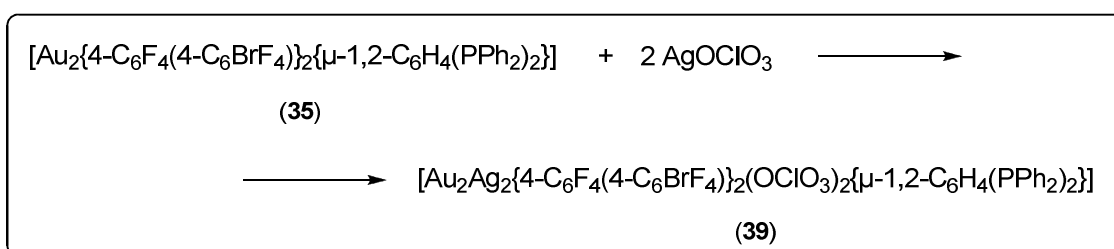
4.3.2. Reactividad de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) frente a AgOCIO_3 .

Una vez sintetizados los fosfino derivados descritos en el apartado anterior, analizamos la reactividad de los mismos frente a AgOCIO_3 , en un procedimiento semejante al realizado anteriormente con los derivados con monofosfinas.

Así, llevamos a cabo la reacción entre los compuestos $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32), 2 (33), 5 (34)) o $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) y AgOCIO_3 en proporción molar 1:2, en una mezcla 2:1 de diclorometano:dietiléter, obteniendo derivados heterometálicos de oro(I) y plata(I) con una relación molar Au:Ag 1:1. (Ecuaciones IV.8 y IV.9).



Ecuación IV.8



Ecuación IV.9

Los compuestos **36-39** se aíslan como sólidos de color naranja, estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano y acetona, parcialmente solubles en dietiléter e insolubles en hexano. Sus análisis elementales están, en todos los casos, de acuerdo con los esperados.

Nuevamente, los espectros de infrarrojo de estos derivados muestran las absorciones debidas a la presencia del ligando perhalobifenilo enlazado a oro(I) a ~ 1630 (m), ~ 1600 (m), ~ 1570 (d) y ~ 856 cm^{-1} (m), así como las correspondientes a los ligandos difosfina en el rango comprendido entre 549 y 460 cm^{-1} (m) (Tabla IV.5). Además, la existencia de una banda muy ancha desde 1200 a 950 cm^{-1} , acompañada de otra absorción a 620 cm^{-1} (m), similares a las observadas en los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\text{L}_2]_n$ (L = PPh_3 (**28**), PPh_2Py (**29**)), indica la presencia de aniones perclorato con carácter covalente al encontrarse enlazados a plata.¹²

Compuesto	IR (cm^{-1})		
	$\nu(\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\})$	$\nu(\text{OCIO}_3)$	$\nu(\text{fosfina})$
36	1628, 1598, 1573, 857	1073, 622	526, 512, 481, 460
37	1628, 1600, 1571, 856	1086, 620	524, 480
38	1627, 1599, 1566, 857	1085, 621	520, 485
39	1635, 1601, 1566, 856	1080, 620	549, 536, 516, 502

Tabla IV.5. Datos de IR de los complejos **36-39**

Los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de los derivados **36-38** muestran las señales debidas a los hidrógenos metilénicos de las fosfinas, que aparecen como un triplete por acoplamiento a los átomos de fósforo a 3.74 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 10.9$ Hz) para **36**; como un multiplete a 2.86 ppm en el caso del complejo **37**; y como dos multipletes a 2.50 (correspondiente a los grupos CH_2 enlazados a fósforo) y $1.99\text{-}1.64$ ppm (asignado a los tres grupos CH_2 restantes), con integración relativa 2:3, en el derivado **38**. Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **39** muestra únicamente un

conjunto de señales en la zona de protones aromáticos entre 7.64 y 7.27 ppm, que corresponden a todos los átomos de hidrógeno del ligando 1,2-C₆H₄(PPh₂)₂ (Tabla IV.6, p.289).

De forma similar a lo observado en los espectros de RMN de ¹⁹F de los arilderivados descritos hasta el momento en este capítulo, en los registrados para los nuevos compuestos **36-39** aparecen las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en los arilos. Las posiciones en las que se encuentran dichas señales (Tabla IV.6) no presentan cambios sustanciales con respecto a las descritas para sus precursores correspondientes **32-35** y, en el caso de los compuestos **36-38**, tampoco hay apenas variación con respecto a las señales encontradas en el espectro del complejo [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(tht)] (**25**).

El espectro de RMN de ³¹P{¹H} en CDCl₃ de estos derivados muestra un singlete a 32.4 (**36**), 39.7 (**37**), 37.1 (**38**) y 34.0 ppm (**39**), lo que indica la equivalencia de los dos átomos de fósforo presentes en la molécula, sin que se observen desplazamientos significativos de estas señales respecto a la posición en la que aparecen en sus correspondientes productos de partida **32-35**.

Por otra parte, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para estos complejos, usando ditranol como matriz. Así, los espectros MALDI-TOF(+) muestran los picos correspondientes a los fragmentos [AuAg{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(L-L)]⁺ y [Au₂Ag{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}₂(L-L)]⁺ a *m/z* = 1065 (50%) y 1639 (100%) en **36**, a 1079 (50%) y 1653 (100%) en **37**, y a 1127 (35%) y 1701 (20%) en **39**. En el caso del compuesto **38** sólo se aprecia el pico correspondiente a [Au₂Ag{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}₂(L-L)]⁺ a *m/z* = 1695 (10%). Por su parte, los espectros MALDI-TOF(-) de los compuestos **36-39** muestran como pico padre el correspondiente al anión bis(aril)aurato(I) a *m/z* = 949.

Finalmente, los intentos realizados con el fin de obtener cristales adecuados para la determinación de las estructuras de los derivados **36-39** por difracción de Rayos X fueron infructuosos, por lo que sus estructuras en estado sólido no han podido ser determinadas hasta la fecha. Sin embargo, los datos analíticos y espectroscópicos permiten identificar la naturaleza de estas especies, confirmando su estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2(\mu\text{-L-L})]$. Además, la coloración rojiza asociada a las cadenas poliméricas, que procede del acortamiento que sufre la diferencia energética HOMO-LUMO al aumentar el número de interacciones oro-oro, nos lleva a plantearnos que, probablemente, se trate de derivados con un alto número de unidades tetranucleares asociadas a través de interacciones aurofílicas intermoleculares. Así, tentativamente, y de acuerdo con los datos de que disponemos, proponemos la siguiente disposición estructural como la más probable:

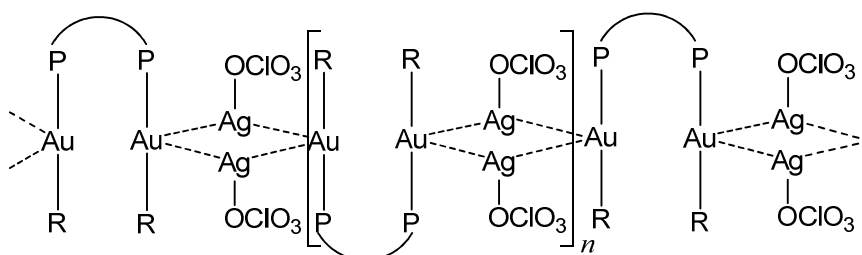


Figura IV.35

o *Estudio de las propiedades ópticas*

Registramos los espectros de absorción UV-Visible de los derivados **36-39** empleando diclorometano como disolvente y en concentración $1.6 \cdot 10^{-5}$ M. Como se aprecia en la Figura IV.36, el compuesto **36** muestra una absorción intensa a 254 nm ($\epsilon = 69692 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y un ensanchamiento en torno a 294 nm ($\epsilon = 23223 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Por su parte, el derivado **37** absorbe en torno a 244 ($\epsilon = 69409 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 262 nm ($\epsilon = 58781 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), de forma similar al compuesto **38**, que presenta máximos a 241 ($\epsilon = 49337$

$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 266 nm ($\epsilon = 28056 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Por último, el derivado **39** presenta una absorción muy intensa a 250 nm ($\epsilon = 75008 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), así como dos hombros a 276 ($\epsilon = 50565 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 308 nm ($\epsilon = 15216 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

La comparación de estos espectros con los obtenidos para sus respectivos precursores $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (**32**), 2 (**33**), 5 (**34**)) ó $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**35**), revela resultados prácticamente idénticos en los compuestos con ligandos dppe (**37**) o dpppe (**38**) y ligeramente desplazados en el caso de los derivados que presentan dppm (**36**) o dppb (**39**), si bien, nuevamente, atribuimos las absorciones observadas en todos ellos a transiciones electrónicas dentro de los ligandos bifenilo y fosfina.

Además, como ya señalábamos para **32** y **35**, los espectros UV de **36** y **39** también presentan ensanchamientos poco intensos en zonas de menor energía, debidos a transiciones prohibidas por el spín, y que podrían estar asociadas a la presencia de interacciones intermetálicas.

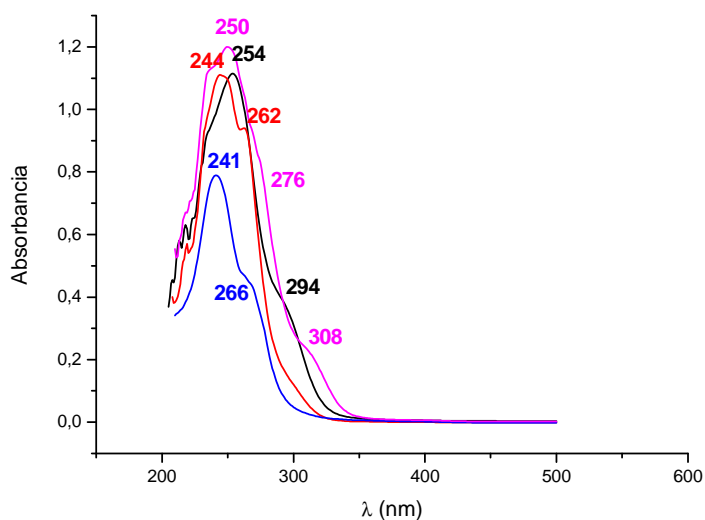


Figura IV.36. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **36** (negro), **37** (rojo), **38** (azul) y **39** (rosa) en diclorometano.

Los compuestos **36-39** muestran intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (Figura IV.37). En el caso del derivado **36**, el espectro de emisión recogido a temperatura ambiente muestra dos bandas de emisión centradas a 470 y 580 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm) o una sola banda a 580 cuando $\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, lo que implica que se trata de dos estados emisivos independientes, probablemente asociados a la existencia de interacciones Au...Au y Au...Ag. Al descender la temperatura a 77 K, observamos un desplazamiento de esos máximos de emisión a zonas de menor energía (501 y 639 nm, respectivamente), además de apreciar la aparición de un pequeño hombro en torno a 594 nm.

El derivado **37** muestra un comportamiento similar, con dos bandas de emisión a temperatura ambiente, centradas en torno a 460 y 580 nm, que se desplazan al descender la temperatura hasta 455-470 y 630 nm, lo que permite asignar para estos máximos el mismo origen que en **36**.

En el caso del derivado **38**, se obtiene un solo máximo de emisión a 585 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), que nuevamente asociamos a la existencia de interacciones intermetálicas, si bien a 77 K se observa un desdoblamiento en dos bandas de emisión centradas en 490 y 640 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), pudiendo obtener ésta última de manera independiente para el valor de $\lambda_{\text{exc}} = 545$ nm, y que asociamos a la existencia de dos estados emisivos independientes en estas condiciones.

Por último, el espectro de emisión a temperatura ambiente de **39** muestra una emisión a 457 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm), que asignamos, como en los derivados **36-38**, a las interacciones metálicas presentes, mientras que a 77 K también se aprecia el patrón previamente asignado a transiciones internas del ligando bifenilo, con dos máximos de emisión en torno a 410 y 455 nm, así como un hombro a 480 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm).

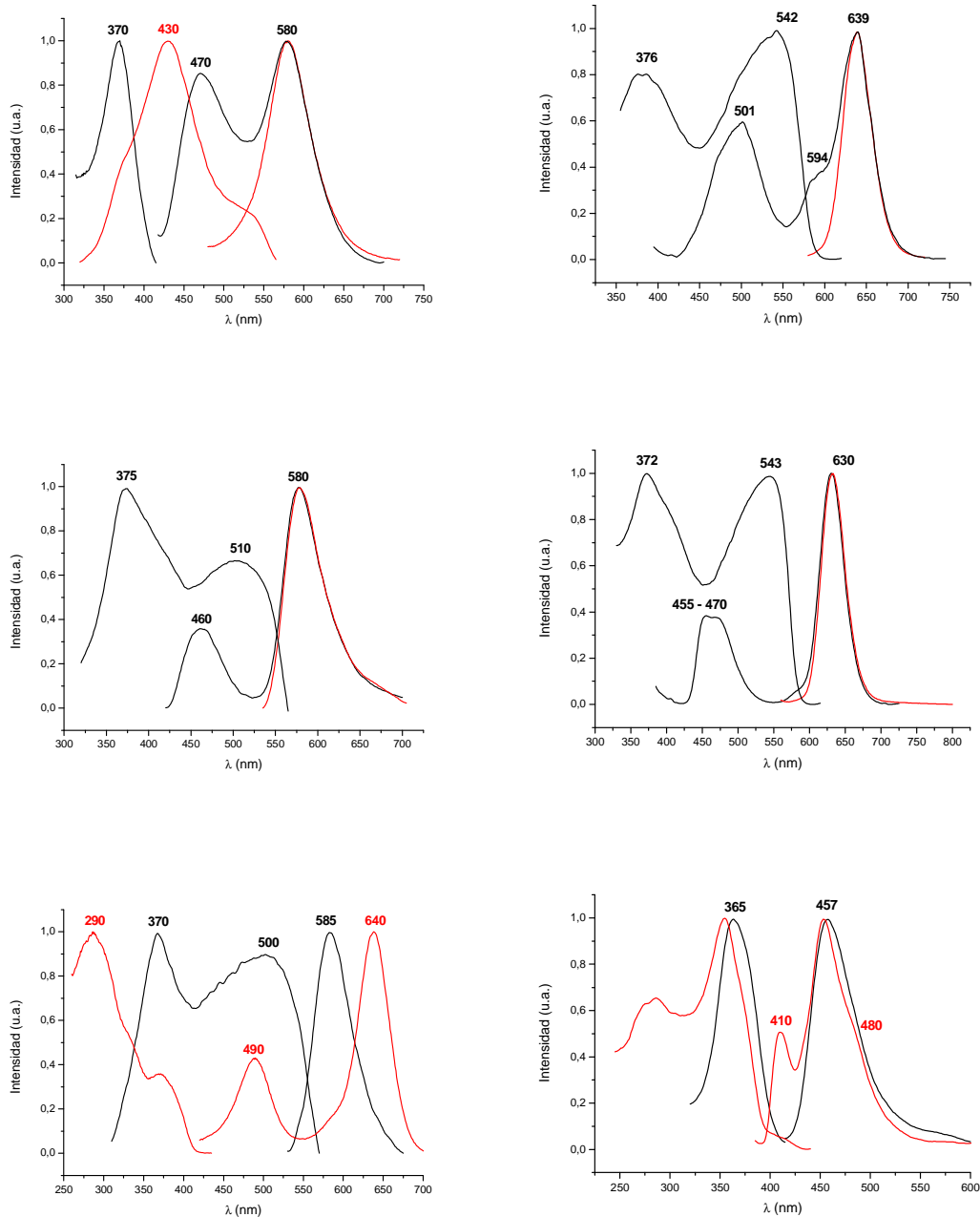


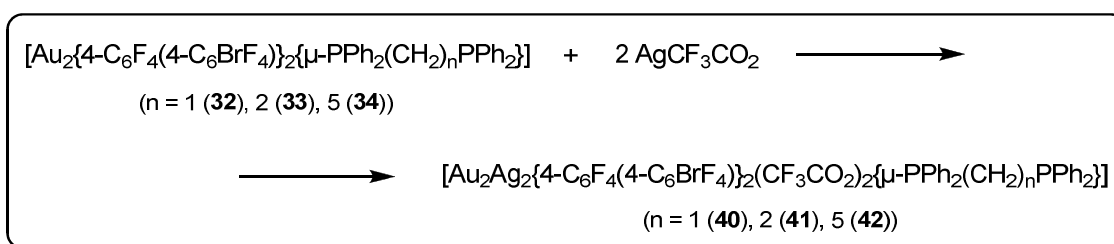
Figura IV.37. *Arriba:* espectros de excitación y emisión del compuesto **36** en estado sólido a temperatura ambiente (izda) o a 77 K (dcha). *Centro:* espectros de excitación y emisión del compuesto **37** en estado sólido a temperatura ambiente (izda) o a 77 K (dcha). *Abajo:* espectros de **38** (izda) y **39** (dcha) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Las medidas de tiempos de vida de los derivados **36-39** en estado sólido a temperatura ambiente muestran los valores $\{[\tau_1 = 0.21 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.46 \mu\text{s}, (R^2 = 1.09) (\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}); \tau_1 = 0.17 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.27 \mu\text{s}, (R^2 = 1.12) (\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}) \text{ (36)}] [\tau_1 = 0.19 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.38 \mu\text{s}, (R^2 = 1.17) (\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}); \tau_1 = 60.2 \text{ ns}, \tau_2 = 0.55 \mu\text{s}, (R^2 = 1.19) (\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}) \text{ (37)}] [\tau_1 = 0.14 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.01 \mu\text{s}, (R^2 = 1.16) \text{ (38)}] [\tau_1 = 0.17 \mu\text{s}, \tau_2 = 1.17 \mu\text{s}, \tau_3 = 6 \text{ ns}, (R^2 = 1.01) \text{ (39)}]\}$, que están de acuerdo con transiciones fosforescentes.

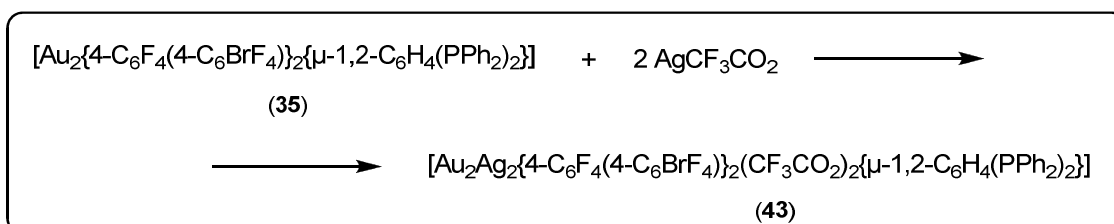
4.3.3. Reactividad de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) frente a AgCF_3CO_2 .

Por último, analizamos la reactividad de los fosfinoderivados de oro (I) $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32), 2 (33), 5 (34)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (35) frente a trifluoroacetato de plata, dado el diferente comportamiento que presenta esta sal si lo comparamos con perclorato de plata, tal como hemos visto a lo largo del presente trabajo.

Así, se llevaron a cabo las reacciones de los compuestos 32-35 con AgCF_3CO_2 en proporciones molares 1:1 o 1:2, en diclorometano, conduciendo en ambos casos a los mismos derivados. A diferencia de lo observado en las reacciones con $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (26), PPh_2Py (27)), en las que se obtenían mezclas de diferentes productos, en este caso se obtienen derivados heterometálicos de oro(I) y plata(I) de fórmula general $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-L-L})]$, tal como se muestra en las Ecuaciones IV.10 y IV.11.



Ecuación IV.10



Ecuación IV.11

Estudios realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación, así como los que se recogen en capítulos previos de la presente Memoria, ponen de manifiesto la capacidad que presenta la sal ácida AgCF_3CO_2 de reaccionar con especies básicas de Au(I) dando lugar a productos de diversa composición y con diferentes relaciones molares Au:Ag en función de la capacidad dadora del arilo que contiene el sustrato básico con el que se enfrenta. Sin embargo, en este caso los compuestos obtenidos presentan la misma relación molar Au:Ag independientemente de la estequiometría de reacción empleada.

Los compuestos **40-43** se obtienen como sólidos de color amarillo pálido y son estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter e insolubles en hexano. Sus análisis elementales están de acuerdo con los calculados teóricamente para la estequiometría propuesta.

Los espectros de infrarrojo de estos compuestos muestran, entre otras, las absorciones características del grupo arilo $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ enlazado a oro(I) a 1598 (f), 1571 (m), ~ 1100 (m) y ~ 856 cm^{-1} (m), así como las correspondientes a los ligandos fósforo dadores en el rango $547\text{-}459$ cm^{-1} (m) (Tabla IV.7). Además, se confirma la presencia de los aniones trifluoroacetato en la molécula con la aparición de las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-F})$ del ligando a ~ 1645 (f) y ~ 1180 cm^{-1} (a).

Compuesto	IR (cm^{-1})		
	$\nu(\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\})$	$\nu(\text{CF}_3\text{CO}_2)$	$\nu(\text{fosfina})$
40	1571, 1102, 856	1648, 1174	524, 508, 479, 459
41	1598, 1572, 1108, 858	1648, 1177	521, 491
42	1598, 1571, 1102, 855	1644, 1190	521, 484
43	1098, 856	1645, 1197	547, 534, 518, 501

Tabla IV.7. Datos de IR de los complejos **40-43**.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 confirman la presencia de los ligandos difosfina así como la equivalencia de los dos átomos de fósforo en estos compuestos, dando lugar a un único singlete que aparece a frecuencias casi idénticas a las descritas para los complejos **36-39** y para sus correspondientes productos de partida **32-35**.

Además, los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de los derivados **40-43** muestran las señales debidas a los hidrógenos metilénicos y aromáticos (**40-42**) o aromáticos (**43**) de las fosfinas con el mismo patrón y en posiciones muy parecidas a las de los complejos **32-35** (Tabla IV.8, p.289).

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F de CDCl_3 de cada uno de estos productos muestra las resonancias de los cuatro tipos de átomos de flúor inequivalentes presentes en el ligando $4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$. A la vista de los datos recogidos en la Tabla IV.8, podemos afirmar que los espectros de RMN de ^{19}F de los derivados **40-43** no presentan cambios sustanciales con respecto a los aril complejos de partida.

Por último, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para estos complejos, usando ditranol como matriz. Así, los espectros MALDI-TOF(+) muestran los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L-L})]^+$ a $m/z = 1065$ (50%, **40**), 1079 (85%, **41**), 1121 (5%, **42**) ó 1127 (30%, **43**), $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L-L})]^+$ a $m/z = 1169$ (70%, **41**), 1211 (50%, **42**) ó 1215 (15%, **43**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{L-L})]^+$ a $m/z = 1639$ (25%, **40**) ó 1699 (40%, **43**). Por su parte, los espectros de MALDI-TOF(-) de estos complejos muestran los fragmentos $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ a $m/z = 333$ (50%, **42**; 100%, **43**) y $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ a $m/z = 555$ (25%, **43**).

La estructura de los complejos **40**, **41** y **43** se determinó inequívocamente por difracción de Rayos X a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución de cada uno de ellos en diclorometano. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinamiento de estas estructuras se recogen en las tablas D39, D41 y D43 y las principales distancias y ángulos de enlace de las mismas en las tablas D40, D42 y D44 (ver Experimental).

Las estructuras cristalinas de estos derivados consisten en unidades dinucleares $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-L-L})]$ (L = dppm (**40**), dppe (**41**), dppb (**43**)) y $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ dispuestas alternadamente y conectadas entre sí mediante contactos cortos Au...Ag no soportados por puentes, dando lugar a la formación de cadenas poliméricas (Figuras IV.39, IV.41 y IV.43). Los tres compuestos cristalizan en el grupo espacial P-1 del sistema triclinico, localizándose los centros de inversión en el centro de las unidades $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$, en el caso de los compuestos **40** y **43**, o en el centro del enlace C-C del grupo etileno de la difosfina, en el compuesto **41**. Además, estos compuestos cristalizan con disolvente, de modo que encontramos media molécula de hexano y una de agua en el compuesto **40**, una molécula de hexano en el compuesto **41** y media molécula de diclorometano en el compuesto **43**, por unidad tetranuclear.

Los contactos Au...Ag, de 2.8377(7) y 2.7984(8) Å en **40**, 2.8888(4) y 2.8855(4) Å en **41**, y 2.9106(10) y 2.8532(9) Å en **43**, son, en general, algo más cortos que los encontrados en otras especies poliméricas que contienen la unidad $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ y centros de oro(I) conectados entre sí, como $[\text{AuAgR}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{tht})]_n$ (R = C_6F_5 , C_6Cl_5), $[\text{AuAg}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{tht})]_n$,⁹ $[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{RCO}_2)_4(\text{tht})_x]_n$ (x = 1, R = CF_3 , CF_2CF_3 ; x = 3, R = CF_2CF_3 ; mes = mesitol, 2,4,6- $\text{C}_6\text{Me}_3\text{H}_2$), $\{[\text{AuAg}_4(\text{mes})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{tht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$,²¹ $(\text{NBu}_4)_2[\text{AuAg}_4(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2$

$(\text{CF}_3\text{CO}_2)_5]^{22}$ o $[\text{AuAg}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]_n$,²³ en los que la distancia Au-Ag oscila entre 2.8135(5) y 3.1347(7) Å y presenta un valor promedio de 2.9054 Å.

Además de estos contactos metal-metal, como es habitual en los derivados que contienen la unidad dímica $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$, se observan en todos los casos interacciones intramoleculares $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 2.8214(14) y 2.8860(16) Å en **40**, 2.8671(5) Å en **41**, y 2.8605(16) y 2.9293(19) Å en **43**, favorecidas (e incluso forzadas) por la presencia de los ligandos trifluoroacetato puente. Estas distancias Ag-Ag son, por lo general, algo más cortas que las observadas en los ejemplos previamente mencionados, con valores de entre 2.8424(8) y 3.0958(7) Å y un valor promedio de 2.9691 Å. Sin embargo, y de forma similar a lo comentado en las estructuras cristalinas de los compuestos **33** y **35**, mientras que en los complejos que contienen bis(difenilfosfino)metano o 1,2-bis(difenilfosfino)benceno los centros de oro mantienen también interacciones intramoleculares de 2.9830(5) Å en **40** y 2.9884(5) Å en **43**, en el caso del derivado **41** la presencia de un átomo de carbono más entre los fósforos en el ligando dppe que en dppm hace que los centros de oro se sitúen a una distancia superior a 6.8 Å, por lo que no mantienen interacción alguna.

Como es habitual en los centros de oro(I), éstos presentan un entorno prácticamente lineal, si no se tienen en cuenta los contactos intermetálicos, (C-Au-P 174.8(2)° y 173.9(3)° en **40**, 175.85(15)° y 177.58(14)° en **41**, y 173.0(3)° y 175.6(3)° en **43**), por coordinación al C_{ipso} del arilo (con distancias Au-C de 2.052(8) y 2.047(9) Å en **40**, de 2.052(5) y 2.056(5) Å en **41**, y de 2.079(13) y 2.044(9) Å en **43**) y al átomo de fósforo del ligando difosfina con distancias Au-P de 2.287(2) y 2.275(2) Å en **40**, de 2.2840(12) y 2.2862(12) Å en **41**, y de 2.268(3) y 2.285(2) Å en **43**. Estos valores son semejantes a los encontrados en los compuestos **33** y **35**, comprendidos en los rangos Au-C = 2.045(10)-2.066(4) Å y Au-P = 2.272(2)-2.295(3) Å.

Igualmente, cabe señalar la disposición de los anillos fenílicos del ligando 4-C₆F₄(4-C₆BrF₄), que forman ángulos diedrales de 54.52(15)° y 59.63(15)° en **40**, de 51.31(15)° y 50.14(15)° en **41**, y de 73.90(51)° y 63.03(28)° en **43**. El valor medio, de 58.75°, es, por tanto, semejante al ángulo encontrado para el ligando libre 1,4-C₆BrF₄(4-C₆BrF₄) (60.2(1)°),¹¹ así como a los encontrados para los compuestos **33** y **35**, de 55.79(19)° y 52.12(29)°-58.80(30)°, respectivamente.

Por último, merece la pena destacar que en el derivado **40** los átomos de plata de una de cada dos unidades [Ag₂(CF₃CO₂)₂] mantienen una interacción corta con un átomo de carbono *meta* de un fenilo de la difosfina (ver Figura IV.39), con una distancia Ag-C de 2.666(12) Å, situación poco frecuente. En cambio, en los derivados **41** y **43** se observa que los átomos de plata de una de cada dos unidades Ag₂(CF₃CO₂)₂ mantienen una interacción corta con un átomo de carbono *ipso* del ligando perhalobifenilo (ver Figuras IV.41 y IV.43), con distancias Ag-C de 2.704(5) Å en **41** y de 2.698(12) Å en **43**, situación algo más frecuente que la anterior. Las distancias Ag-C observadas son superiores a las encontradas en los polímeros de Au/Ag citados anteriormente, que quedan comprendidas en el rango 2.362(6)-2.648(6) Å y presentan un valor promedio de 2.526 Å.

Este hecho previsiblemente traería como consecuencia la presencia de diferentes entornos de coordinación para los centros de plata implicados en estos enlaces débiles (Ag(2)) con respecto a los que no participan en los mismos (Ag(1)), si bien, tanto los ángulos O-Ag-O como los Ag-Ag-Au son semejantes para los dos tipos de átomos de plata en el derivado **40** (ver Tabla D40) aunque los Ag-Ag-Au difieren ligeramente en los compuestos **41** y **43** (ver Tablas D42 y D44). En cuanto a las distancias de enlace Ag-O, que debieran ser superiores para los centros de plata Ag(2), éstas, de 2.204(8) y 2.233(9) Å en **40** y de 2.192(4) y 2.197(4) Å en **41**, son, por el contrario, similares a las

de Ag(1) (2.184(8) y 2.181(7) Å en **40**, 2.189(4) y 2.188(4) Å en **41**), mostrándose únicamente una de ellas como ligeramente superior a las que implican a los centros de plata Ag(1). En el caso del derivado **43**, se observan distancias superiores para los centros de plata Ag(2) (ver Tabla D44). Todas estas distancias Ag-O son comparables a las encontradas en los compuestos con unidades $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ mencionados anteriormente.

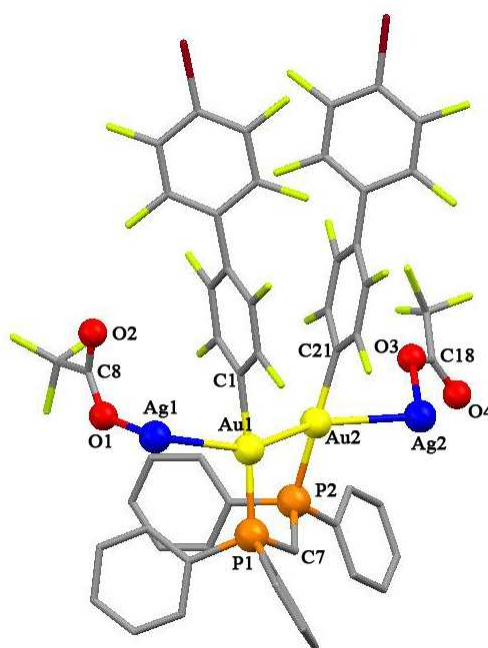


Figura IV.38. Unidad asimétrica del compuesto **40** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad.

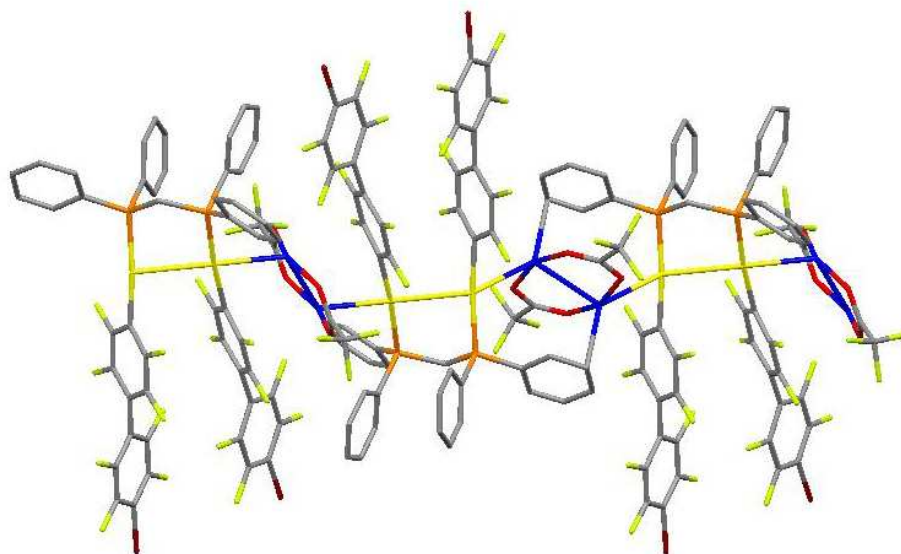


Figura IV.39. Estructura cristalina del compuesto **40**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

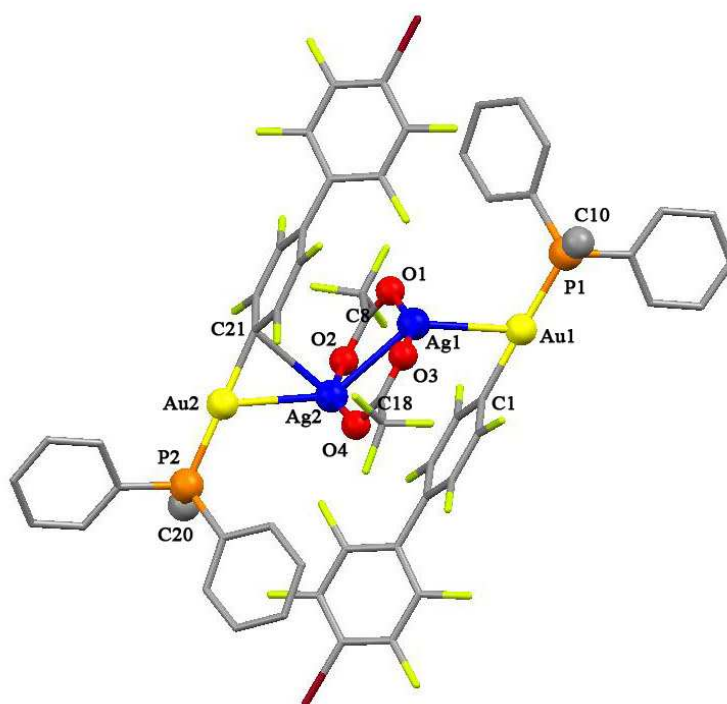


Figura IV.40. Unidad asimétrica del compuesto **41** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad.

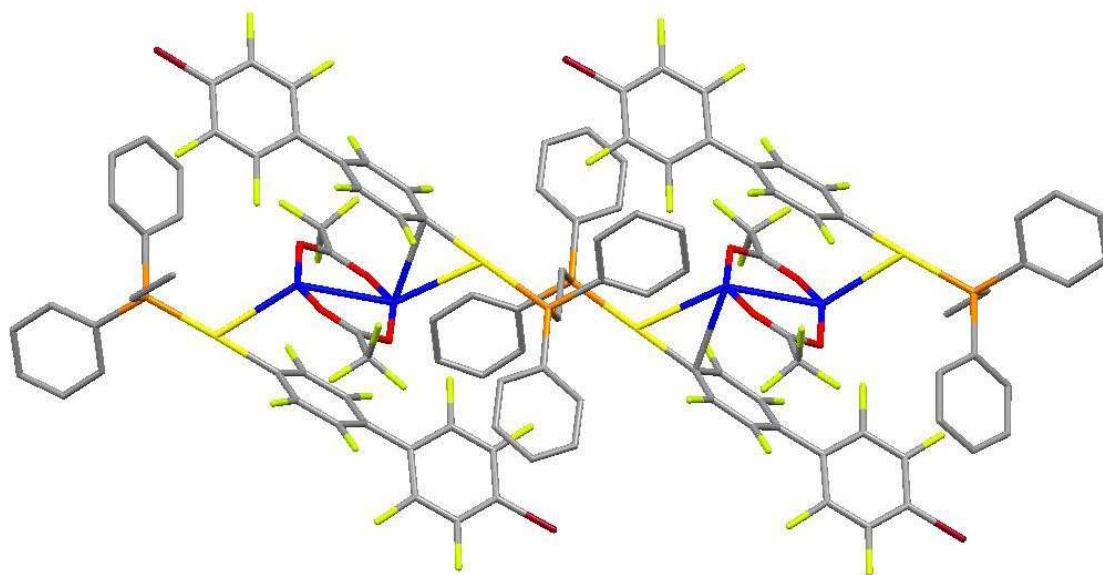


Figura IV.41. Estructura cristalina del compuesto **41**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

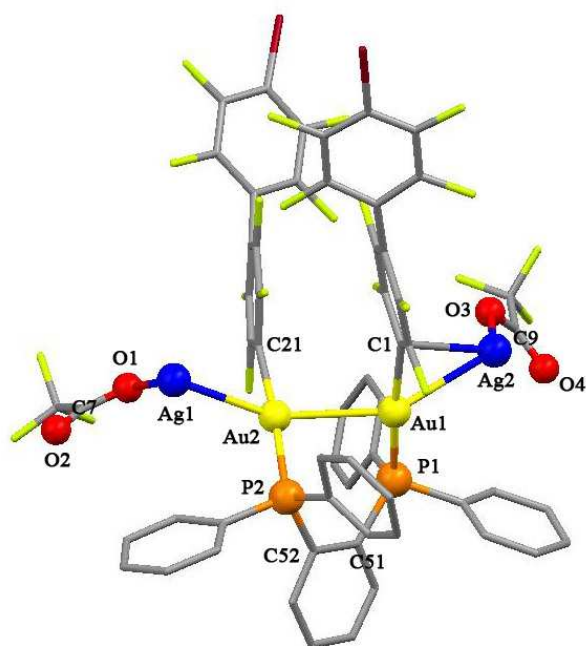


Figura IV.42. Unidad asimétrica del compuesto **43** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad.

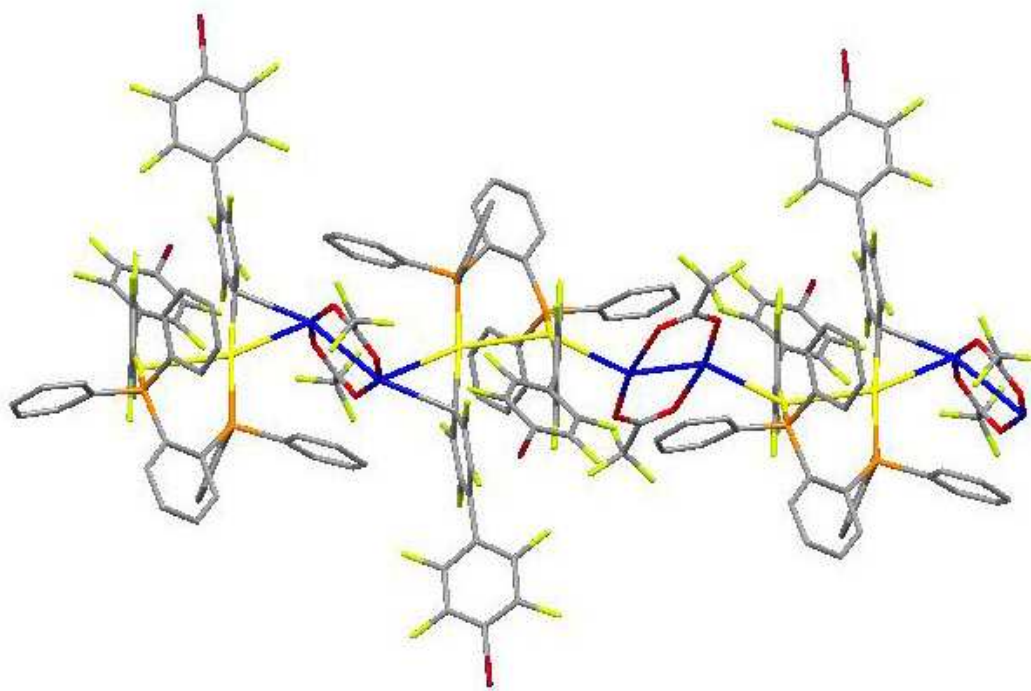


Figura IV.43. Estructura cristalina del compuesto **43**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

o *Estudio de las propiedades ópticas*

Registramos los espectros de absorción UV-Visible de los derivados **40-43** empleando diclorometano como disolvente y con concentración $1.6 \cdot 10^{-5}$ M. Como se aprecia en la Figura IV.44, estos compuestos absorben en zonas de alta energía, asociadas generalmente a los ligandos. En primer lugar, el compuesto **40** muestra dos absorciones intensas a 234 ($\epsilon = 68736 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 254 nm ($\epsilon = 83249 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), además de un ensanchamiento en torno a 295 nm ($\epsilon = 26085 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Por su parte, el derivado **41** absorbe en torno a 242 ($\epsilon = 51545 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 262 nm ($\epsilon = 41497 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), de forma similar al compuesto **42**, que presenta máximos a 241 ($\epsilon = 57294 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 264 nm ($\epsilon = 41596 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Finalmente, el derivado **43** muestra dos absorciones muy intensas a 238 nm ($\epsilon = 87199 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 251 nm ($\epsilon = 88909 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), así como un débil ensanchamiento a 310 nm ($\epsilon = 15231 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Comparando estos espectros con los obtenidos para sus respectivos precursores $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (**32**), 2 (**33**), 5 (**34**)) o $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-(C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**35**), apreciamos resultados prácticamente idénticos, por lo que asociamos estas absorciones a transiciones electrónicas dentro de los ligandos bifenilo ($\pi \rightarrow \pi^*$) y fosfina ($\sigma \rightarrow a_\pi$).

Además, en los derivados con ligandos dppm (**40**) o dppb (**43**), como ya sucedía en sus respectivos precursores **32** y **35**, se aprecia una tercera absorción, de carácter muy débil, asociada a transiciones prohibidas y que atribuimos a la presencia de interacciones intermetálicas.

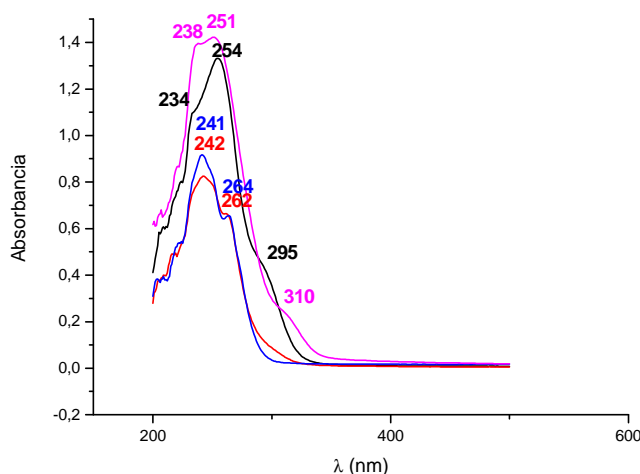


Figura IV.44. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **40** (negro), **41** (rojo), **42** (azul) y **43** (rosa) en diclorometano.

Los compuestos **40**, **41** y **43** muestran intensa luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K, si bien el derivado **42** sólo emite a baja temperatura (Figura IV.45). Así, a temperatura ambiente, los máximos de excitación, localizados a 350 (**40**), 365 (**41**) ó 375 nm (**43**), conducen a máximos de emisión a 560 (**40**), 470 (**41**) y 435 nm (**43**).

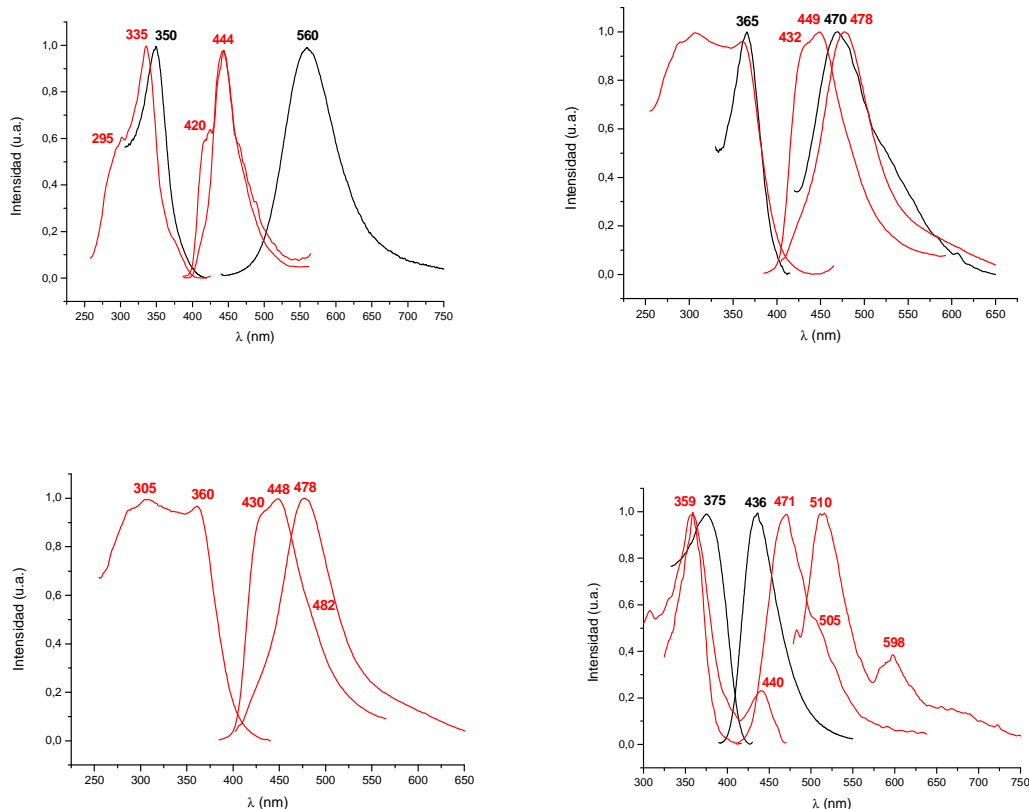


Figura IV.45. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **40** (arriba, izda), **41** (arriba, dcha), **42** (abajo, izda) y **43** (abajo, dcha) en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Estos resultados difieren considerablemente de los obtenidos para los respectivos precursores (**32-35**) en idénticas condiciones, revelando un desplazamiento hacia el azul derivado de la presencia de AgCF_3CO_2 que, al combinarse con unidades $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-difosfina}\}]$, provoca un aumento de la separación entre los orbitales HOMO y LUMO debido a la estabilización de los orbitales HOMO, basados en los centros de oro, por interacción con los centros de plata. Así, por ejemplo, si analizamos con mayor detalle la incorporación del complejo $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-dppb}\}]$ (**35**) en la estructura polímera $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-dppb}\}]$ (**43**), puesto que podemos correlacionar las propiedades ópticas de **35** y **43** con las estructuras

moleculares determinadas por difracción de Rayos X (Figuras IV.32 y IV.42), apreciamos que la distancia Au...Au en **43** (2.9884(5) Å) es en torno a 0.04 Å superior a la encontrada para el precursor **35** (2.9367(5) y 2.9521(5) Å). La elongación de la distancia Au...Au en el compuesto **43** supone una debilitación de la interacción metal-metal y, en consecuencia, el desplazamiento de la emisión hacia mayor energía.

El caso de los derivados con dppm (**32**, **40**) muestra un comportamiento inverso, de tal forma que la incorporación de AgCF₃CO₂ provoca un desplazamiento del máximo de emisión observado en **32** (497 nm) hacia menores energías (560 nm). Este hecho puede deberse a que la presencia de trifluoroacetato de plata favorezca una disposición estructural con interacciones intramoleculares entre los centros de oro(I) que, en cambio, no estén presentes en el precursor [Au₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂{μ-dppm}] (**32**), si bien no podemos establecer una afirmación concluyente al desconocer la estructura cristalina del mismo.

Las medidas de tiempos de vida de los derivados **40-43** en estado sólido a temperatura ambiente muestran los valores {[τ₁ = 0.18 μs, τ₂ = 1.20 μs, (R² = 1.07) (**40**)] [τ₁ = 0.20 μs, τ₂ = 1.31 μs, (R² = 1.05) (**41**)] [τ₁ = 55 ns, τ₂ = 0.40 μs, (R² = 1.19) (**43**)]}, lo que, junto con los desplazamientos de Stokes recogidos en la Figura IV.45 (10714 (**40**), 6120 (**41**) y 3731 cm⁻¹ (**43**)), parece estar de acuerdo con transiciones fosforescentes.

Por último, al descender la temperatura a 77 K, los espectros de emisión muestran máximos desplazados hacia zonas de menor energía (478 (**41**, **42**), 510 nm (**43**)), debido a una compresión de la estructura en tales condiciones que provoca un acercamiento de los centros de oro(I). Sin embargo, el derivado **40** muestra,

nuevamente, un comportamiento opuesto a la tendencia anteriormente descrita, con un máximo de emisión desplazado hacia el azul (444 nm), revelando una cierta rigidez estructural que impide la aproximación de los centros de oro en el estado excitado.

Además, a baja temperatura, los espectros de emisión de estos derivados muestran el perfil vibracional asociado a transiciones electrónicas π - π^* localizadas en el anillo {4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}, con máximos a 420-430 y 449 y hombro en torno a 480 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm).

○ *Cálculos teóricos*

A la vista de las diferentes propiedades ópticas observadas para los difosfino precursores de oro(I) y sus respectivos derivados heteronucleares de oro(I) y plata(I), se han realizado cálculos DFT y TD-DFT sobre modelos simplificados de los complejos **35** y **43**. Así, para el compuesto **35** hemos escogido el modelo $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-(4-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-dppb})]$ **35a** y, para el derivado **43**, empleamos el modelo $[\text{Au}_2\text{Ag}_4\{4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-(4-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\mu\text{-dppb})]$ **43a** (Figura IV.46). Estos modelos representan la situación encontrada en estado sólido puesto que incluyen todas las interacciones metalofílicas observadas experimentalmente.

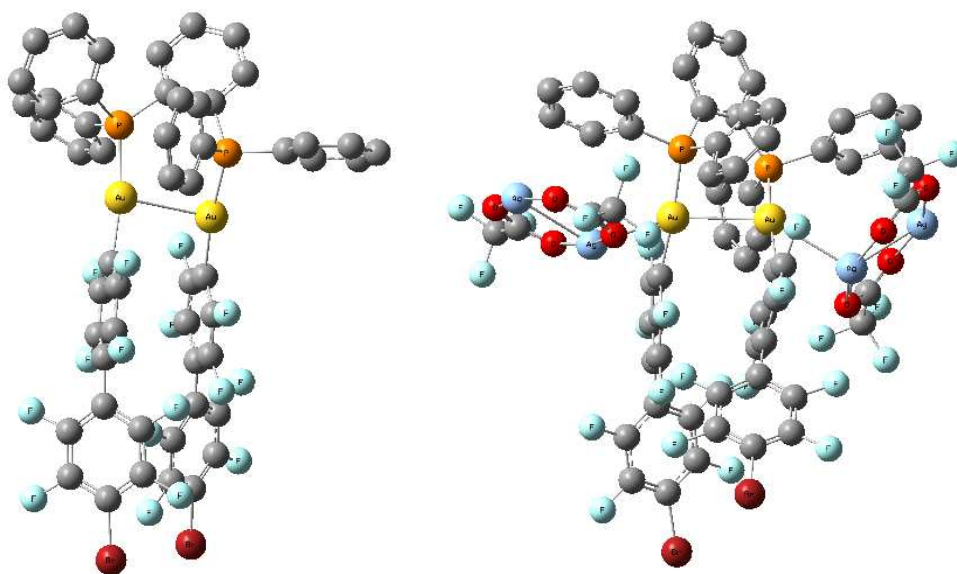


Figura IV.46. Modelos teóricos correspondientes a **35a** (izquierda) y **43a** (derecha).

En primer lugar, se ha analizado la naturaleza de los orbitales frontera a partir de los resultados obtenidos de los cálculos puntuales DFT-B3LYP. En el caso del modelo dinuclear de oro(I) $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-(4-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-dppb})]$ **35a**, el orbital ocupado de más alta energía HOMO está mayoritariamente localizado (51%) en los centros metálicos y el análisis de su forma revela un carácter $5dz^2\sigma^*$. Además, para este orbital, existen

contribuciones menores por parte de los ligandos perhalofenilo (38%) y difosfina (11%). El orbital vacío de más baja energía LUMO está centrado mayoritariamente en el ligando fosfina (89%) con una menor contribución de los centros de oro(I) (7%). Recientemente, se propuso una asignación similar del orbital LUMO para derivados dinucleares tiolatodifosfinooro(I).³⁶ Otros orbitales moleculares vacíos, como LUMO+1, LUMO+2 y LUMO+3 muestran un carácter similar (Figura IV.47). El análisis de población que recoge la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales frontera se muestra en la Tabla IV.9.

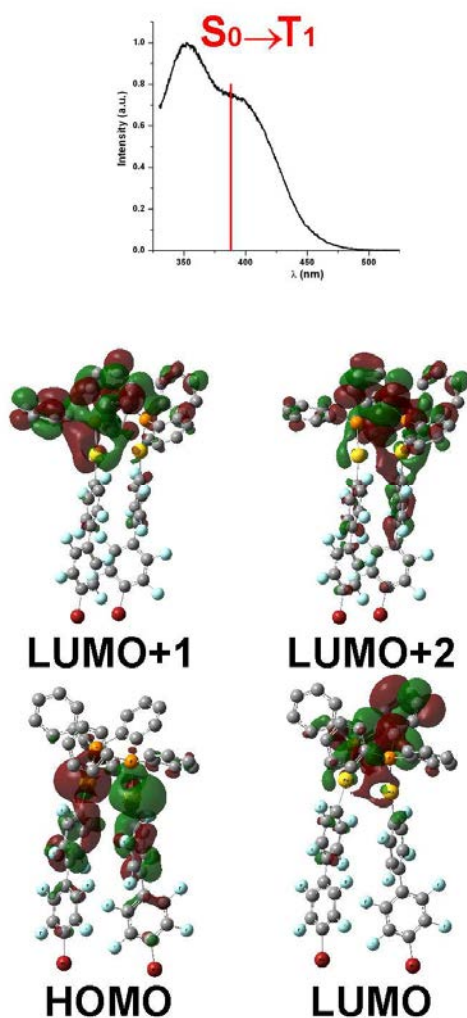


Figura IV.47. Transición teórica singlete-triplete (línea roja) comparada con el espectro de excitación del complejo **35** en estado sólido a temperatura ambiente (arriba); orbitales moleculares más importantes implicados en la transición $S_0 \rightarrow T_1$.

Modelo (orbital)	% Au	% Ag	%C ₆ F ₄ -C ₆ F ₄ Br	%dppb	% CF ₃ CO ₂
35a (LUMO+3)	9	-	23	68	-
35a (LUMO+2)	10	-	12	78	-
35a (LUMO+1)	10	-	5	85	-
35a (LUMO)	7	-	4	89	-
35a (HOMO)	51	-	38	11	-
43a (LUMO)	23	10	16	48	3
43a (HOMO)	2	0	97	0	1
43a (HOMO-1)	38	14	32	12	4
43a (HOMO-2)	1	2	95	1	1

Tabla IV.9. Contribución de las diferentes partes de los modelos **35a** y **43a** en los orbitales moleculares frontera implicados en la transición singlete-triplete más baja.

En el caso del sistema modelo [Au₂Ag₄{4-C₆F₄-(4-C₆BrF₄)₂(CF₃CO₂)₄(μ-dppb)] **43a**, el carácter de los orbitales frontera muestra diferencias significativas con respecto al precursor dinuclear de oro(I). Así, el orbital HOMO está mayoritariamente localizado en los ligandos perhalofenilo enlazados a oro(I), mientras que el orbital que presenta carácter 5dz²σ* en los metales, con cierta contribución de los ligandos perhalofenilo es ahora HOMO-1 (HOMO en el modelo de oro(I) **35a**). El orbital HOMO-2 está principalmente localizado en los ligandos perhalofenilo. Otra diferencia interesante reside en el carácter del orbital vacío de menor energía LUMO, que aparece localizado en los metales Ag(I)⋯Au(I)⋯Au(I)⋯Ag(I), con una menor contribución de los ligandos 1,2-difenilfosfinobenceno y perhalofenilo (Figura IV.48 y Tabla IV.9).

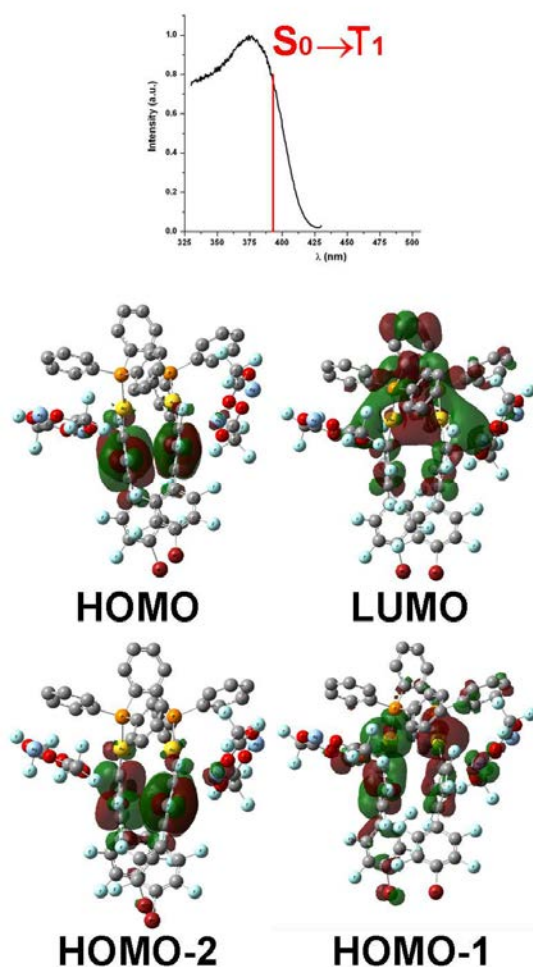


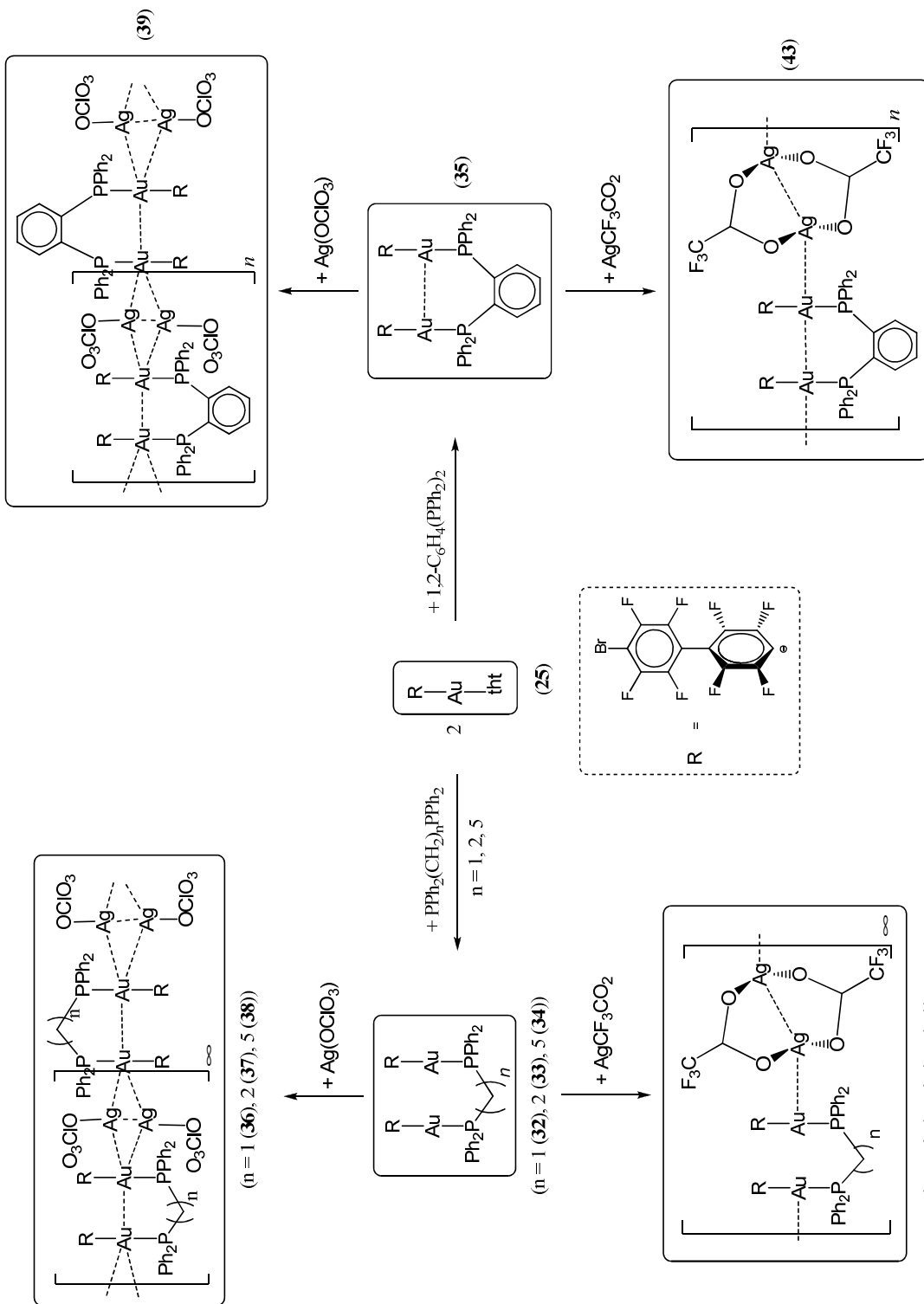
Figura IV.48. Transición teórica singlete-triplete (línea roja) comparada con el espectro de excitación del complejo **43** en estado sólido a temperatura ambiente (arriba); orbitales moleculares más importantes implicados en la transición $S_0 \rightarrow T_1$.

Como se ha comentado previamente, los sistemas $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-(4-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-dppb})]$ **35a** y $[\text{Au}_2\text{Ag}_4\{4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-(4-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\mu\text{-dppb})]$ **43a** muestran emisiones fosforescentes, aunque de distinta energía. El empleo de cálculos TD-DFT permite estimar la primera excitación teórica de carácter triplete y los orbitales que contribuirían en ambas emisiones fosforescentes, lo que nos permitiría explicar el distinto comportamiento fotofísico de ambas especies. La energía calculada para el triplete de excitación más bajo en el modelo **35a** es 388 nm, valor comparable al

obtenido en el espectro de excitación experimental (Figura IV.47). Los cálculos TD-DFT realizados también predicen que los orbitales que contribuyen a esta transición son principalmente HOMO y LUMO, con cierta contribución de LUMO+1 a LUMO+3. Teniendo en cuenta el carácter mencionado anteriormente para estos orbitales, podemos asignar la emisión fosforescente del complejo **35** como una transición electrónica triplete mezcla de una transferencia de carga centrada en los metales $^3(\text{MC})$ así como de una transferencia de carga desde centros metálicos al ligando (1,2-difenilfosfinobenceno) $^3(\text{MLCT})$.

También se ha calculado el triplete de excitación más bajo en el modelo **43a**, obteniendo un valor teórico de 393 nm, próximo al valor experimental de 375 nm (Figura IV.48). Los orbitales implicados en esta excitación singlete-triplete son el HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 y el orbital vacío LUMO. Esta combinación de orbitales indicaría que la emisión fosforescente proviene de una transición electrónica de carácter triplete mezcla de una transferencia de carga del ligando (perhalofenilo) a los centros metálicos (Ag-Au-Au-Ag) $^3(\text{LMCT})$ así como de una transferencia de carga de las unidades metálicas (Au-Au) a los metales (Ag-Au-Au-Ag). De lo anterior se deduce que la introducción de dímeros de trifluoroacetato de plata(I) en la estructura provoca cambios importantes en la estructura electrónica de los orbitales frontera, generando cambios en el carácter de las correspondientes transiciones singlete-triplete. Las transiciones electrónicas calculadas asignadas a las emisiones fosforescentes de los complejos **35** y **43** serían las responsables de las distintas energías de emisión observadas para cada tipo de compuesto.

A continuación, en el Esquema IV.4, se recogen a modo de resumen las reacciones y productos descritos en este apartado.



Esquema IV.4

Tabla IV.4. Datos de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de los complejos **32-35**.

Compuesto	^1H RMN δ (ppm)		^{19}F RMN δ (ppm)		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN δ (ppm)	
	H aromáticos		(m, 4F, F ₂) (m, 4F, F ₃)		(m, 4F, F ₄) (m, 4F, F ₅) Au(I)-PPh ₂	
32	7.80-7.55 (m, 8H), 7.49-7.28 (m, 12H)	3.65 (t, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}(\text{H-P}) = 9.2$ Hz)	-116,5	-133,9	-137,1	-140,5
33	7.86-7.65 (m, 8H), 7.65-7.37 (m, 12H)	2.84 (m, 4H, CH ₂)	-116,8	-133,2	-137,0	-139,8
34	7.83-7.58 (m, 8H), 7.57-7.36 (m, 12H)	2.48 (m, 4H, CH ₂), 1.95-1.63 (m, 6H, CH ₂)	-116,4	-133,2	-137,0	-140,0
35	7.62-7.26 (m, 24H)		-114,7	-133,5	-137,2	-141,0

Tabla IV.6. Datos de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de los complejos **36-39**.

Compuesto	^1H RMN δ (ppm)		^{19}F RMN δ (ppm)		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN δ (ppm)	
	H aromáticos		(m, 4F, F ₂) (m, 4F, F ₃)		(m, 4F, F ₄) (m, 4F, F ₅) Au(I)-PPh ₂	
36	7.93-7.57 (m, 8H), 7.51-7.30 (m, 12H)	3.74 (t, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}(\text{H-P}) = 10.9$ Hz)	-115,9	-133,8	-137,1	-140,2
37	7.88-7.66 (m, 8H), 7.61-7.41 (m, 12H)	2.86 (m, 4H, CH ₂)	-116,7	-133,2	-137,0	-139,8
38	7.84-7.59 (m, 8H), 7.56-7.38 (m, 12H)	2.50 (m, 4H, CH ₂), 1.99-1.64 (m, 6H, CH ₂)	-116,3	-133,2	-137,0	-139,9
39	7.64-7.27 (m, 24H)		-114,5	-133,5	-137,2	-140,9

Tabla IV.8. Datos de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de los complejos **40-43**.

Compuesto	^1H RMN δ (ppm)		^{19}F RMN δ (ppm)		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN δ (ppm)	
	H aromáticos		(m, 4F, F ₂) (m, 4F, F ₃)		(m, 4F, F ₄) (m, 4F, F ₅) Au(I)-PPh ₂	
40	7.79-7.59 (m, 8H), 7.51-7.28 (m, 12H)	3.80 (t, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}(\text{H-P}) = 11.0$ Hz)	-115,6	-133,7	-137,0	-140,0
41	7.91-7.63 (m, 8H), 7.63-7.34 (m, 12H)	2.87 (s a, 4H, CH ₂)	-116,3	-133,1	-137,0	-139,6
42	7.86-7.58 (m, 8H), 7.58-7.32 (m, 12H)	2.51 (m, 4H, CH ₂), 1.95-1.65 (m, 6H, CH ₂)	-116,0	-133,1	-137,0	-139,7
43	7.61-7.28 (m, 24H)		-114,2	-133,4	-137,2	-141,0

4.4. Bibliografía

- [1] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 77.
- [2] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Colera, I.; De Jesús, E. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 121.
- [3] Blanco, M. C.; Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3042.
- [4] Blanco, M. C.; Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4116.
- [5] Blanco, M. C.; Fernández, E. J.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Crespo, O.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Organometallics* **2004**, *23*, 4373.
- [6] Blanco, M. C.; Fernández, E. J.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Laguna, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3379.
- [7] Edelbach, B. L.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734.
- [8] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Pérez, J. *J. Dalton Trans.* **2004**, 1801.
- [9] Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 5931.
- [10] Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashizume, D. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 89.
- [11] Pilati, T.; Metrangolo, P.; Resnati, G. *Acta Crystallogr.* **2001**, *57*, 113.
- [12] Nakamoto, K. en *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley 4th Ed, **1996**, p. 253.
- [13] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Spanish Patent P200001391, **2003**.

- [14] Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069.
- [15] www.webelements.com
- [16] Olmos, M. E.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52 b*, 203.
- [17] Crespo, O.; Fernández, E. J.; Gil, M.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1319.
- [18] Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J. C.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623.
- [19] Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *28*, 4623.
- [20] Ferrandi, G. J. *Elements of Inorganic Photochemistry*; Wiley: New York, **1988**.
- [21] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4307-4315.
- [22] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C.; Sáenz, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1162.
- [23] Fernández, E. J.; Hardacre, C.; Laguna, A.; Lagunas, M. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Sánchez-Forcada, E. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6222.
- [24] Bruce, M. I.; Walton, J. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans. Perspective* **1983**, 809.
- [25] Baenziger, N. C.; Bennett, W. E.; Soboroff, D. M.; O'Donnell, P. S.; Doyle, J. R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2379.

- [26] Deak, A.; Megyes, T.; Tárkányi, G.; Királi, P.; Biczók, L.; Pálinkás, G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12668.
- [27] Bennet, M. A.; Hockless, D. C. R.; Rae, D.; Welling, L. L.; Willis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 79.
- [28] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Manzano, B. R.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *2*, 285.
- [29] Pretsch, E.; Büلمان, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. en *Determinación estructural de compuestos orgánicos*; Ed: Masson, **2004**, p. 386.
- [30] Del Zotto, A.; Zangrando, E. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 111.
- [31] Pintado-Alba, A.; de la Riva, H.; Niewhuyzen, M.; Bautista, D.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Lagunas, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, 3459.
- [32] Catalano, V. J.; Malwitz, M. A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5483.
- [33] López-de-Luzuriaga, J. M. en *Luminescence of supramolecular gold-containing materials in Modern supramolecular gold chemistry; gold-metal interactions and applications*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**.
- [34] Tang, S. S.; Chang, C.-P.; Lin, I. J. B.; Liou, L.-S.; Wang, J.C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294.
- [35] Yam, V. W.-W.; Lai, T.-F.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3747.
- [36] Costa, P. J.; Calhorda, M. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3617.

EXPERIMENTAL

1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

1.1. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de todos los productos descritos en la presente Memoria se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

La presencia de flúor y fósforo en las muestras resulta problemática para la realización de estos análisis,¹ lo que justificaría algunas ligeras desviaciones entre los valores calculados y los experimentales.

1.2. Análisis termogravimétricos

Los espectros termogravimétricos fueron registrados en un analizador termogravimétrico SDT 2960 empleando muestras de 2 – 10 mg, en un rango de 40 – 600°C y con una rampa de temperatura de 10°C/min bajo nitrógeno. Cambios posteriores se registraron en el rango de 600 – 750°C al aire.

1.3. Espectros de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FT-IR con Beamsplitter de CsI, que cubre el rango 4000-225 cm⁻¹.

La técnica empleada para la realización de los mismos ha sido la suspensión de muestra sólida en Nujol (aceite mineral químicamente inerte cuyo espectro de absorción en infrarrojo muestra señales a 3000-2850, 1470, 1380 y 1302 cm⁻¹) en un soporte de polietileno (que presenta señales a 729 y 719 cm⁻¹).

1.4. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han llevado a cabo en espectrómetros Bruker ARX 300 o ARX 400, utilizando CDCl_3 , acetona- D_6 , THF- D_8 o CD_3CN como disolvente, y con las referencias externas SiMe_4 para ^1H , CCl_3F para ^{19}F y H_3PO_4 (85%) para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

1.5. Espectros de masas

Los espectros de masas han sido realizados en un espectrómetro de masas HP5989B API-Electrospray, con una interfase 59987A, o Bruker Microflex MALDI-TOF (MALDI: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*, TOF: *Time of Flight*), empleando para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm. Se han utilizado las matrices DIT o DCTB.

1.6. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo en un conductímetro Jenway 4010 digital, en disoluciones de acetona de concentración aproximada $5 \cdot 10^{-4}$ M.

1.7. Difracción de Rayos X

1.7.1. Difracción de Rayos X de monocristal

La toma de datos de monocristales de los compuestos presentados en esta Memoria ha sido realizada en un equipo de difracción Nonius Kappa CCD con un controlador de baja temperatura Oxford Instruments, por la Dra. M^a Elena Olmos y por mí. La resolución de las estructuras se ha llevado a cabo con el programa SHELX97² integrado en el paquete WinGX,³ mientras que para su presentación se ha empleado el programa Mercury.

Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K α) con una longitud de onda de 0,71073 Å.

En el Apartado 4 aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos de cada compuesto, los datos más importantes de la determinación estructural de los compuestos y el código de colores empleado en la representación gráfica de las estructuras cristalinas.

A continuación se detallan las ecuaciones para el cálculo de los parámetros que dan idea de la bondad de los modelos:

$$R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2| / \sum [F_o^2]$$

$$R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$wR(F^2) = \left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP, \text{ donde}$$

$$P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3 \text{ y } a \text{ y } b \text{ son constantes ajustadas por el programa.}$$

$$GoodF = S = \left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2} \text{ (} n = \text{número de datos, } p = \text{número de}$$

parámetros).

1.7.2. Difracción de Rayos X de polvo

Los patrones de difracción de Rayos X de polvo a temperatura ambiente se obtienen empleando un difractómetro de Rayos X de polvo BRUKER-AXS D8 Advanced Bragg-Brentano, equipado con un monocromador de monocristal de grafito y un contador de centelleo o un generador de ánodo rotatorio Rigaku RU 300 o D/MAX 2500, con una radiación CuK α de grafito monocromatizado operando a 40 kV y 80 mA. Los patrones de difracción de polvo se recogen en un rango de 2θ de 5° y 60° con variaciones en el ángulo de 0.03°.

1.8. Espectros de UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis han sido realizados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array. Para llevar a cabo las medidas se han empleado disoluciones de concentraciones dentro del rango $8 \cdot 10^{-5}$ M - $7.4 \cdot 10^{-6}$ M y, como disolventes, diclorometano o acetona (en función de la solubilidad de cada producto y de la finalidad de la medida).

1.9. Espectros de luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau3. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras sólidas. El ajuste de datos se realizó empleando el software Jobin-Yvon y el programa Origin 7.5. En las medidas de tiempos de vida con la técnica Single Photon Counting, se emplearon Datastation HUB, nanoLEDs de distintas longitudes de onda y el software DAS6.

2. SÍNTESIS DE REACTIVOS.

La preparación de los compuestos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se detallan al final de la parte *Experimental*. El orden en que se citan dichos compuestos es el de aparición en la discusión de resultados.

- $[\text{AuCl}(\text{tht})]^{4}$
- $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^{5}$
- $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_2]^{5}$
- $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]^{6}$

3. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS.

3.1. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (**1**).

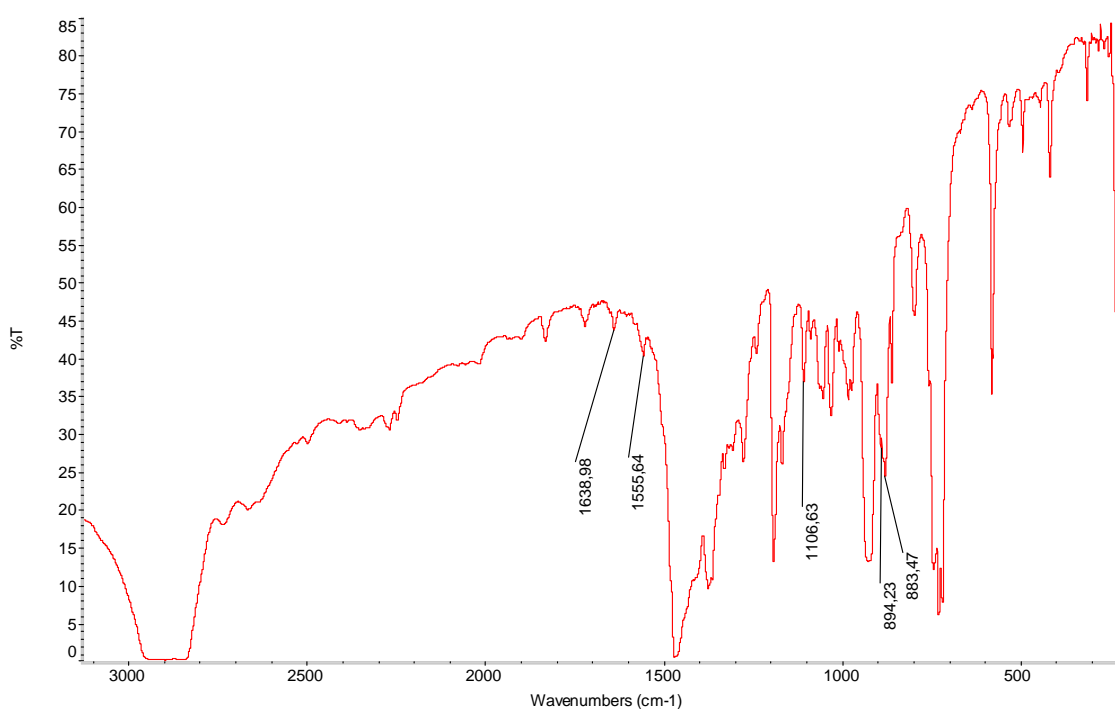
Sobre una disolución de $\text{Li}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})$ (12.2 mmol) en dietiléter a 203K, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (1.30 g, 4.1 mmol). Tras 1 h. de agitación, se adiciona NBu_4Br (2 g, 6.2 mmol) y la mezcla de reacción se mantiene en agitación a 203K durante 40 min. Después de 8-10 h. de agitación a temperatura ambiente, el sólido blanco formado se separa por filtración y se lava con agua (3x5 mL), dietiléter (3x5 mL) y n-hexano (3x5 mL). El sólido se disuelve en diclorometano y se concentra a vacío. Finalmente, la adición de n-hexano (20 mL) conduce a la obtención del producto **1** como un sólido blanco.

Rendimiento: 80%.

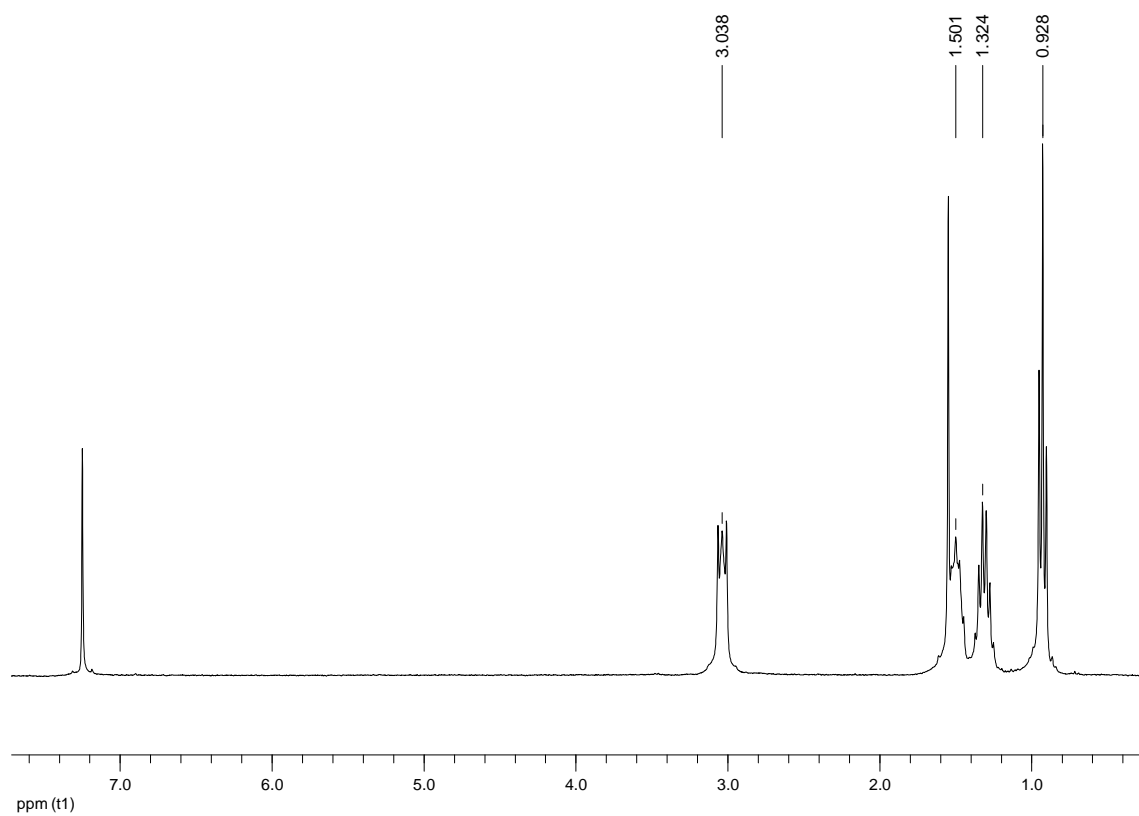
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{AuF}_8\text{I}_2\text{N}$ (PM = 989.366 g/mol): C 33.99%, H 3.67%, N 1.42%. Obtenidos: C 33.94%, H 3.30%, N 1.50%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).

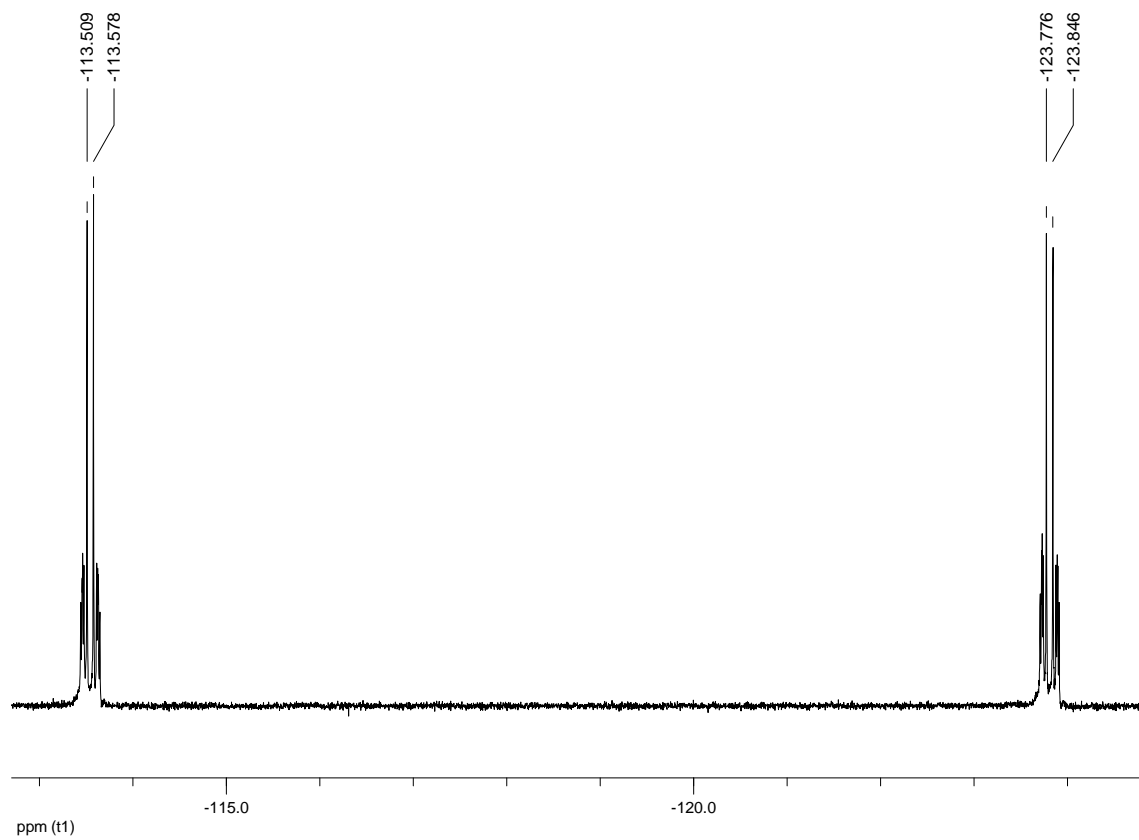
MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$ (100).



Espectro de IR de **1**



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **1**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **1**

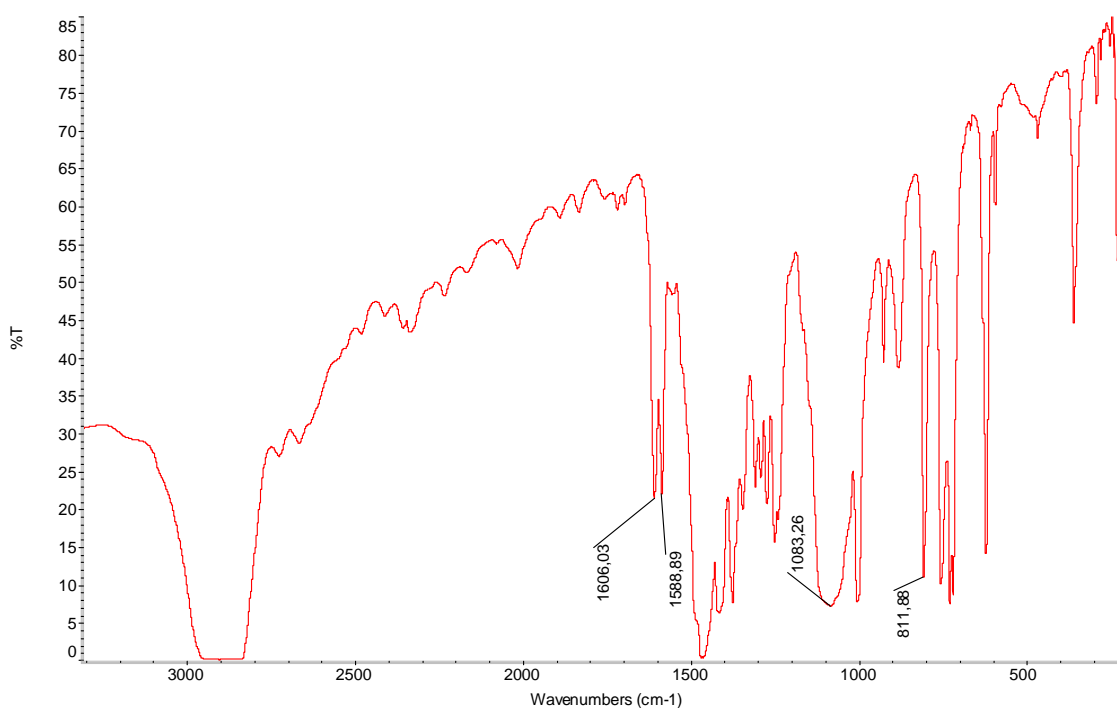
3.2. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (**2**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (0.100 g, 0.101 mmol) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) se añade AgOCIO_3 (0.021 g, 0.101 mmol). Tras 1h. de agitación, se aísla por filtración el producto de reacción (**2**) como un sólido rojo.

Rendimiento: 88%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{F}_{16}\text{I}_4$ (PM = 1709.527 g/mol): C 16.86%. Obtenidos: C 16.92%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 1474 $[\text{Au}_2\text{Ag}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4 - \text{I}]^-$ (30), 1600 $[\text{Au}_2\text{Ag}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (100).



Espectro de IR de 2

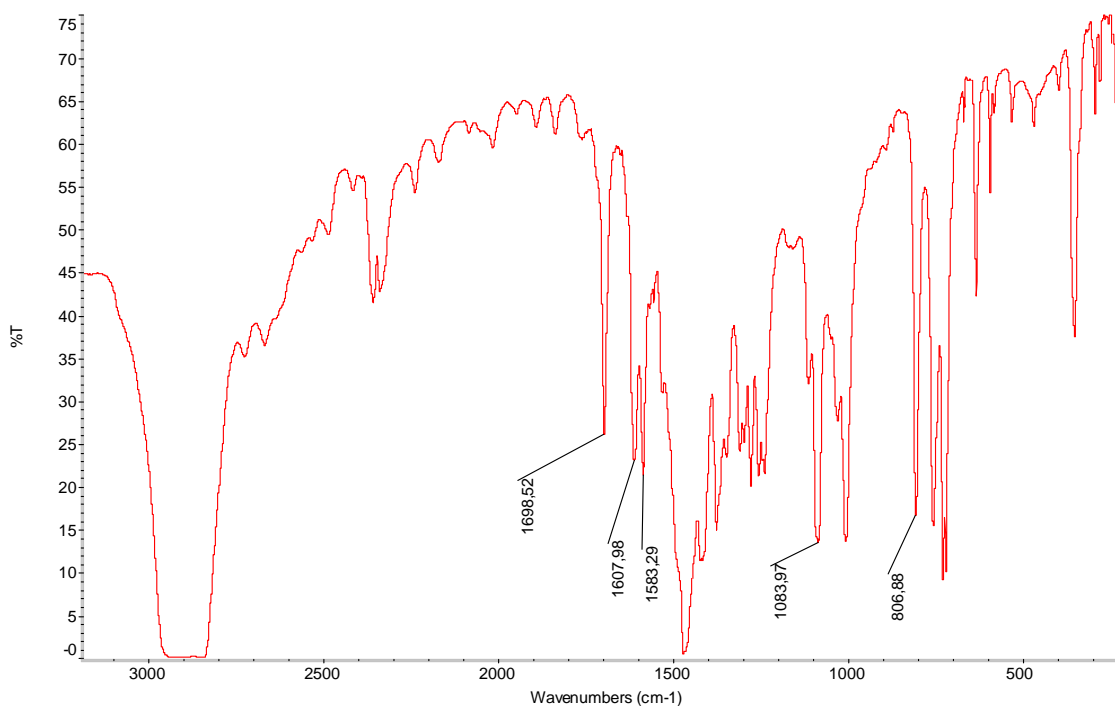
3.3. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ (L = Me₂CO (3), THF (4), MeCN (5)).

Se mantiene una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_2$ (2) (0.050 g, 0.03 mmol) en L (L = Me₂CO, THF, MeCN) (10 mL) en agitación durante 10 min. y se concentra a vacío. Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la obtención de los sólidos 3-5 en rendimientos prácticamente cuantitativos.

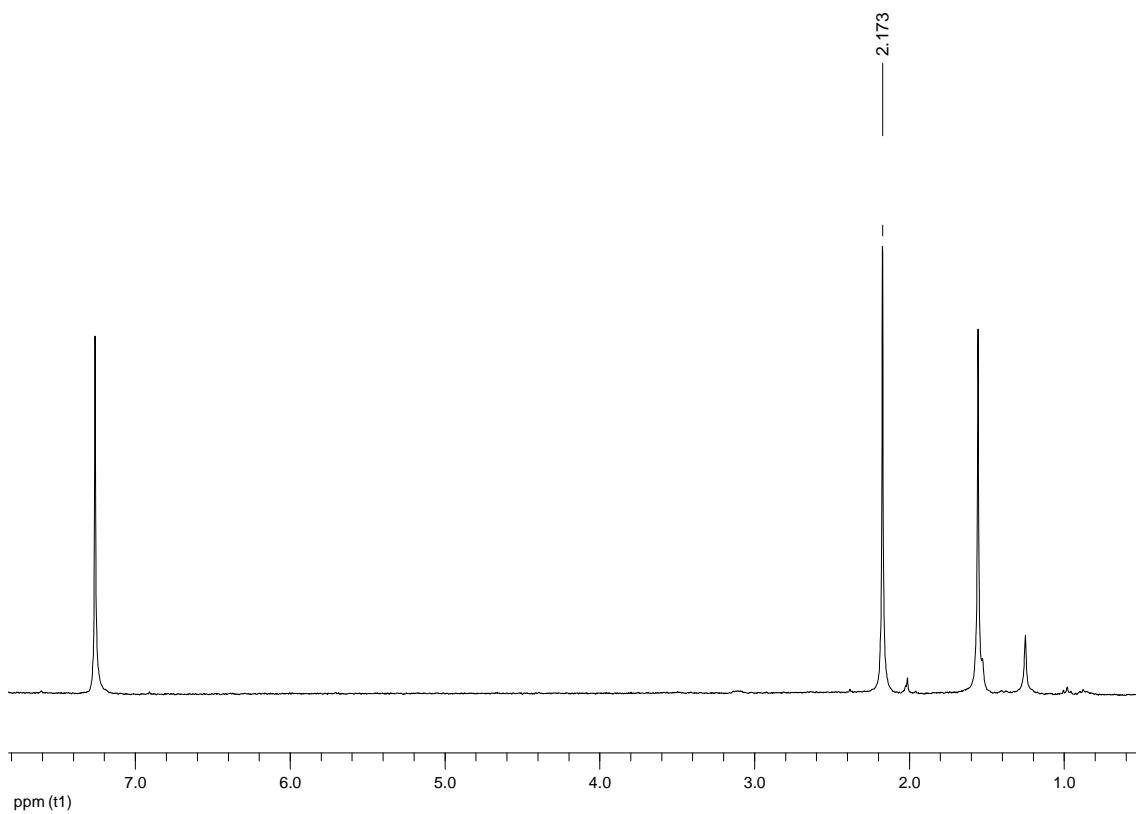
$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (3)

Análisis elemental: calculados para C₃₀H₁₂Au₂Ag₂F₁₆I₄O₂ (PM = 1825.687 g/mol): C 19.74%, H 0.66%. Obtenidos: C 19.34%, H 0.45%.

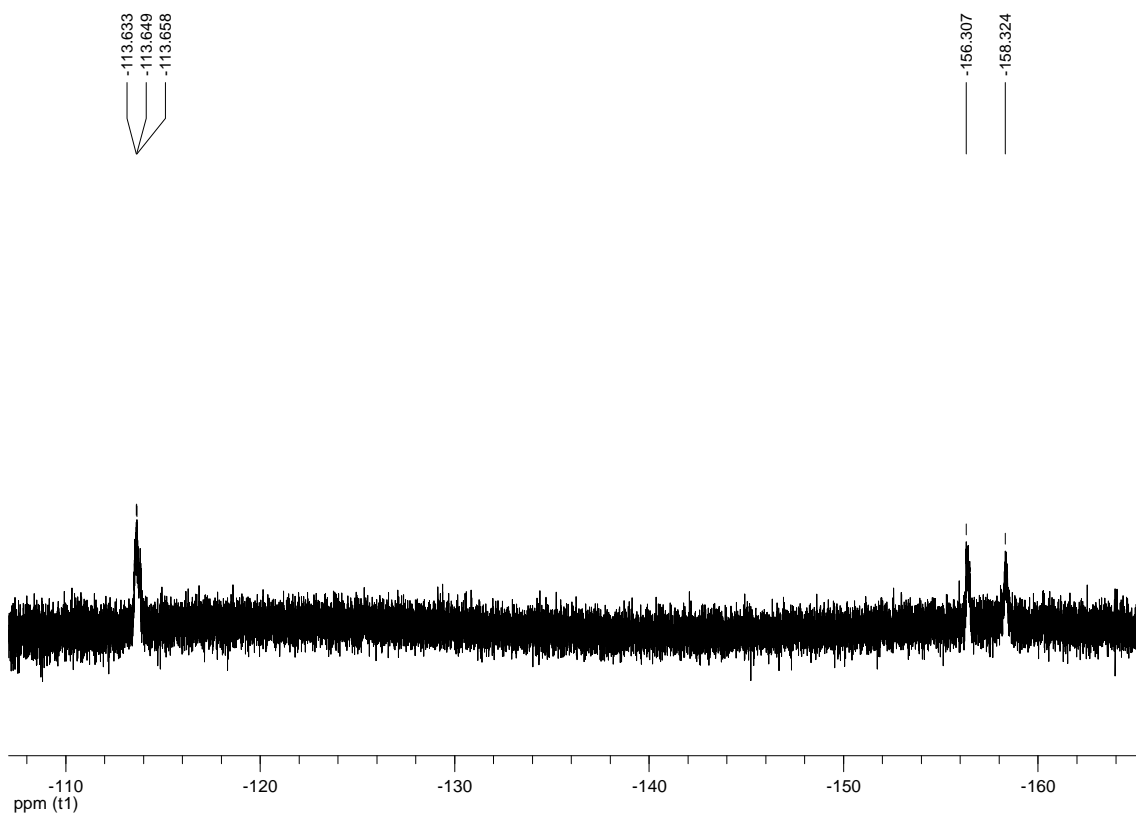
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 747 $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$ (60), 1600 $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (100).



Espectro de IR de 3



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de **3**

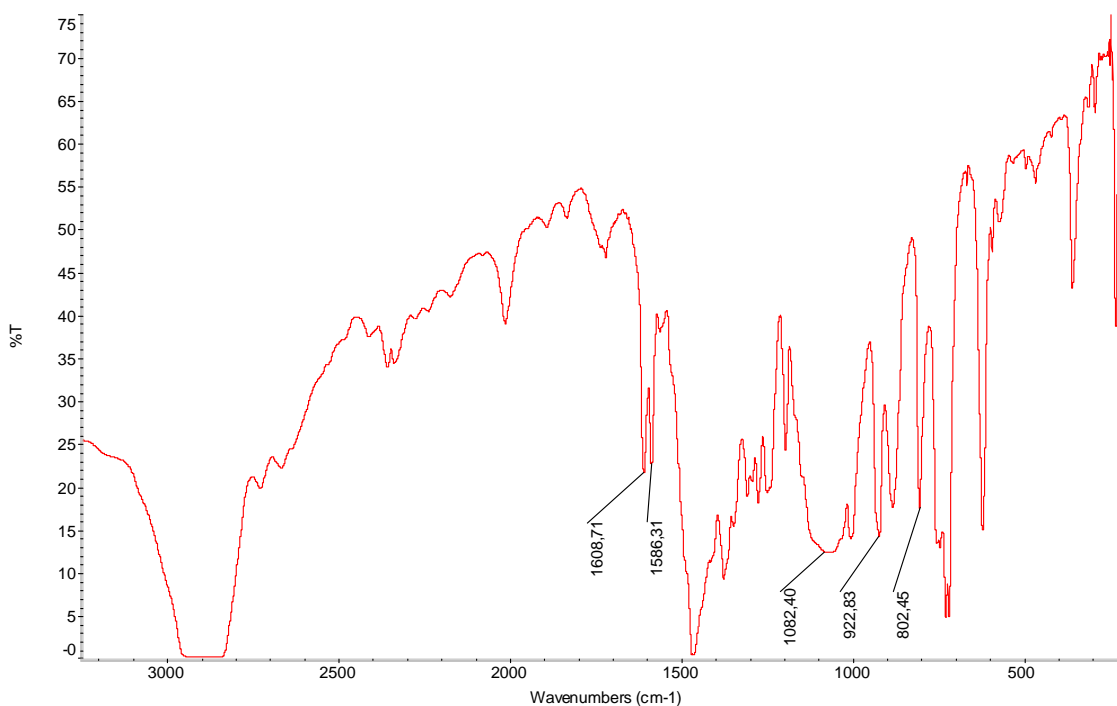


Espectro de RMN de ¹⁹F en acetona-D₆ de **3**

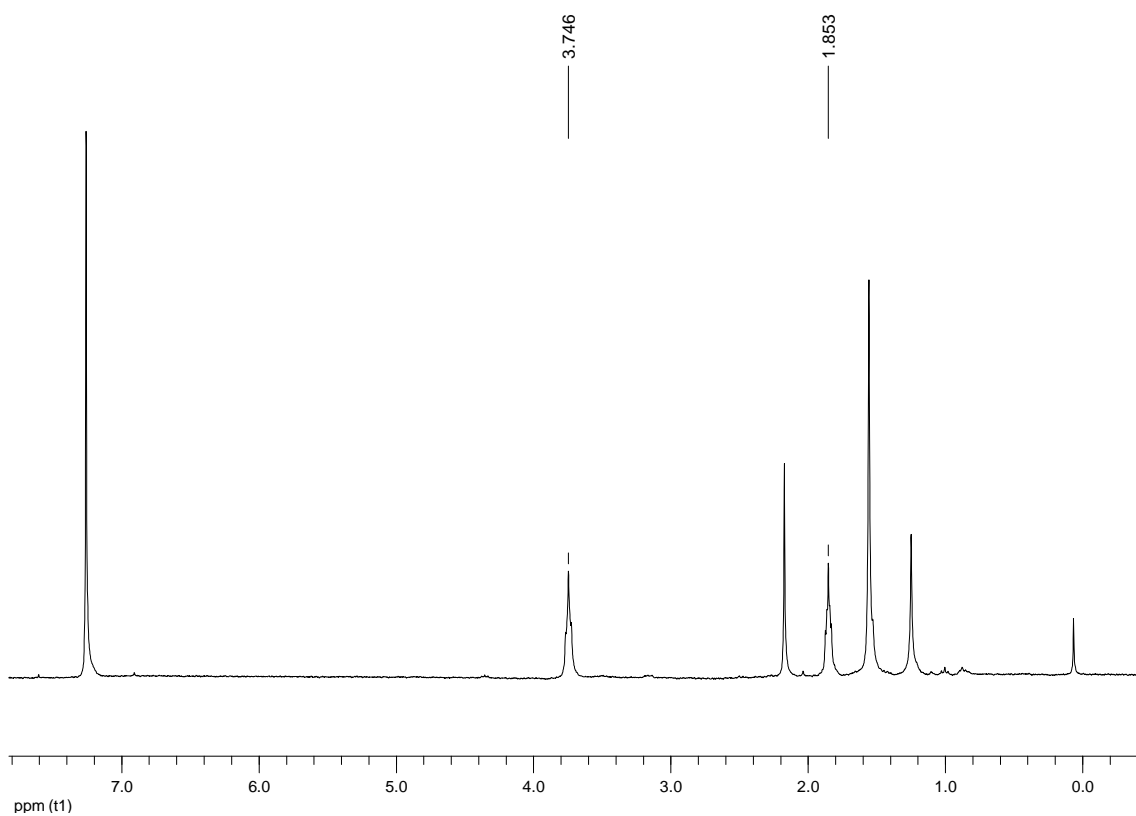
[Au₂Ag₂(*o*-C₆F₄I)₄(THF)₂]_n (4)

Análisis elemental: calculados para C₃₂H₁₆Au₂Ag₂F₁₆I₄O₂ (PM = 1853.741 g/mol): C 20.73%, H 0.87%. Obtenidos: C 20.65%, H 0.65%.

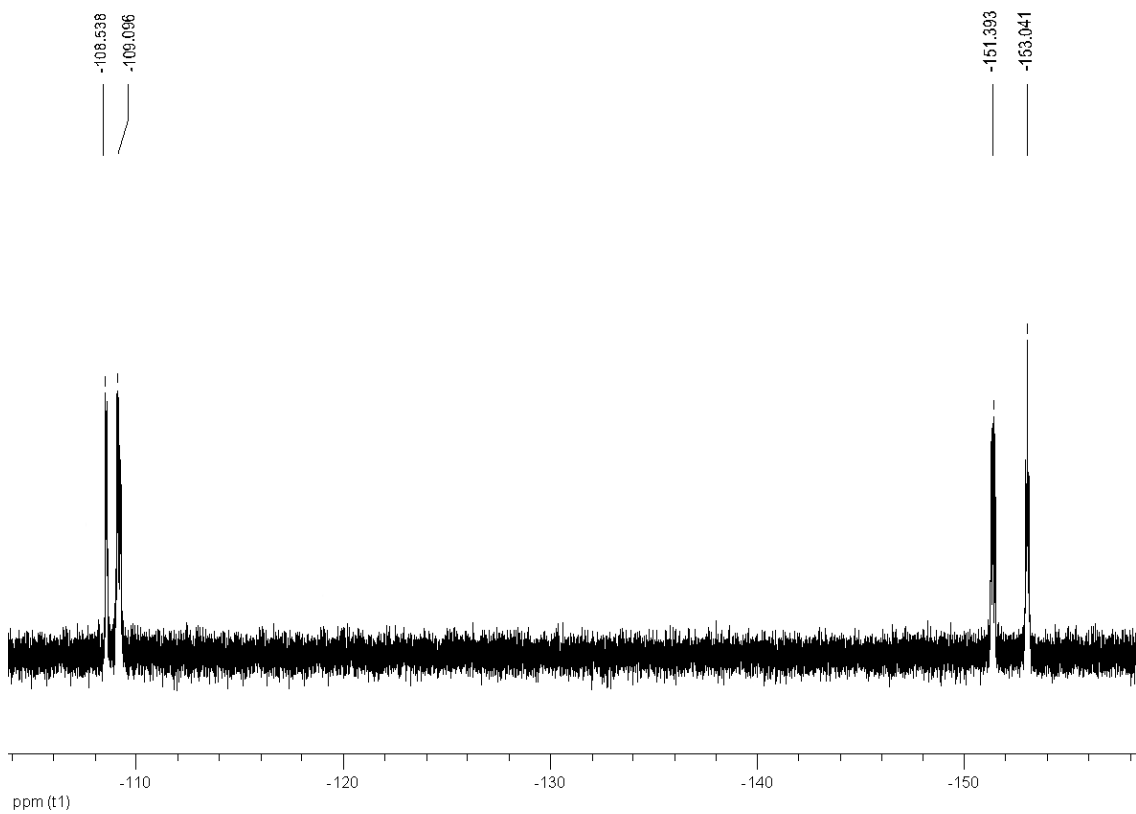
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 [Au(*o*-C₆F₄I)₂]⁻ (100), 1600 [Au₂Ag(*o*-C₆F₄I)₄]⁻ (70).



Espectro de IR de 4



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 4

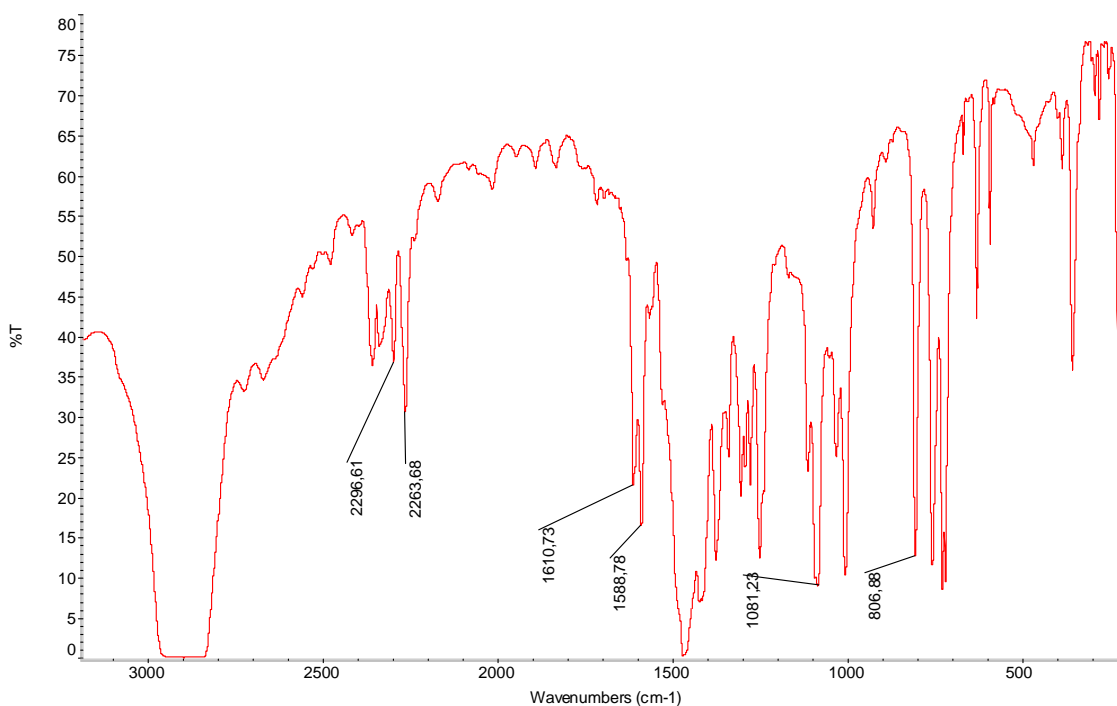


Espectro de RMN de ^{19}F en THF-D_8 de 4

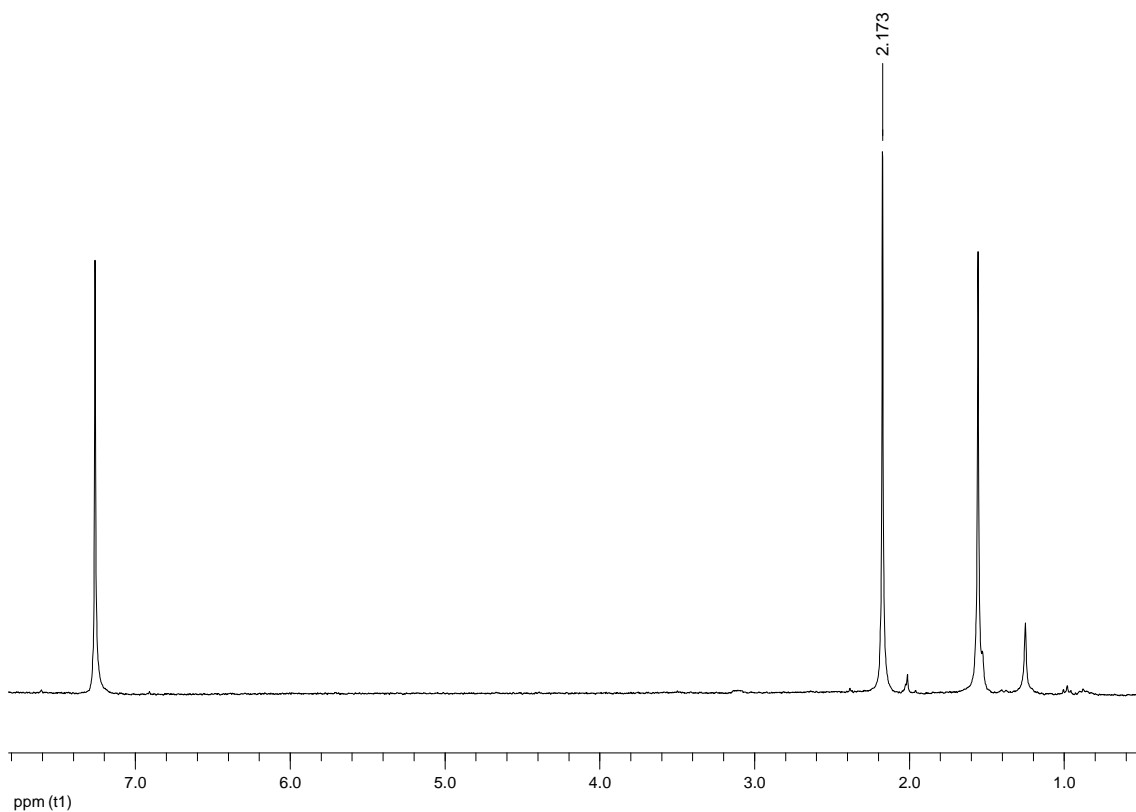
[Au₂Ag₂(*o*-C₆F₄I)₄(MeCN)₂]_n (5)

Análisis elemental: calculados para C₂₈H₆Au₂Ag₂F₁₆I₄N₂ (PM = 1791.632 g/mol): C 18.77%, H 0.33%, N 1.56%. Obtenidos: C 19.04%, H 0.55%, N 1.82%.

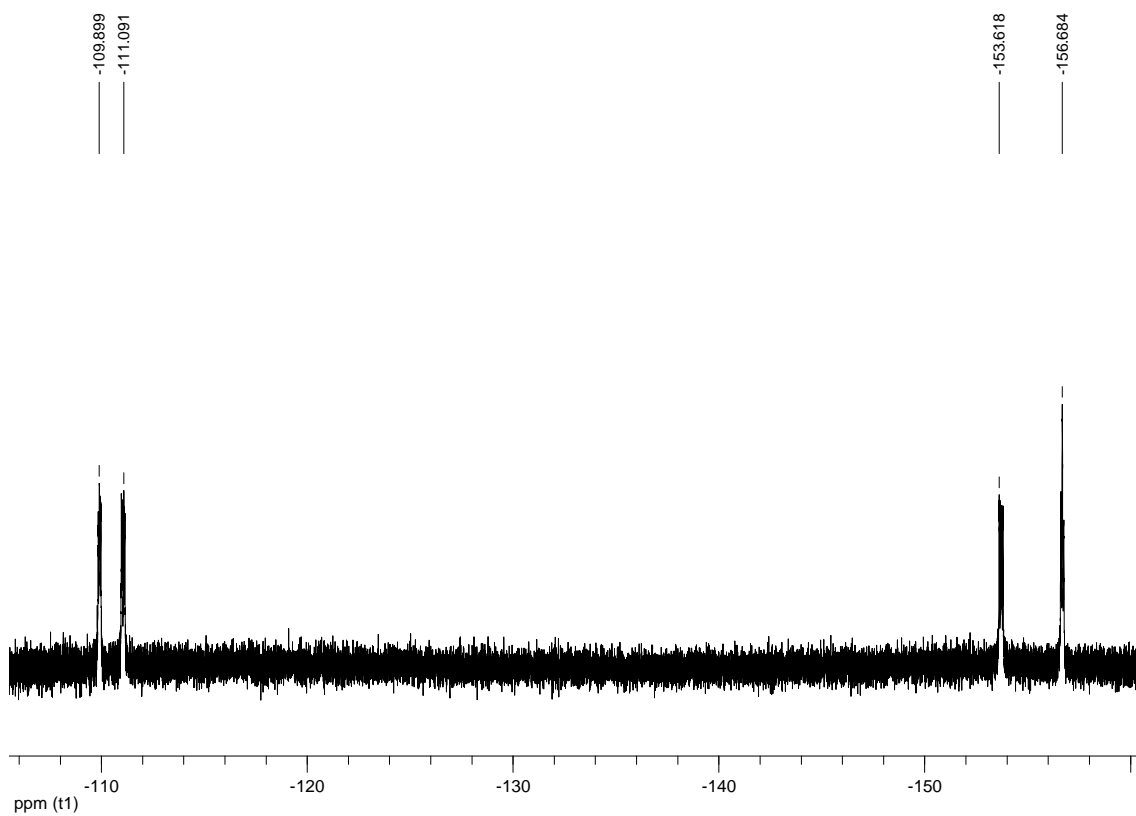
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 [Au(*o*-C₆F₄I)₂]⁻ (10), 1600 [Au₂Ag(*o*-C₆F₄I)₄]⁻ (100).



Espectro de IR de 5



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **5**



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN de **5**

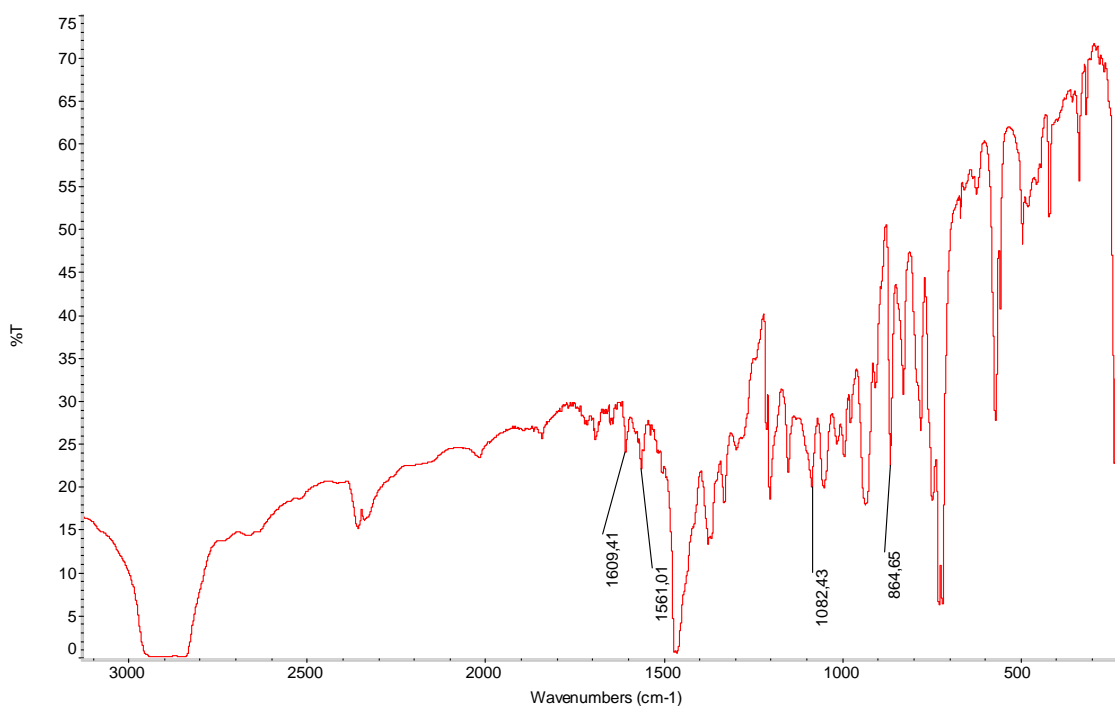
3.4. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (**6**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (**1**) (0.100 g, 0.101 mmol) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) se añade AgOClO_3 (0.021 g, 0.101 mmol). La disolución adquiere color amarillo pálido y un sólido comienza a precipitar. Tras 30 min. de agitación, el sólido amarillo pálido formado se separa por filtración y se aísla como compuesto **6**.

Rendimiento: 75%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{F}_{16}\text{I}_4$ (PM = 1709.527 g/mol): C 16.86%. Obtenidos: C 16.80%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 1600 $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (15).



Espectro de IR de 6

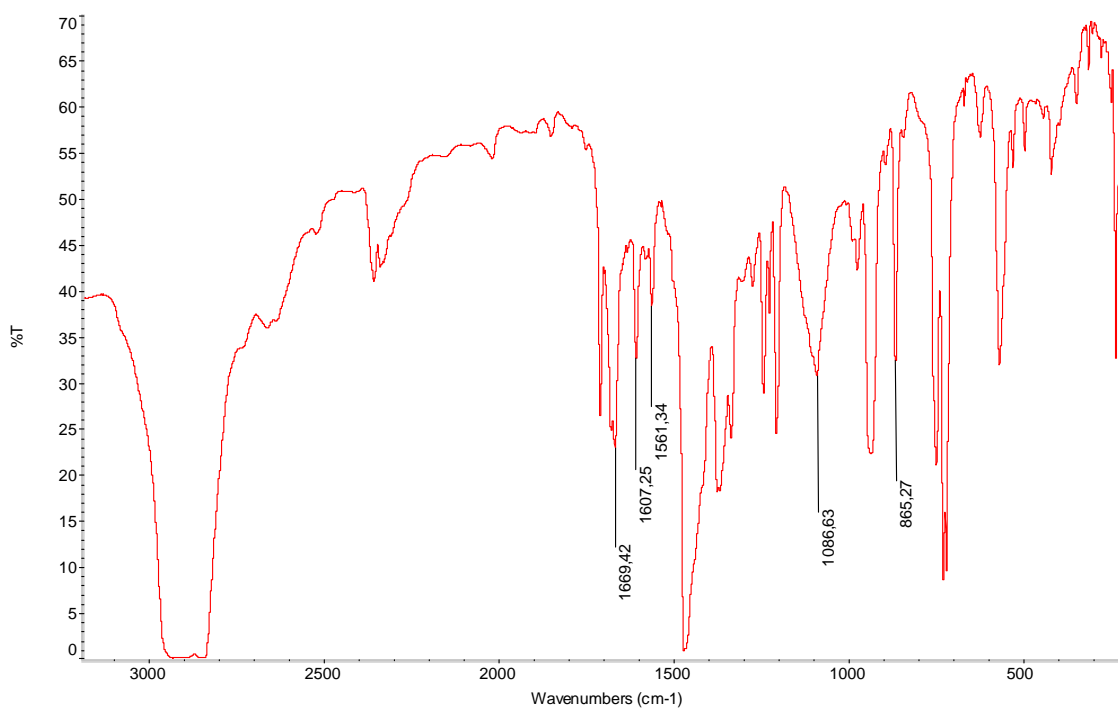
3.5. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (7), THF (8), MeCN (9)).

Se mantiene una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (6) (0.050 g, 0.03 mmol) en L ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$, THF, MeCN) (10 mL) en agitación durante 10 min. y se concentra a vacío. Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la obtención de los sólidos 7-9 en rendimientos prácticamente cuantitativos.

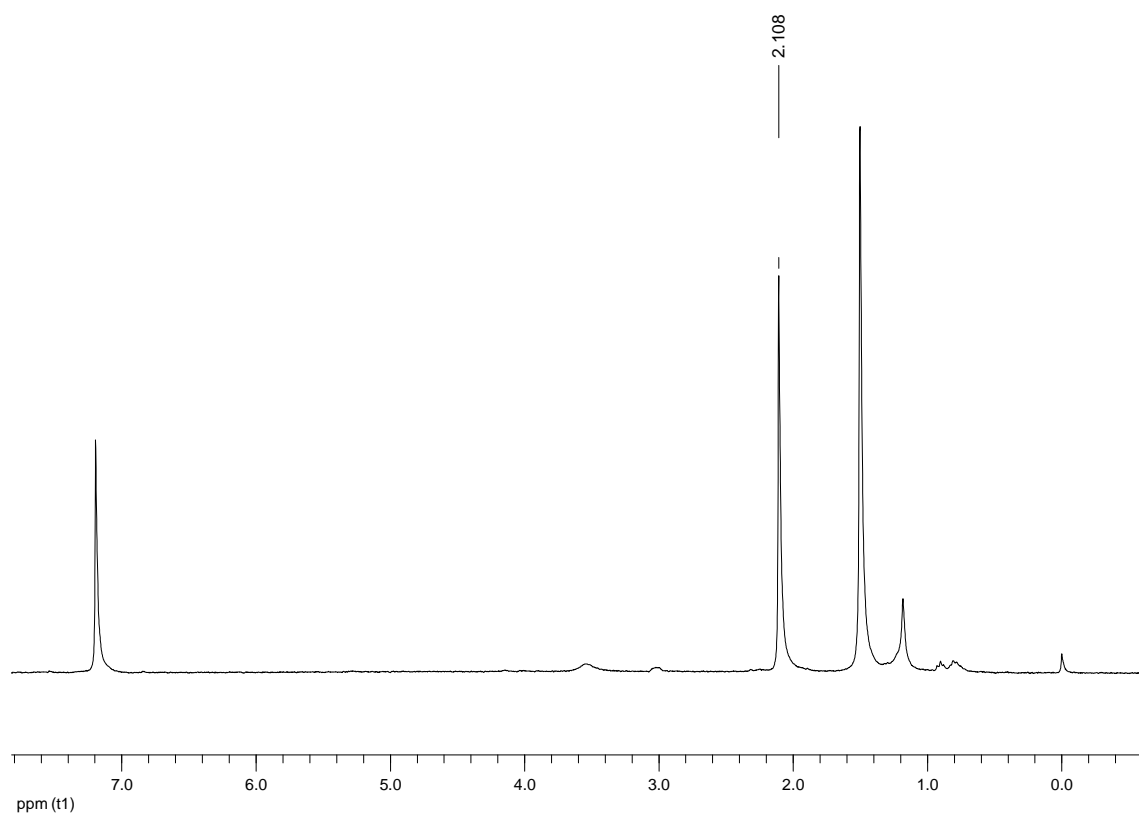
$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_n$ (7)

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{F}_{16}\text{I}_4\text{O}_2$ (PM = 1825.687 g/mol): C 19.74%, H 0.66%. Obtenidos: C 19.21%, H 0.52%.

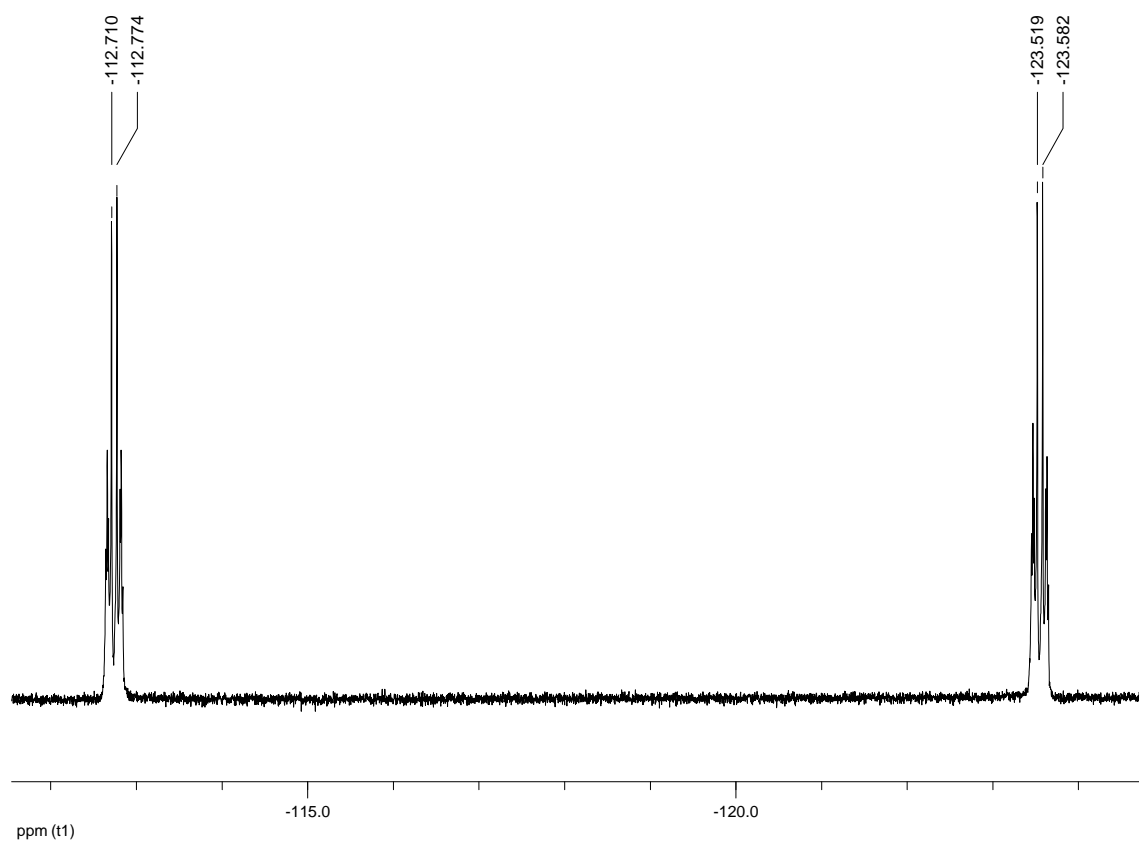
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$ (85), 1600 $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (100).



Espectro de IR de 7



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 7

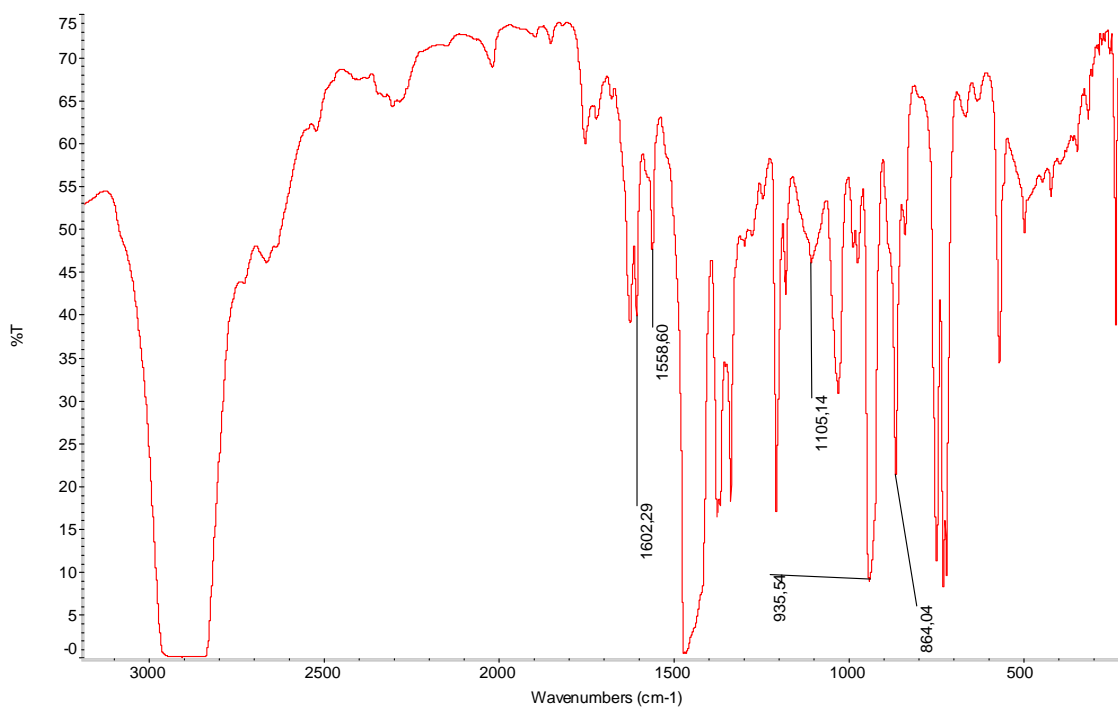


Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de 7

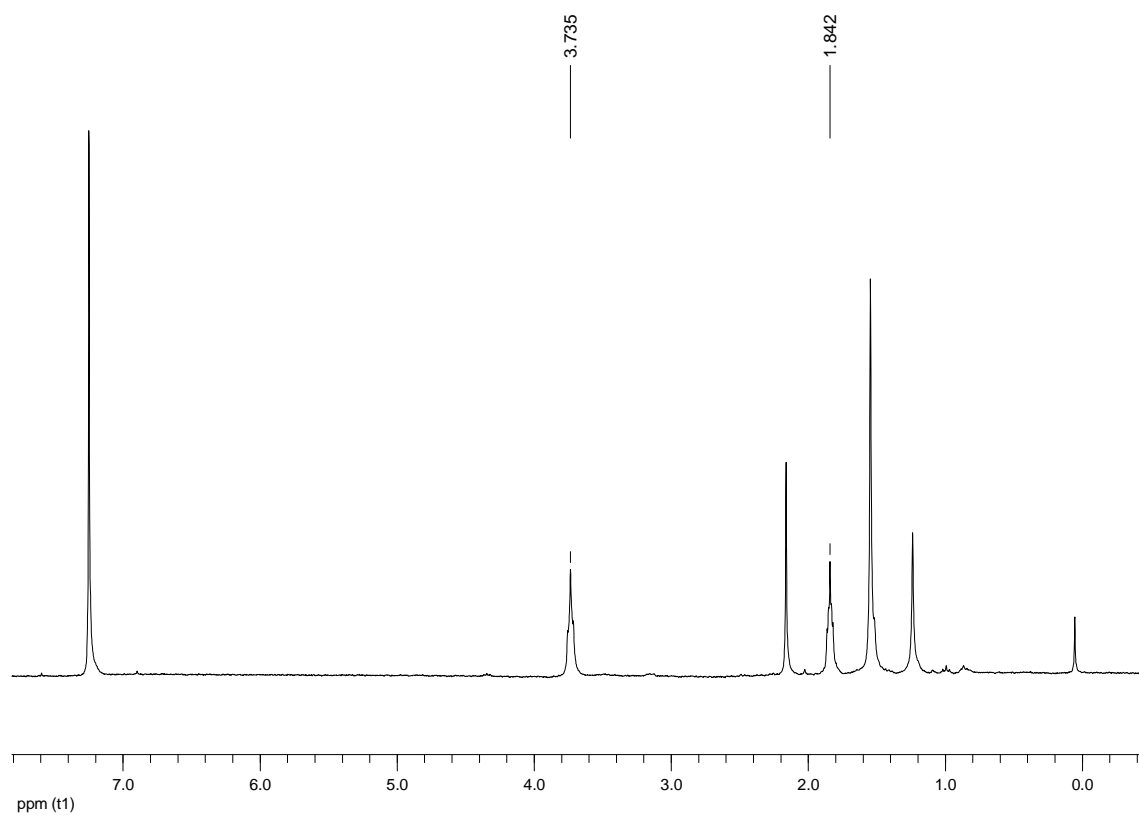
[Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄(THF)₂]_n (8)

Análisis elemental: calculados para C₃₂H₁₆Au₂Ag₂F₁₆I₄O₂ (PM = 1853.741 g/mol): C 20.73%, H 0.87%. Obtenidos: C 19.99%, H 0.73%.

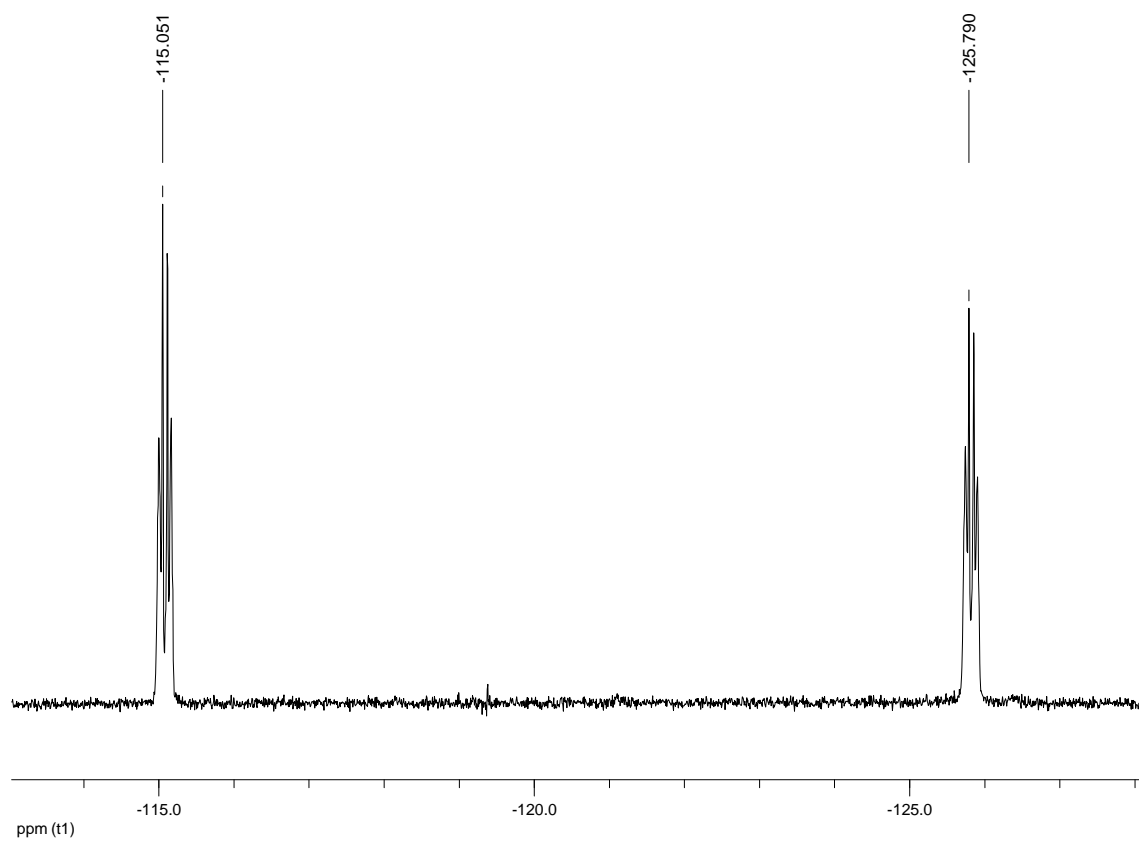
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 [Au(*p*-C₆F₄I)₂]⁻ (100), 1600 [Au₂Ag(*p*-C₆F₄I)₄]⁻ (10).



Espectro de IR de 8



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **8**

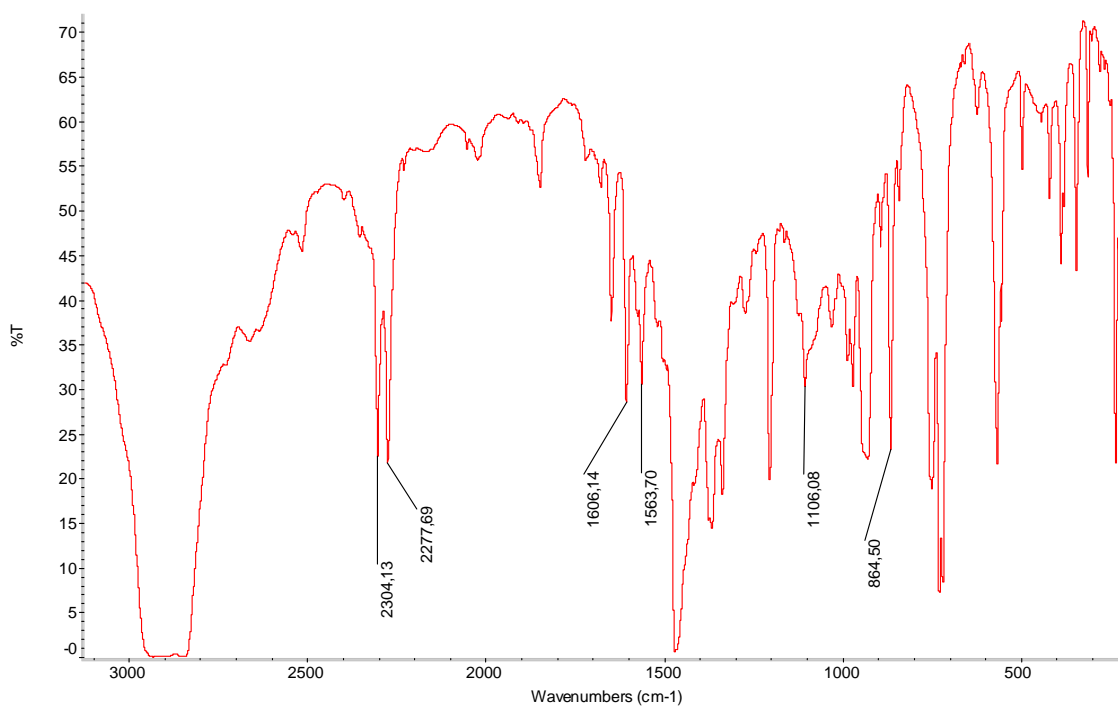


Espectro de RMN de ^{19}F en THF-D_8 de **8**

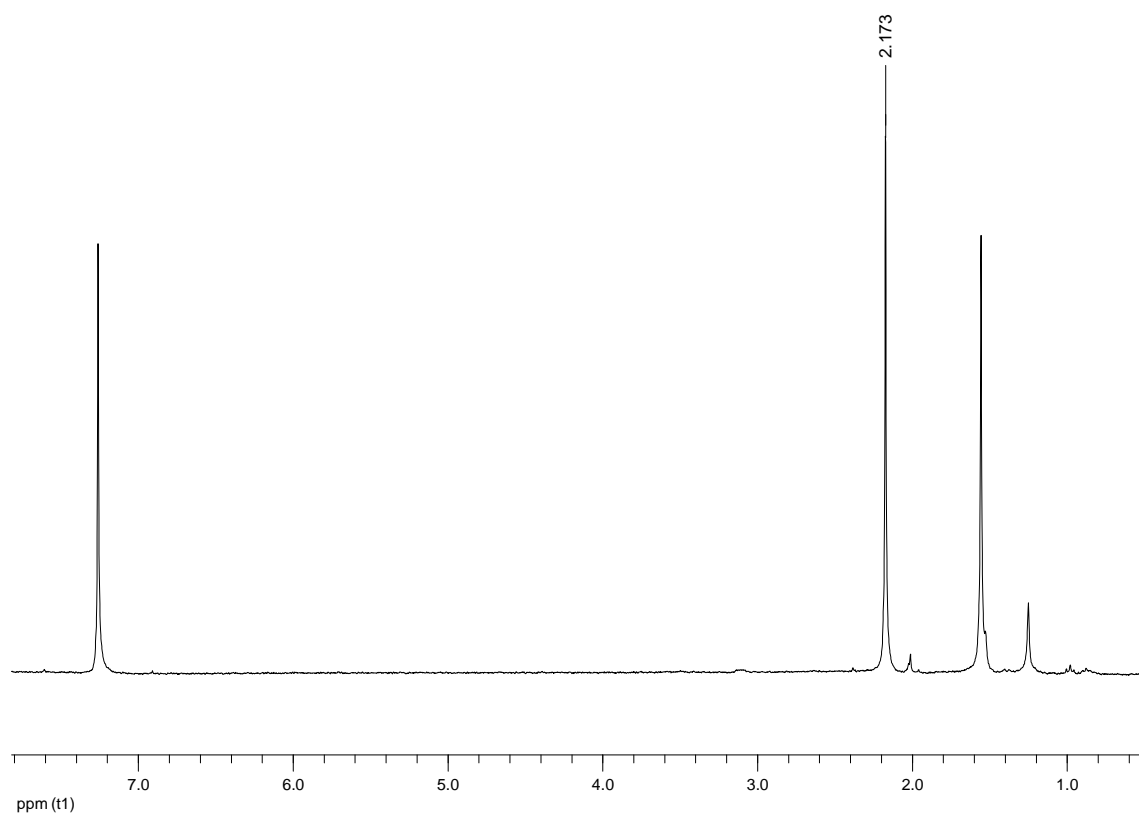
[Au₂Ag₂(*p*-C₆F₄I)₄(MeCN)₂]_n (9)

Análisis elemental: calculados para C₂₈H₆Au₂Ag₂F₁₆I₄N₂ (PM = 1791.632 g/mol): C 18.77%, H 0.33%, N 1.56%. Obtenidos: C 19.03%, H 0.26%, N 1.48%.

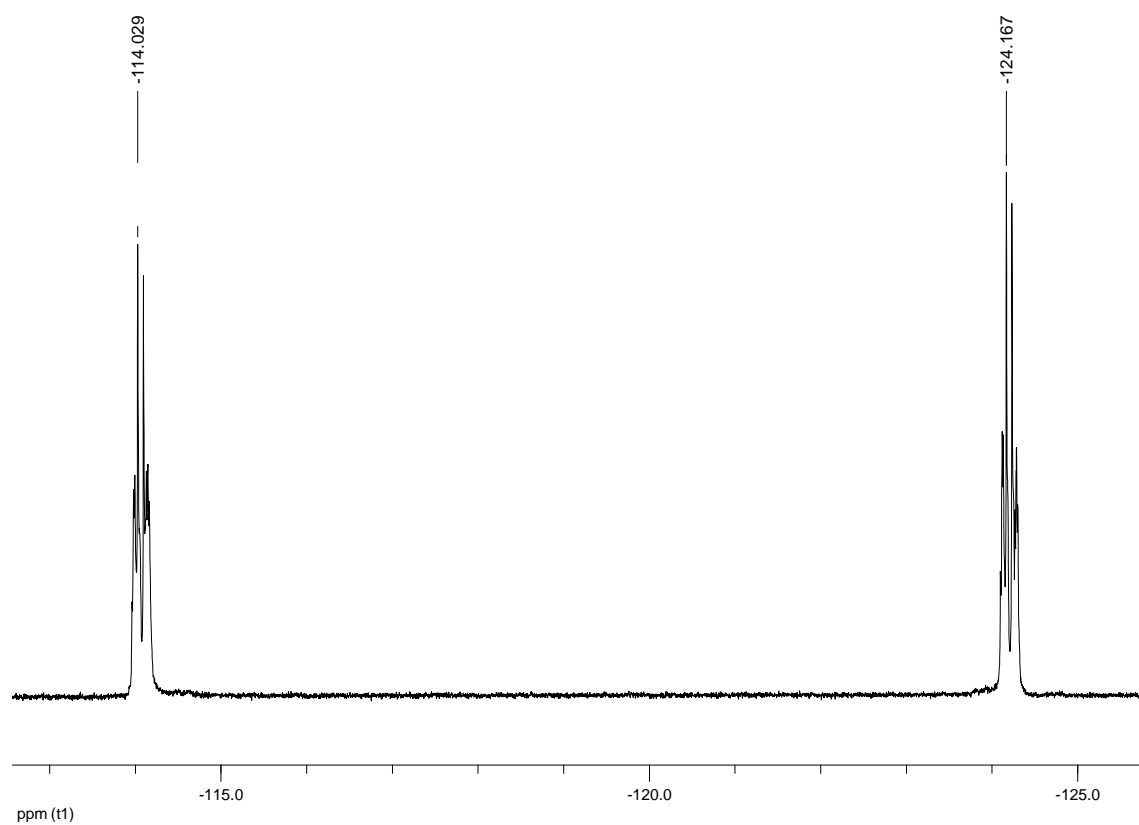
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 747 [Au(*p*-C₆F₄I)₂]⁻ (100), 1600 [Au₂Ag(*p*-C₆F₄I)₄]⁻ (10).



Espectro de IR de 9



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **9**



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN de **9**

3.6. Síntesis de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (0.100 g, 0.101 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.022 g, 0.101 mmol). Tras 1h. de agitación, se concentra a vacío (5 mL). Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido naranja.

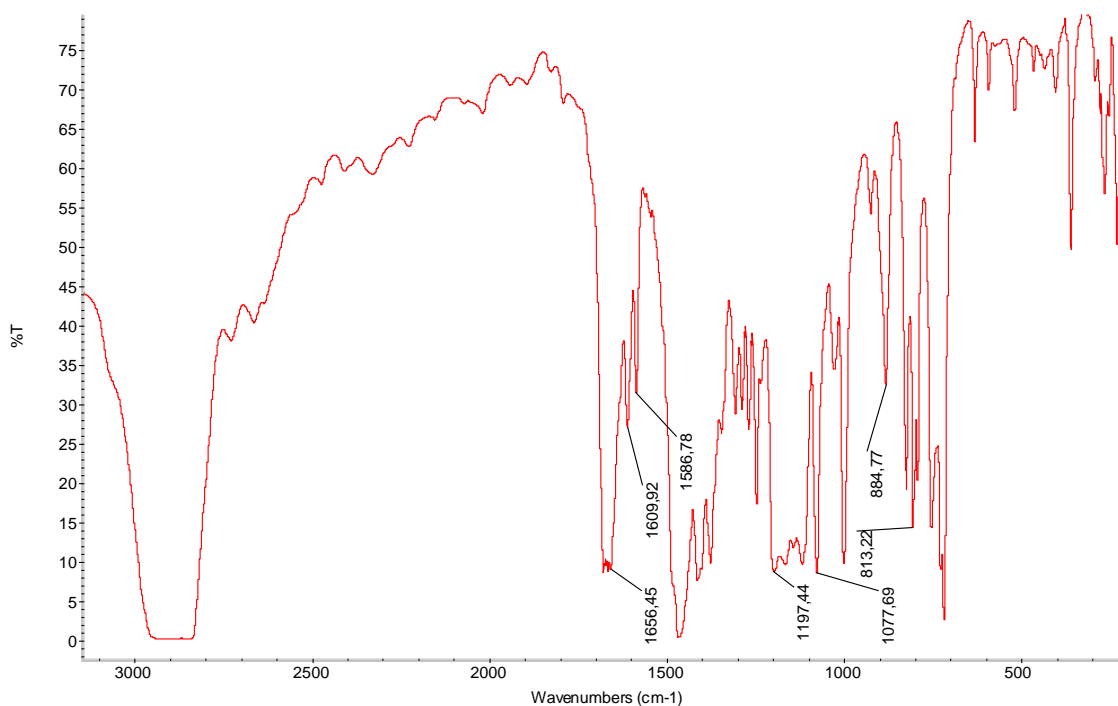
Rendimiento: 80%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{F}_{22}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (PM = 2420.499 g/mol): C 29.77%, H 3.00%, N 1.16%. Obtenidos: C 29.99%, H 3.03%, N 1.40%.

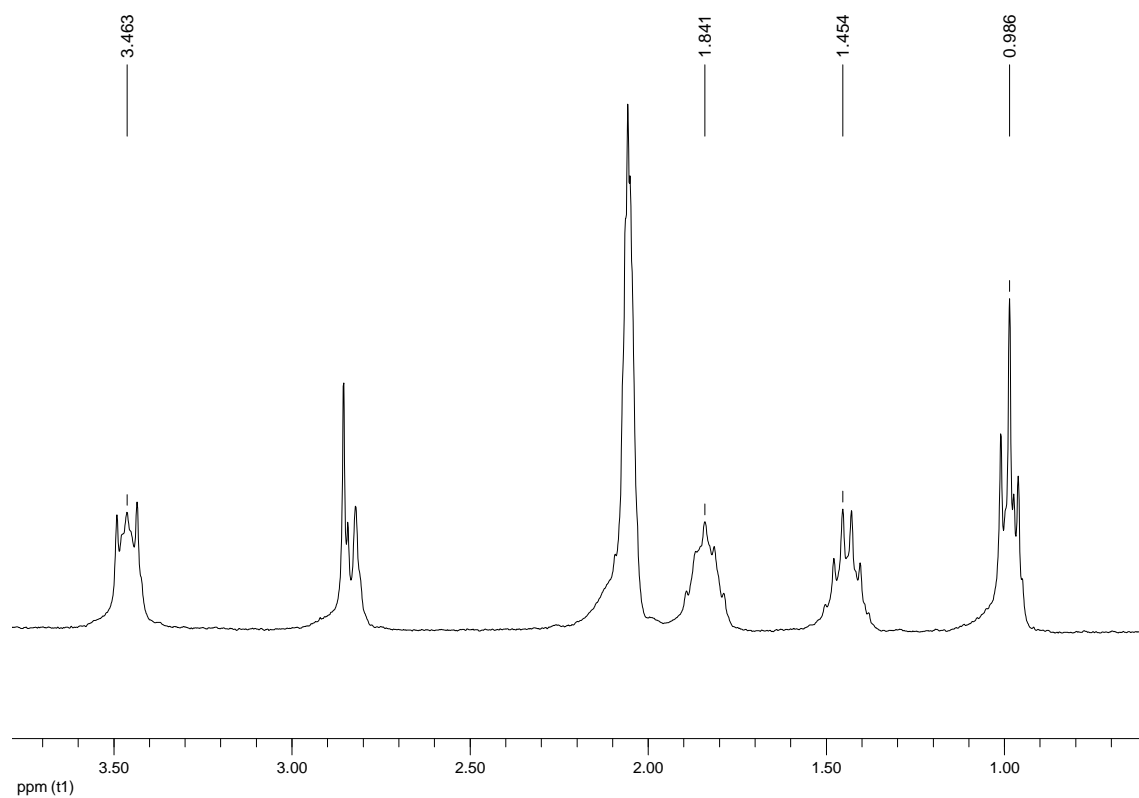
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).

MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 747 $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$ (100), 967 $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ (40), 1601 $[\text{Au}_2\text{Ag}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (70).

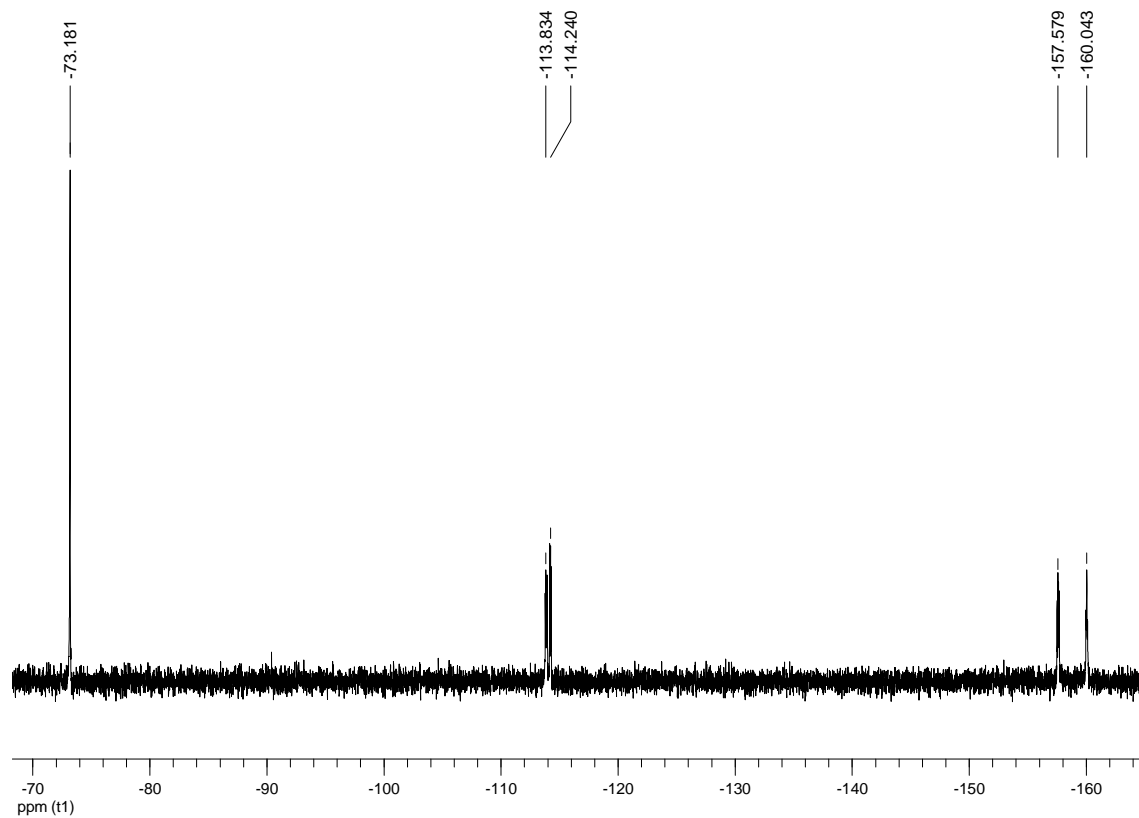
Λ_M (acetona): $189.8 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$



Espectro de IR de **10**



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **10**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **10**

3.7. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**11**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (**1**) (0.150 g, 0.152 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.067 g, 0.303 mmol). Tras 1h. de agitación, se aísla por filtración el producto de reacción como un sólido amarillo.

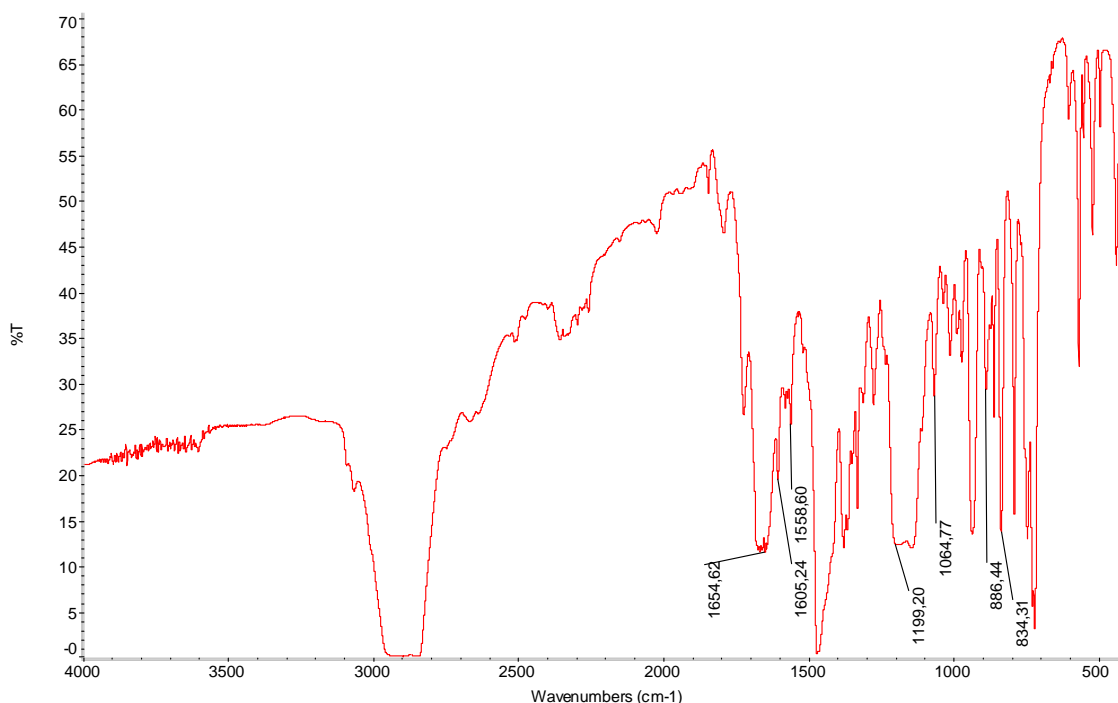
Rendimiento: 70%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{AuAg}_2\text{F}_{14}\text{I}_2\text{NO}_4$ (PM = 1431.337 g/mol): C 26.86%, H 2.53%, N 0.98%. Obtenidos: C 26.48%, H 2.51%, N 1.18%.

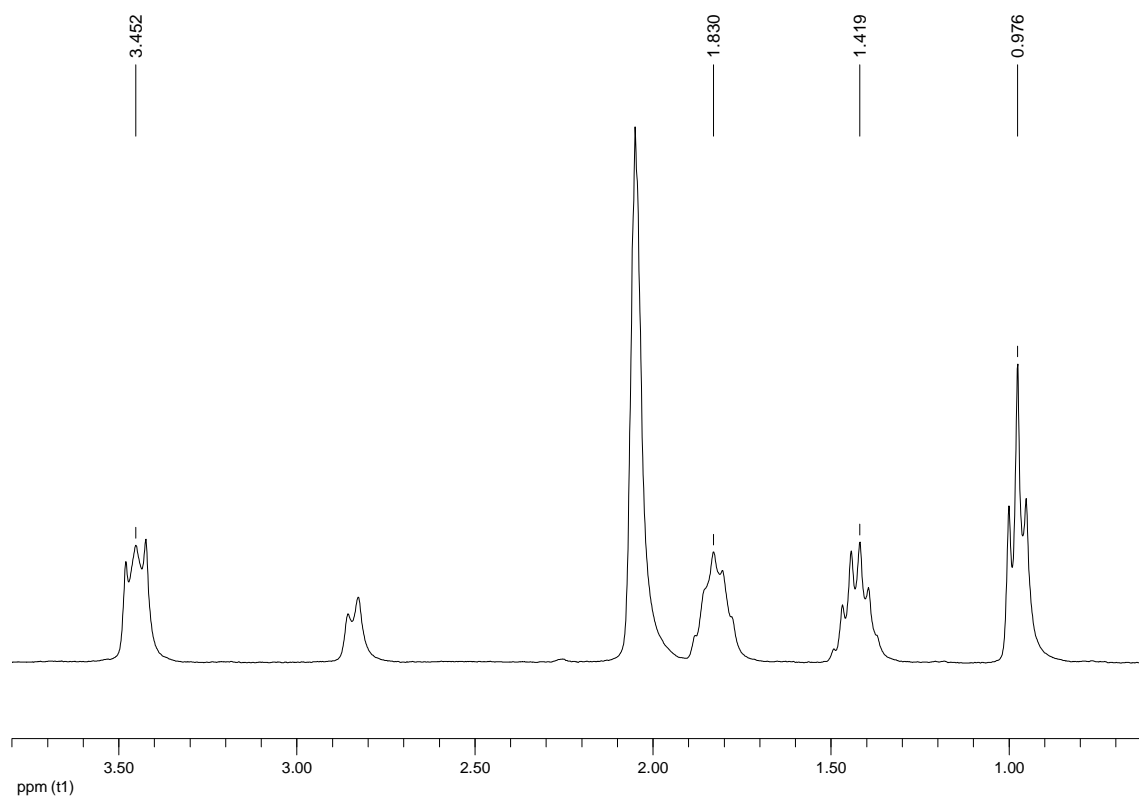
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).

MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 747 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$ (100), 967 $[\text{AuAg}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ (90), 1601 $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]^-$ (50).

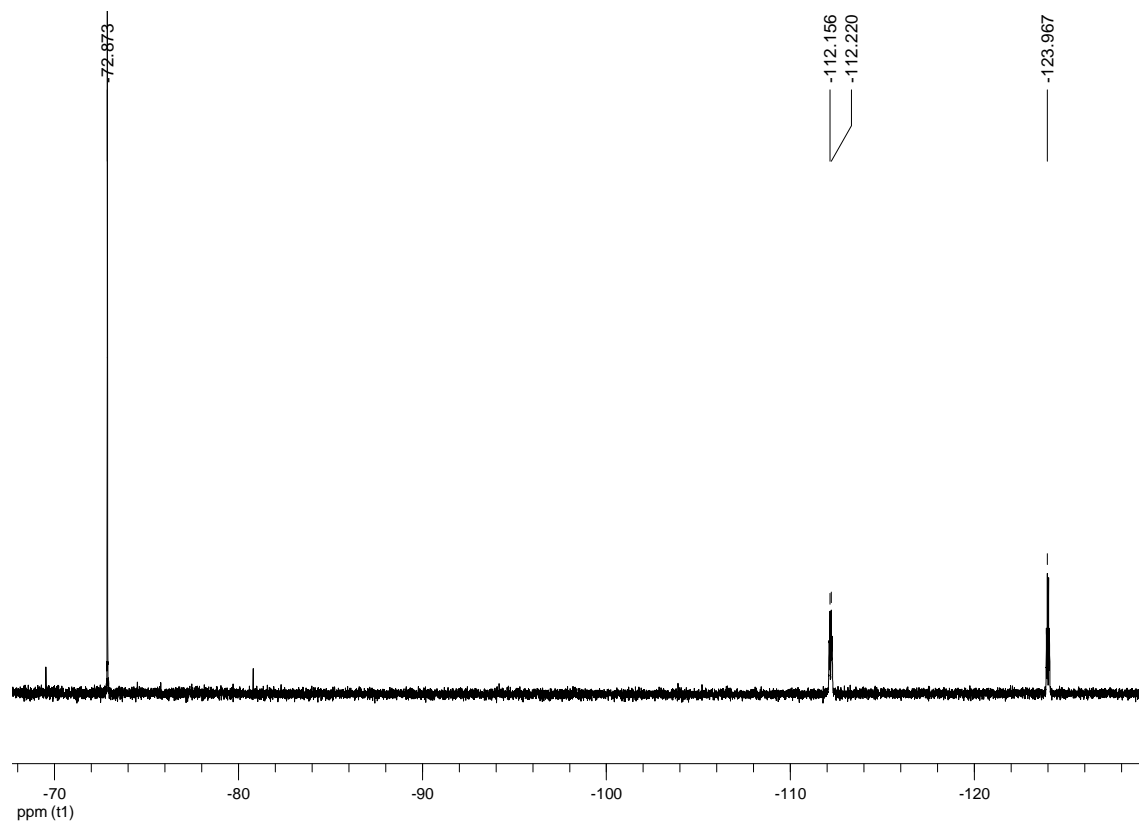
Λ_M (acetona): $106 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$



Espectro de IR de **11**



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **11**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **11**

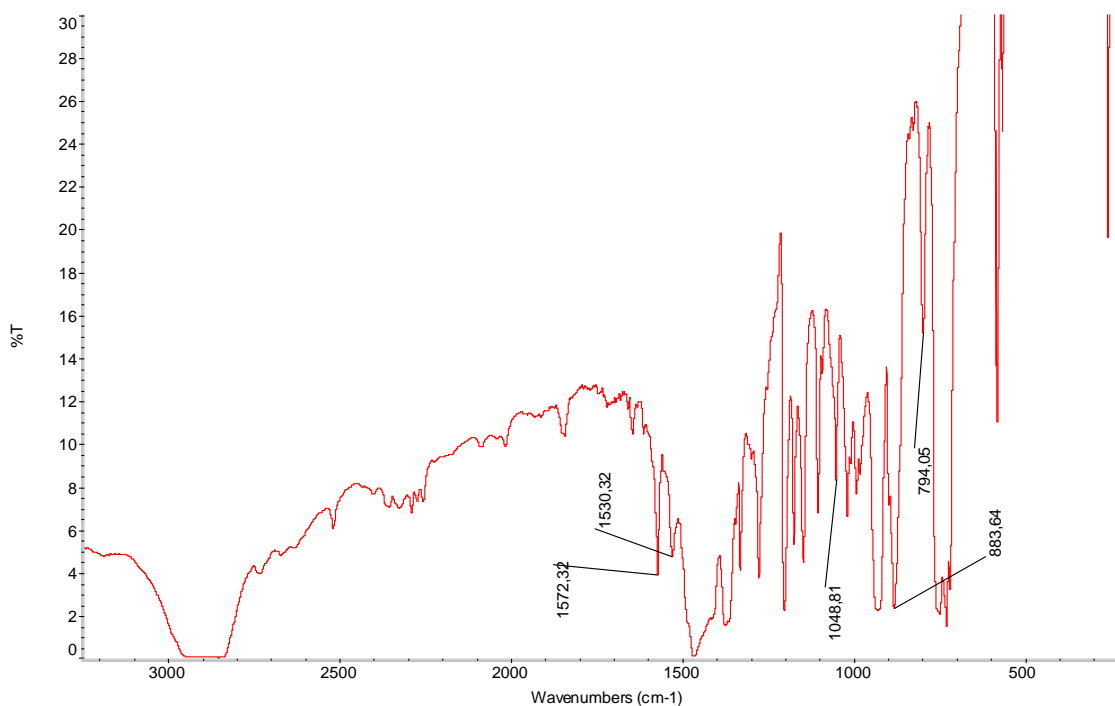
3.8. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**).

Sobre una disolución de $\text{Li}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ (0.018 mol) en dietiléter a 203K, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (1.91 g, 0.006 mol). Tras 1 h. de agitación, se adiciona NBu_4Br (1.92 g, 0.006 mol) y la mezcla de reacción se mantiene en agitación a 203K durante 40 min. Después de 8-10 h. de agitación a temperatura ambiente, el sólido blanco formado se separa por filtración y se lava con agua (3x5 mL), dietiléter (3x5 mL) y n-hexano (3x5 mL). El sólido se disuelve en diclorometano y se concentra a vacío. Finalmente, la adición de n-hexano (20 mL) conduce a la obtención del producto **12** como un sólido blanco.

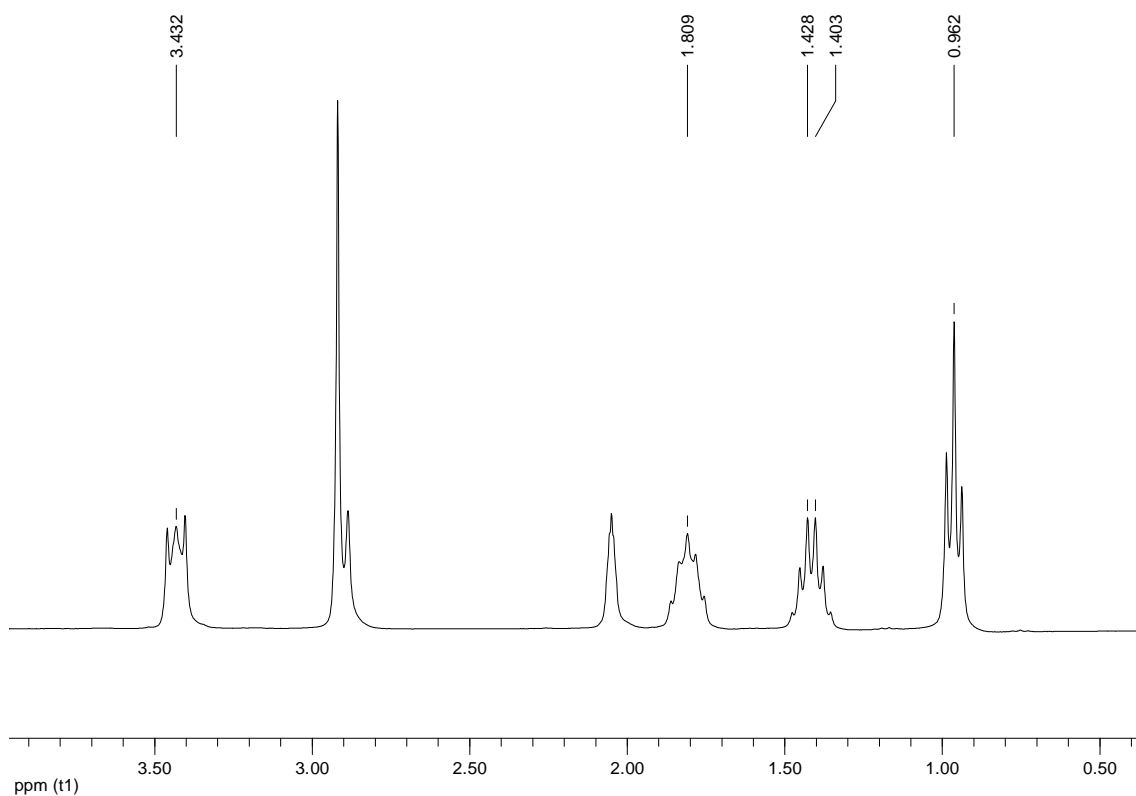
Rendimiento: 80%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{AuBr}_2\text{F}_8\text{N}$ (PM = 895.364 g/mol): C 37.56%, H 4.05%, N 1.42%. Obtenidos: C 37.74%, H 4.21%, N 1.55%.

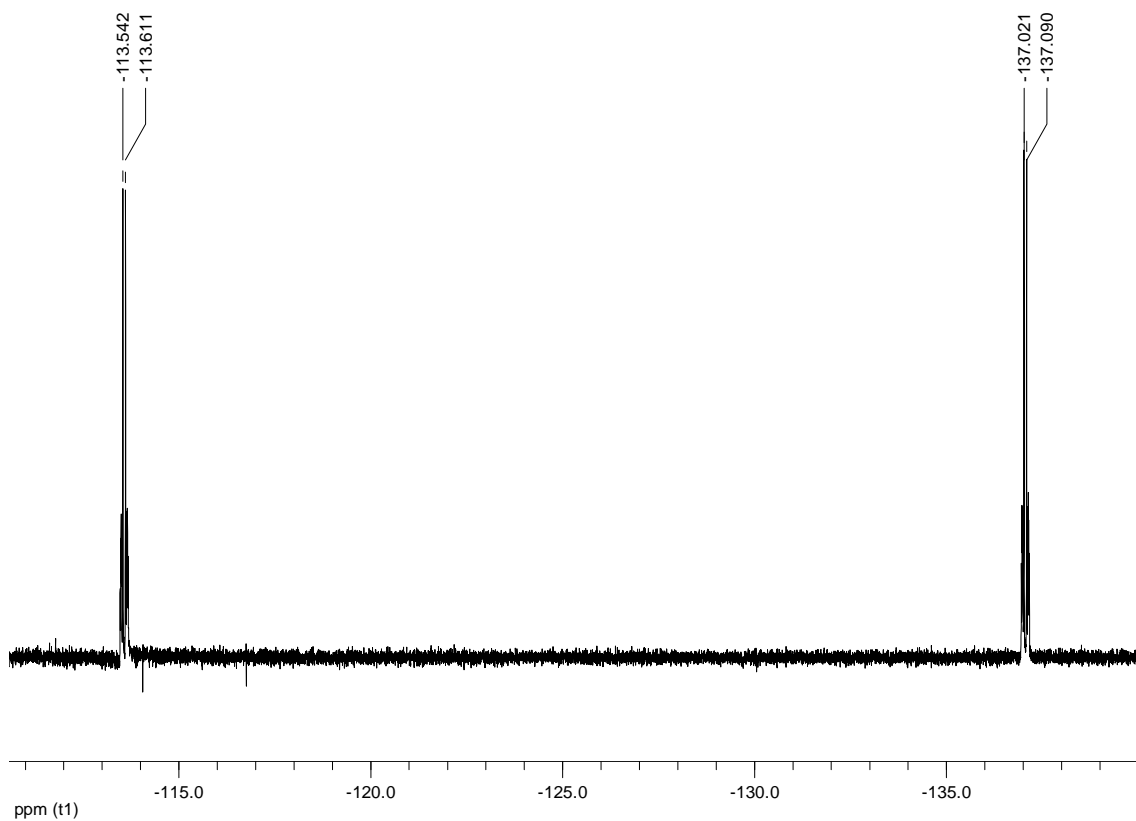
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).
MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 653 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ (100).



Espectro de IR de **12**



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **12**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **12**

3.9. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**13**), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**14**)).

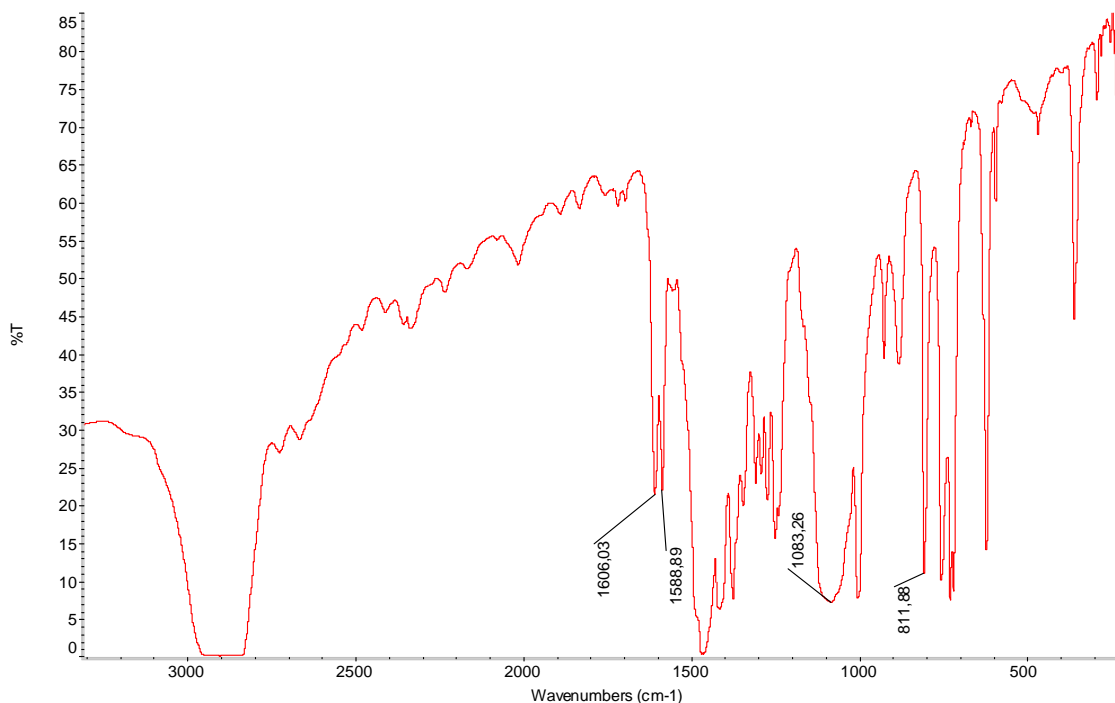
Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**12**)) (0.100 g, 0.112 mmol) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) se añade AgOClO_3 (0.023 g, 0.112 mmol). Tras 2h. de agitación, se concentra a sequedad y se precipita con dietiléter, aislando por filtración los compuestos **13** y **14** como un sólido rojo o naranja, respectivamente.

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$ (**13**)

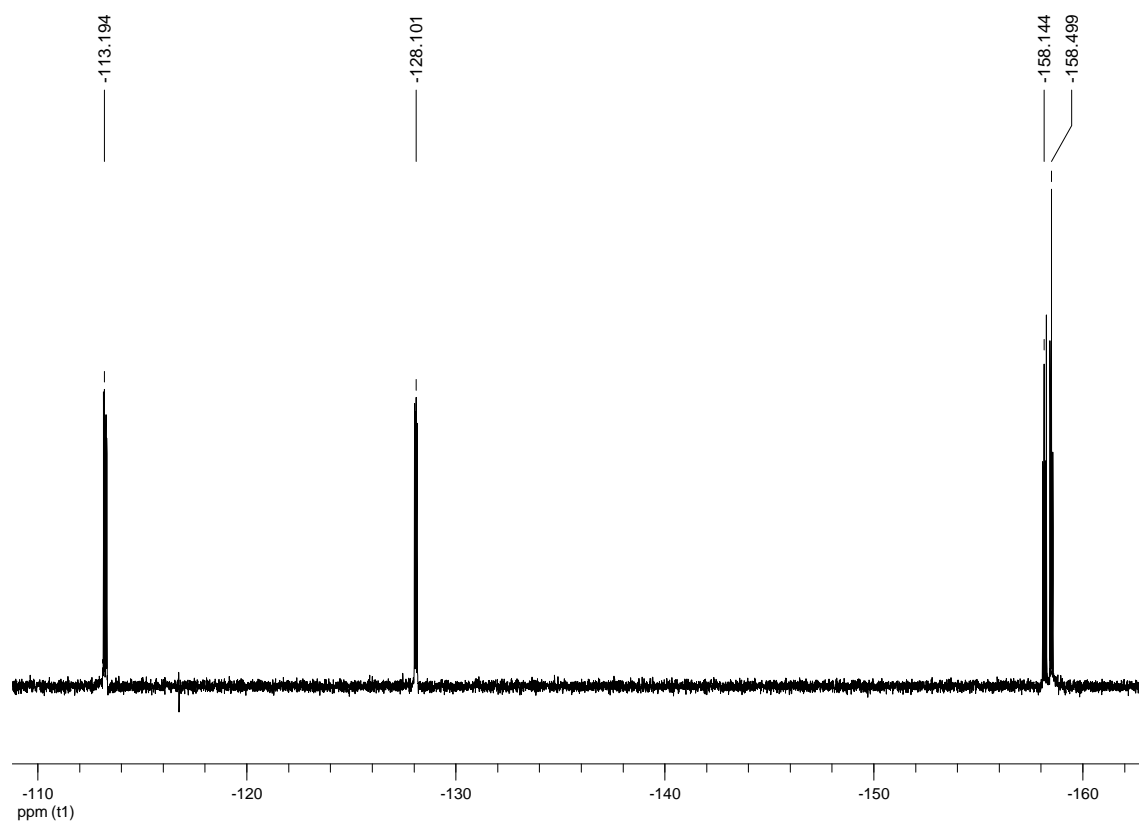
Rendimiento: 66%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_4\text{F}_{16}$ (PM = 1521.523 g/mol): C 18.95%. Obtenidos: C 18.63%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 653 $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ (100), 1413 $[\text{Au}_2\text{Ag}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]^-$ (50).



Espectro de IR de 13



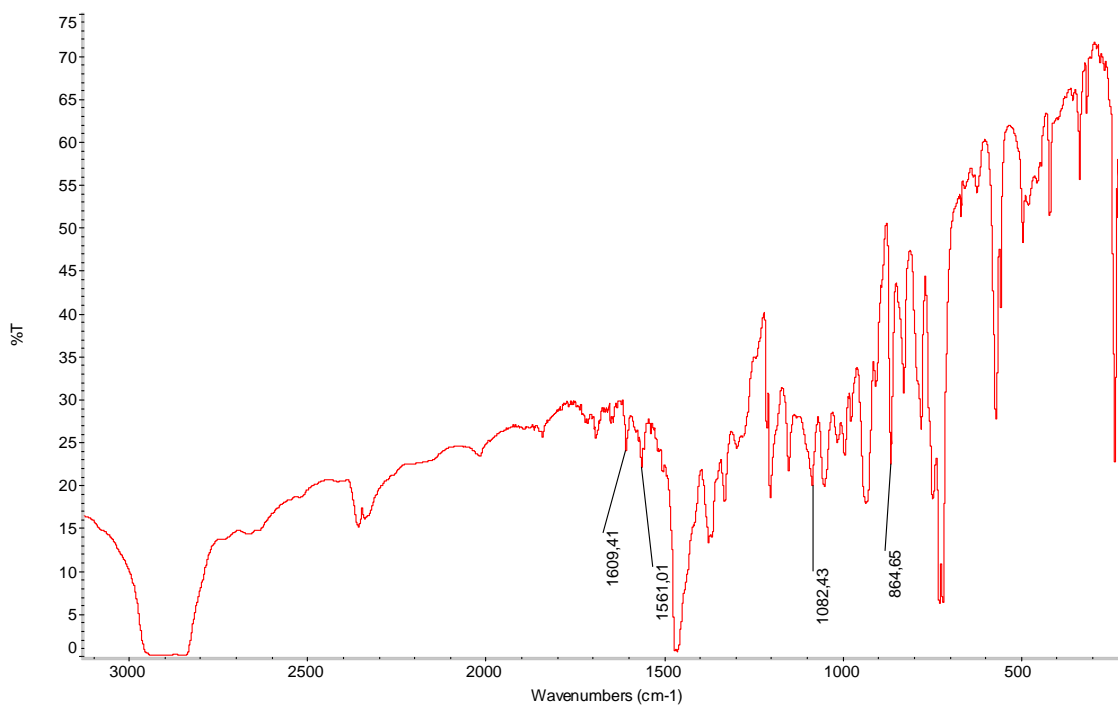
Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **13**

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$ (14**)**

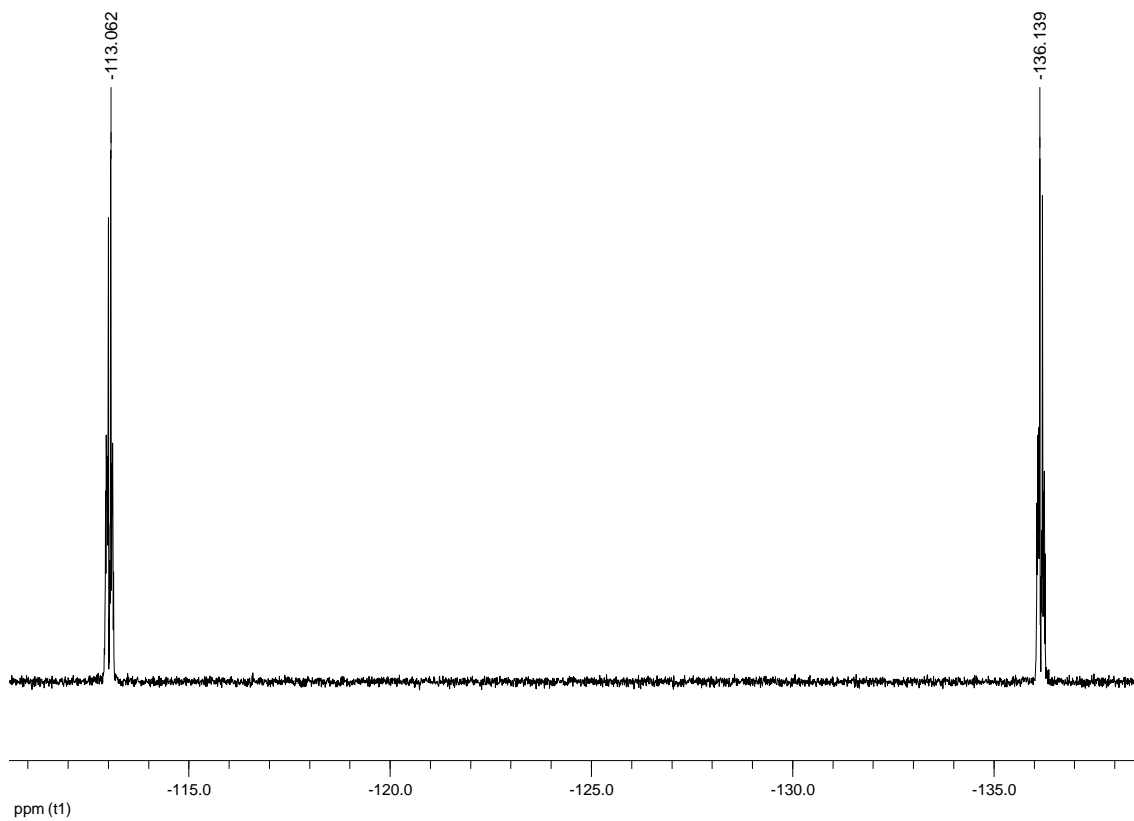
Rendimiento: 71%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_4\text{F}_{16}$ (PM = 1521.523 g/mol): C 18.95%. Obtenidos: C 18.78%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 653 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ (100), 1413 $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]^-$ (30).



Espectro de IR de 14



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de 14

3.10. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (15).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (0.150 g, 0.168 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.037 g, 0.168 mmol). Tras 1h. de agitación, se concentra a vacío (5 mL). Finalmente, la adición de dietiléter (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido naranja.

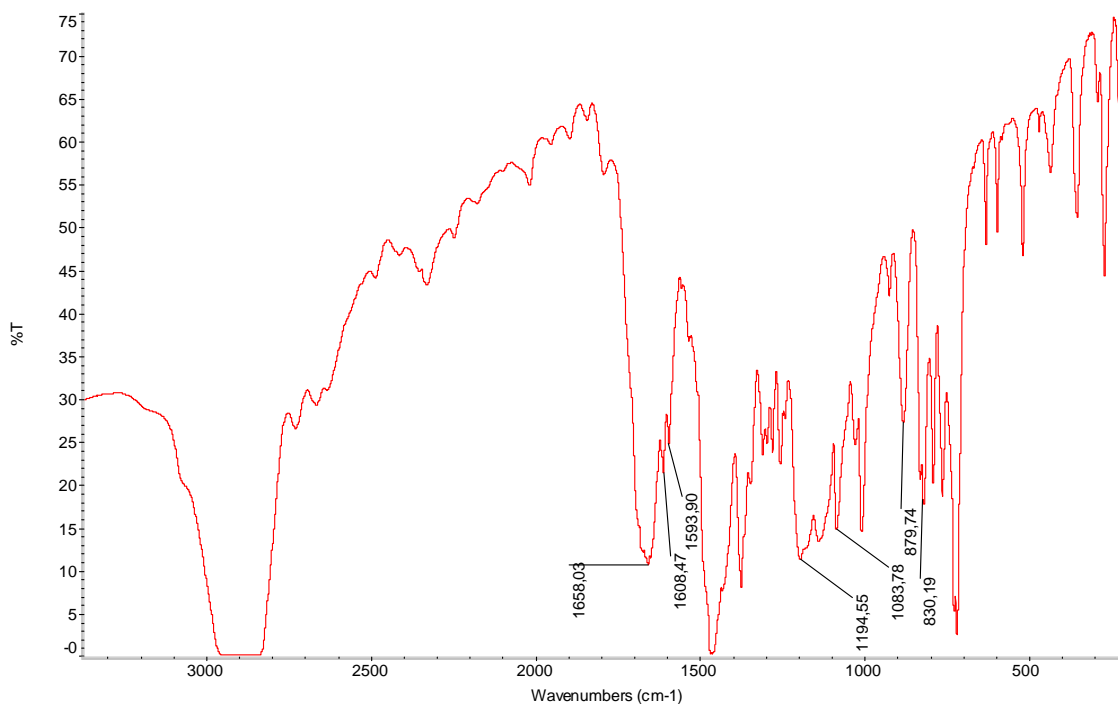
Rendimiento: 30%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{AuAgBr}_2\text{F}_{11}\text{NO}_2$ (PM = 1116.248 g/mol): C 32.28%, H 3.25%, N 1.25%. Obtenidos: C 32.13%, H 3.03%, N 1.40%.

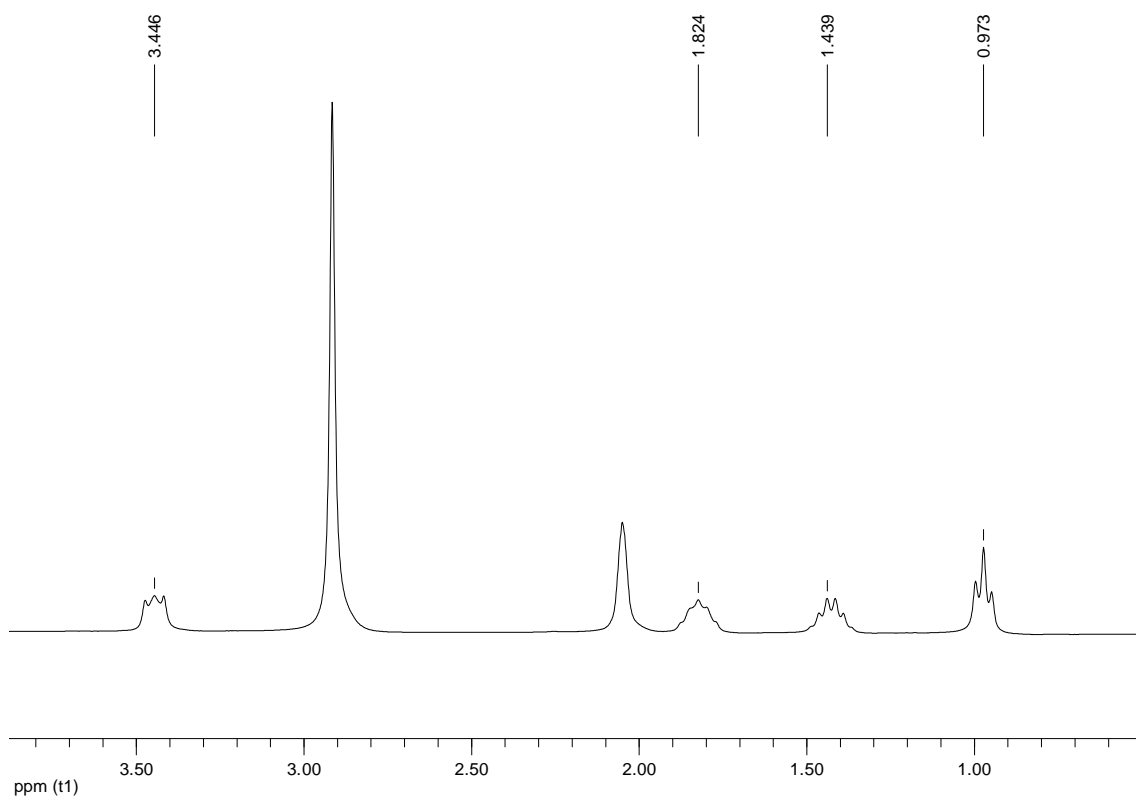
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).

MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 653 $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ (100), 873 $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ (15), 1413 $[\text{Au}_2\text{Ag}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]^-$ (15).

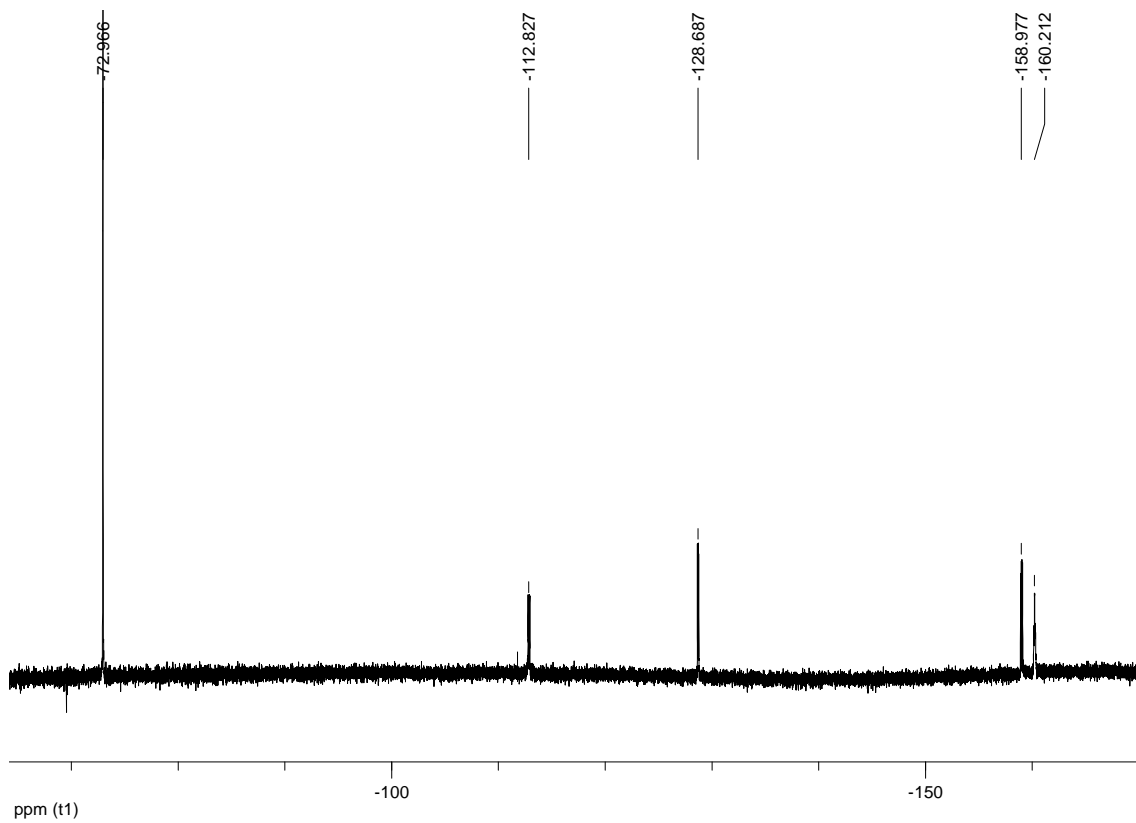
Δ_M (acetona): $113.6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de IR de 15



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **15**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **15**

3.11. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**16**).

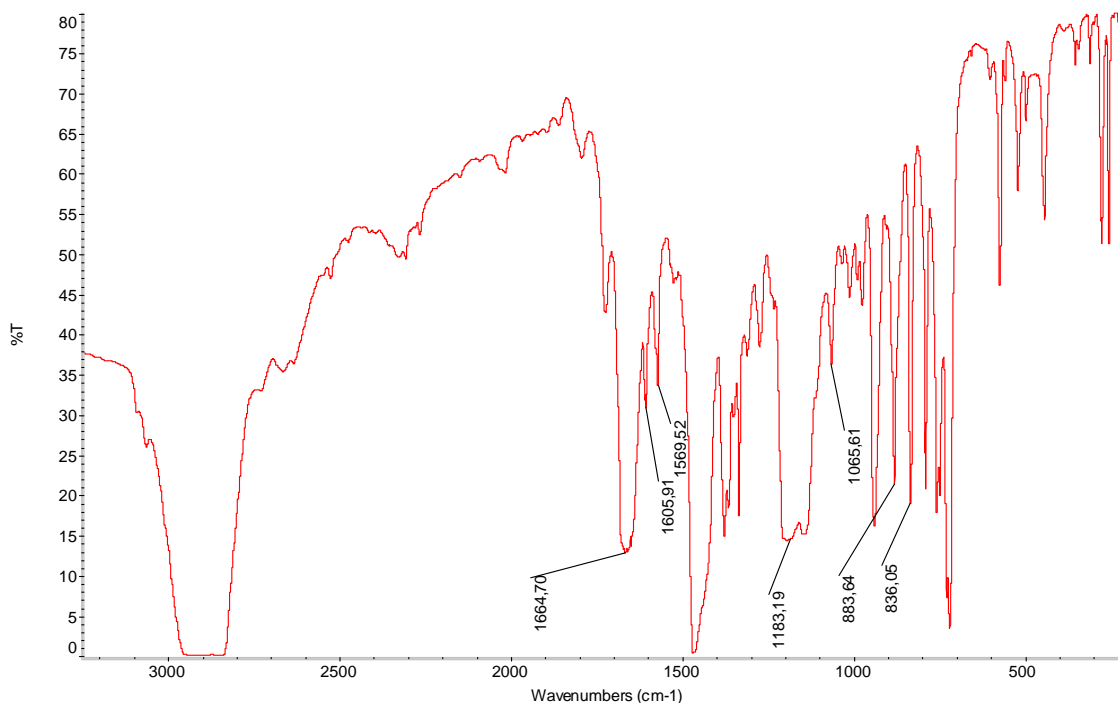
Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$ (**12**) (0.150 g, 0.168 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.074 g, 0.335 mmol). Tras 1h. de agitación, se concentra a pequeño volumen y se precipita con dietiléter, aislando por filtración el producto de reacción como un sólido amarillo.

Rendimiento: 80%.

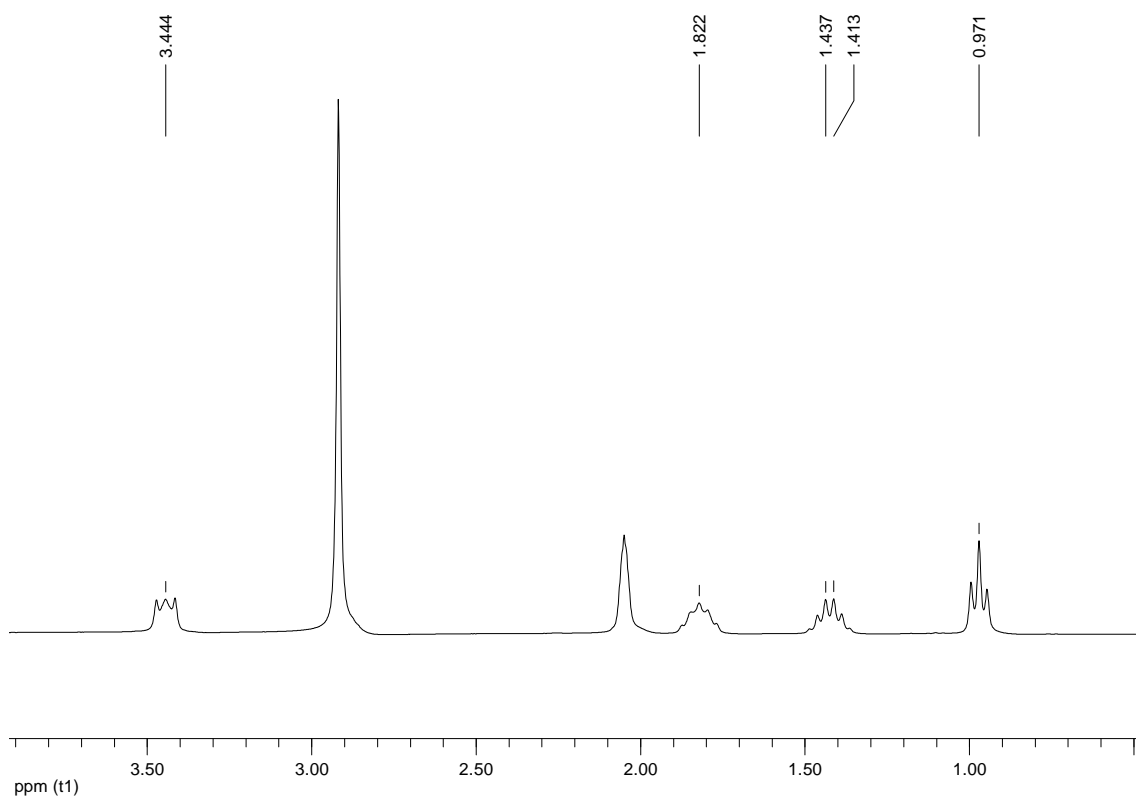
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{AuAg}_2\text{Br}_2\text{F}_{14}\text{NO}_4$ (PM = 1337.132 g/mol): C 28.74%, H 2.71%, N 1.05%. Obtenidos: C 29.09%, H 2.98%, N 1.19%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100). MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 653 $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ (100), 873 $[\text{AuAg}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ (30), 1413 $[\text{Au}_2\text{Ag}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]^-$ (70).

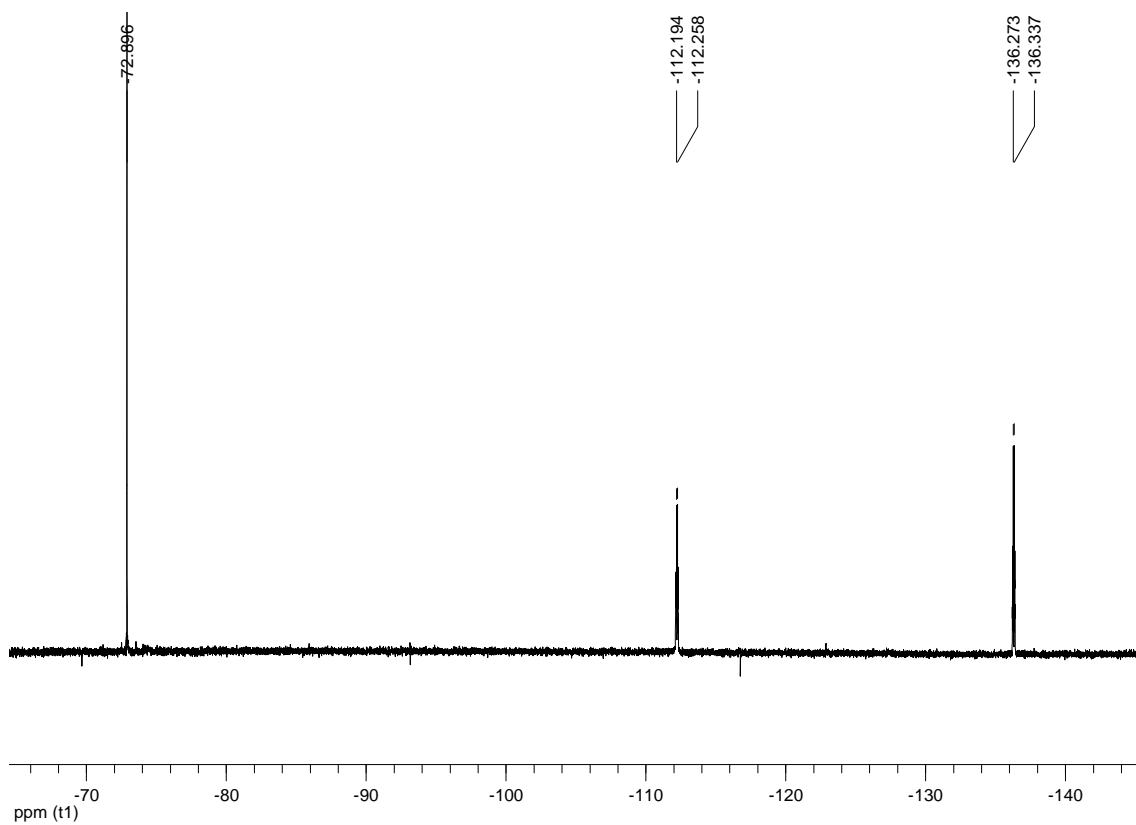
Δ_M (acetona): $117 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de IR de 16



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **16**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **16**

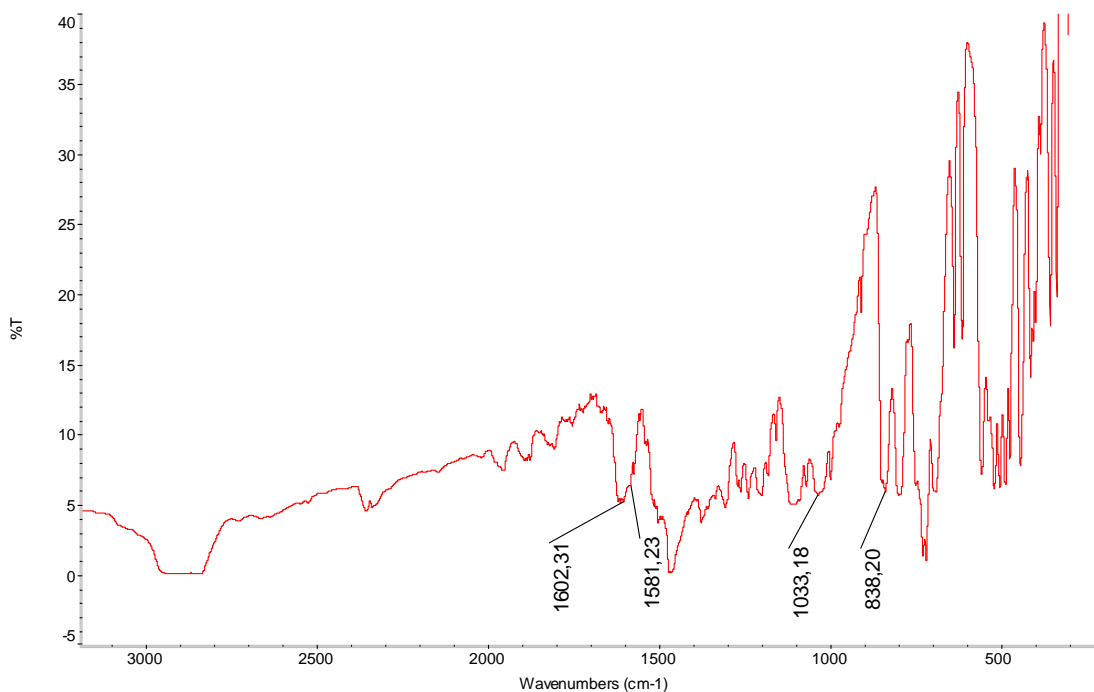
3.12. Síntesis de *o*-C₆BrF₄PPh₂ (**17**).

Sobre una disolución de *o*-C₆Br₂F₄ (3 g, 9.75 mmol) en dietiléter (50 mL) se añade gota a gota una disolución de LiBuⁿ en hexano (7.31 mL, 11.7 mmol) a -70°C. Tras 2 h. de agitación, se adiciona lentamente ClPPh₂ (1.8 mL, 9.75 mmol) y se mantiene aproximadamente 30 min. a esa temperatura. A continuación, se lleva la mezcla de reacción lentamente a temperatura ambiente y se mantiene en agitación constante durante unas 15h. Finalmente, se lleva a cabo la filtración bajo argón, posterior concentración mediante vacío y precipitación con hexano, obteniendo el producto **17** como un sólido blanco.

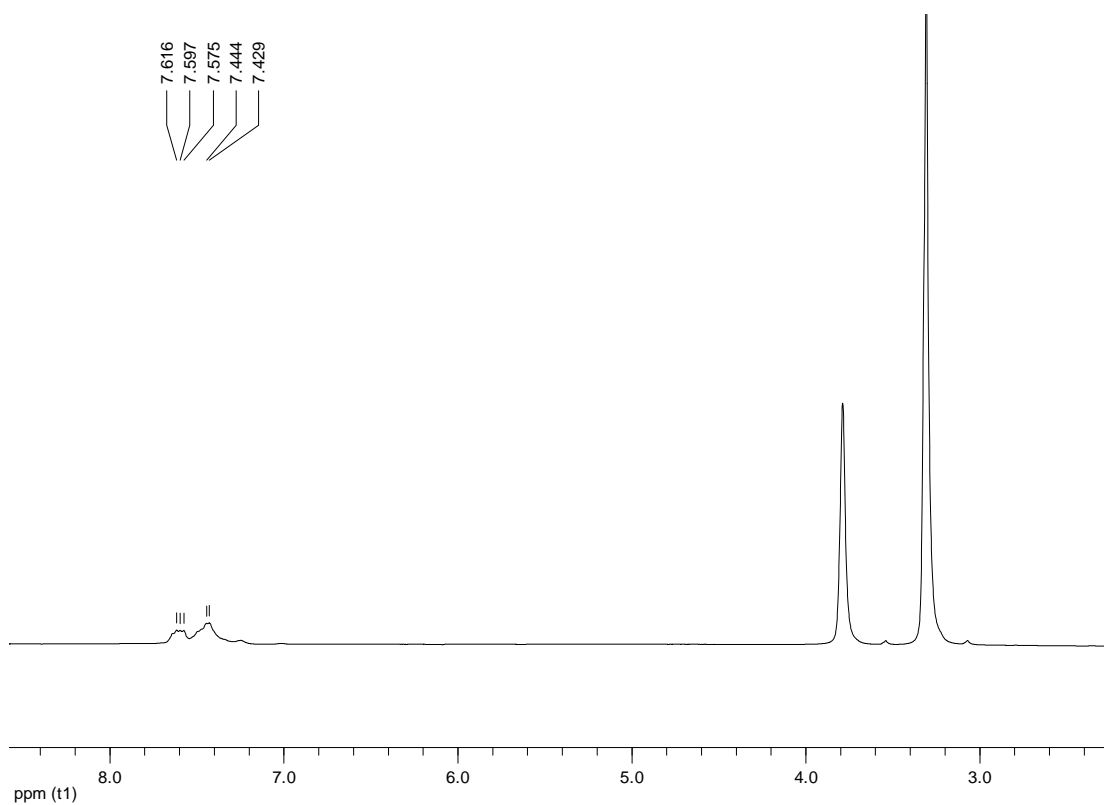
Rendimiento: 79%.

Análisis elemental: calculados para C₁₈H₁₀BrF₄P (PM = 413.149 g/mol): C 52.33%, H 2.44%. Obtenidos: C 51.93%, H 2.71%.

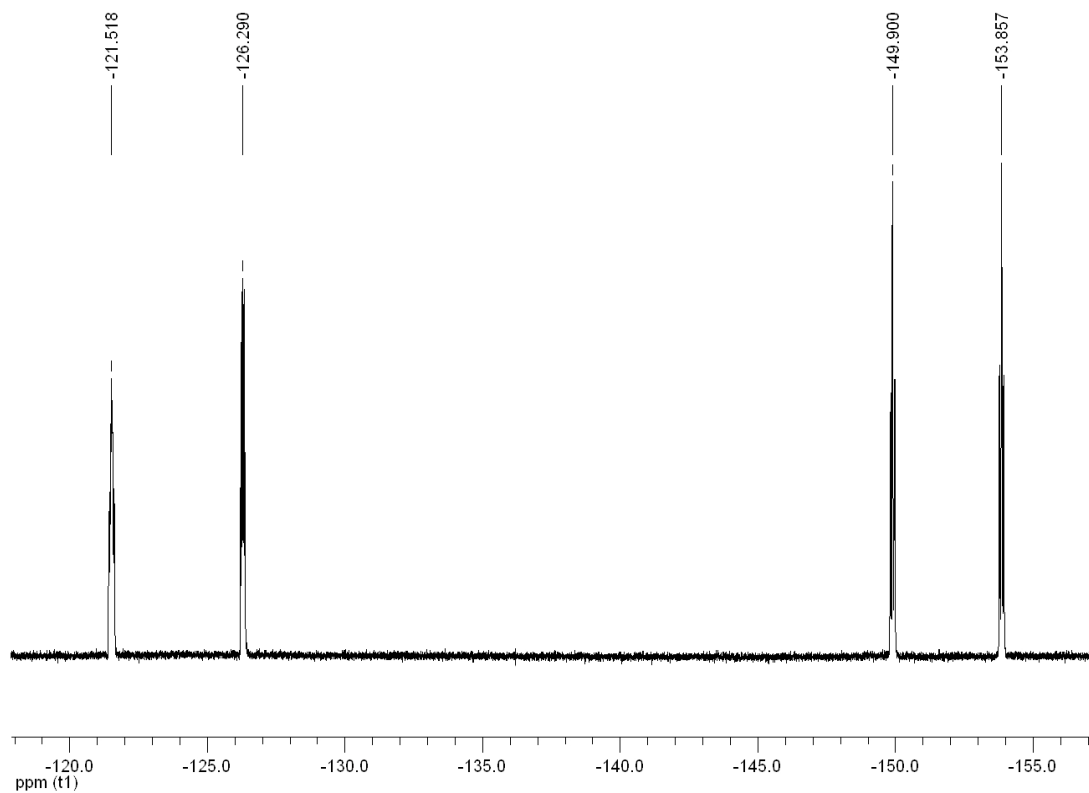
Espectrometría de masas: ESI (+) m/z (%): 412.9712 [M+H]⁺.



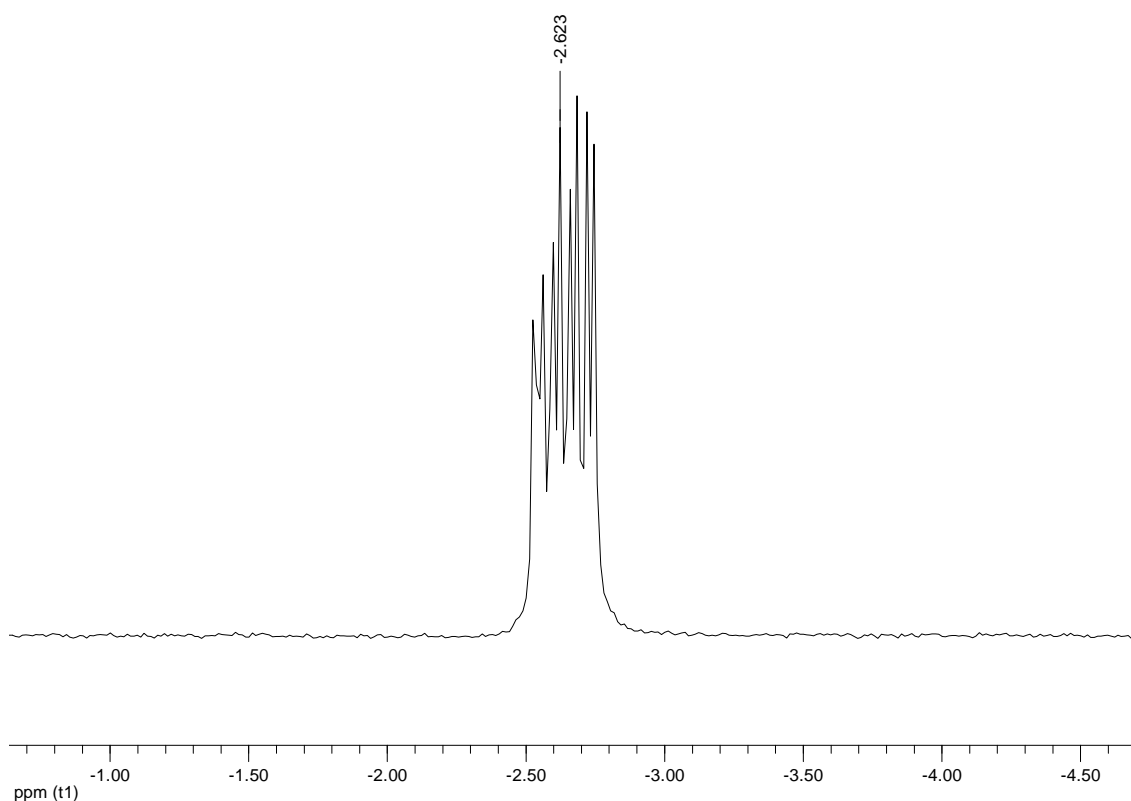
Espectro de IR de **17**



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 17



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de 17



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **17**

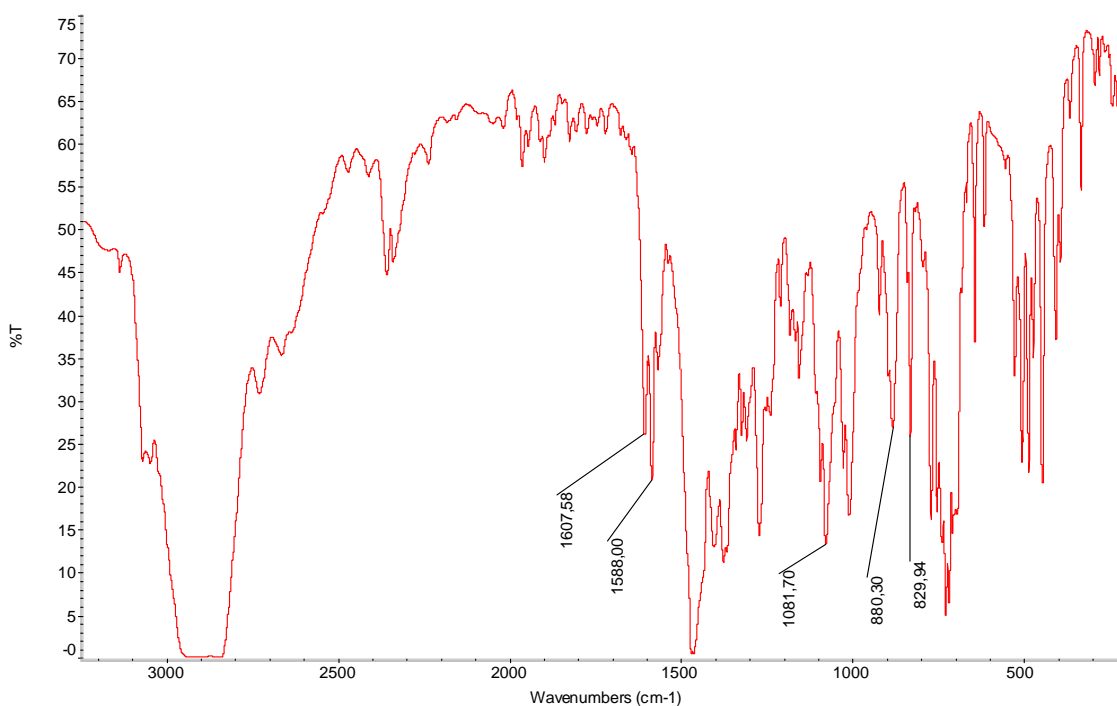
3.13. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**).

Sobre una disolución de $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (**17**) (1 g, 2.42 mmol) en dietiléter (40 mL) se añade gota a gota una disolución de LiBu^n en hexano (1.82 mL, 2.91 mmol) a -70°C . Tras 2 h. de agitación, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.194 g, 0.61 mmol) y se mantiene otros 60 min. a esa temperatura. A continuación, se adiciona NBu_4Br (~0.226 g, 0.70 mmol) y, tras 30 minutos de reacción a -70°C , se lleva la mezcla de reacción lentamente a temperatura ambiente y se mantiene en agitación constante durante unas 15h. La mezcla de reacción se filtra sobre tierra de diatomeas, se redisuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se concentra mediante vacío. Finalmente, la adición de dietiléter (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido blanco (**18**).

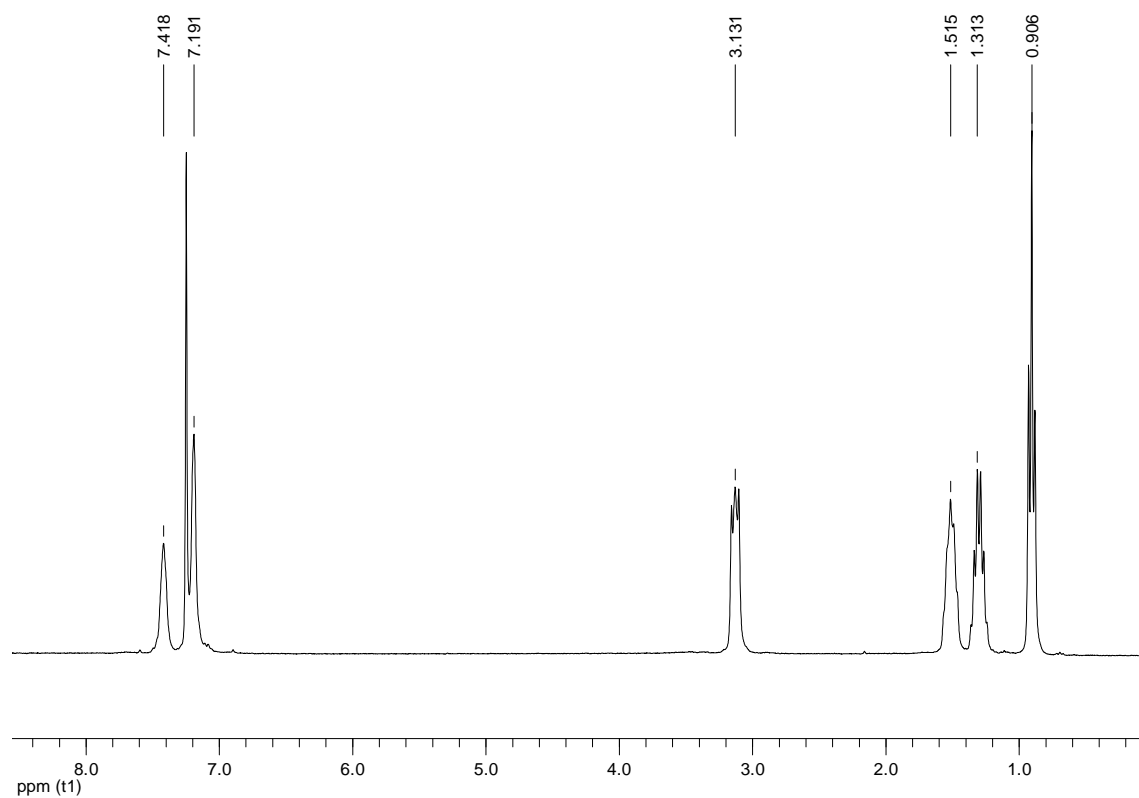
Rendimiento: 70%.

Análisis elemental: calculados para $C_{52}H_{56}AuF_8NP_2$ (PM = 1105.929 g/mol): C 56.47%, H 5.10%, N 1.27%. Obtenidos: C 56.29%, H 5.00%, N 1.51%.

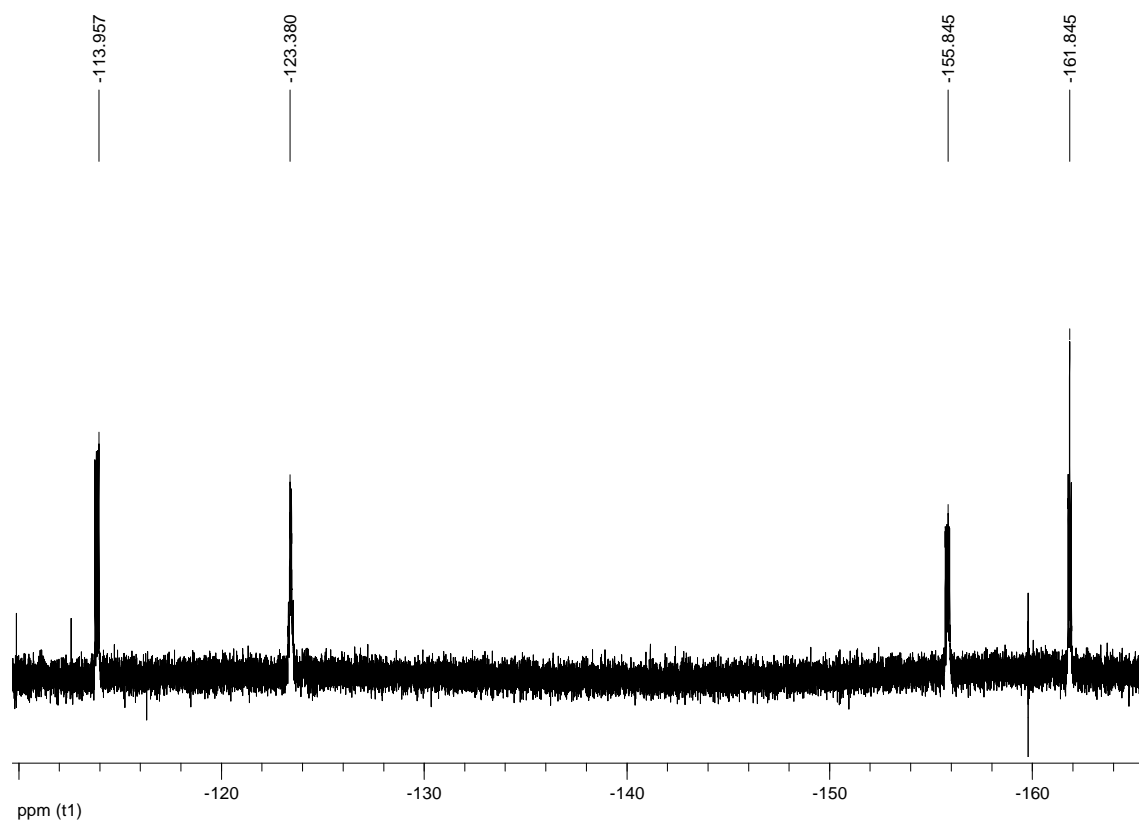
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 863 $[Au(o-C_6F_4PPh_2)_2]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 863 $[Au(o-C_6F_4PPh_2)_2]^-$ (100).



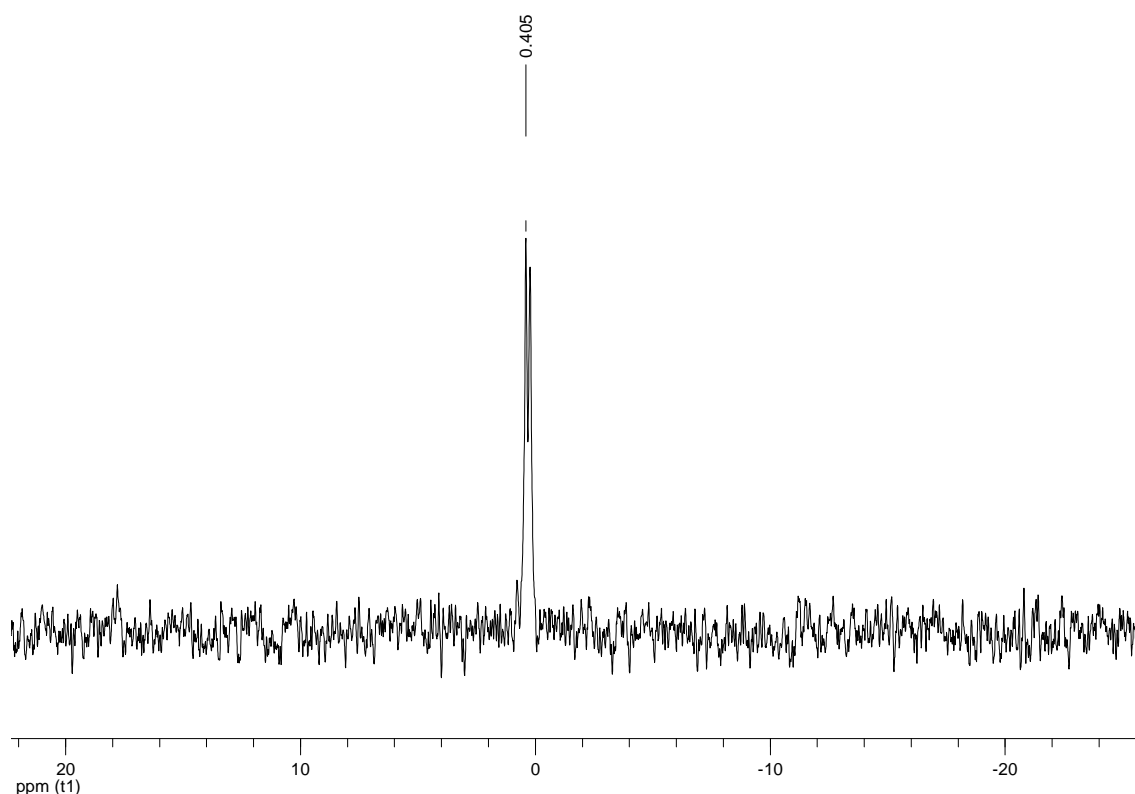
Espectro de IR de 18



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **18**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **18**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **18**

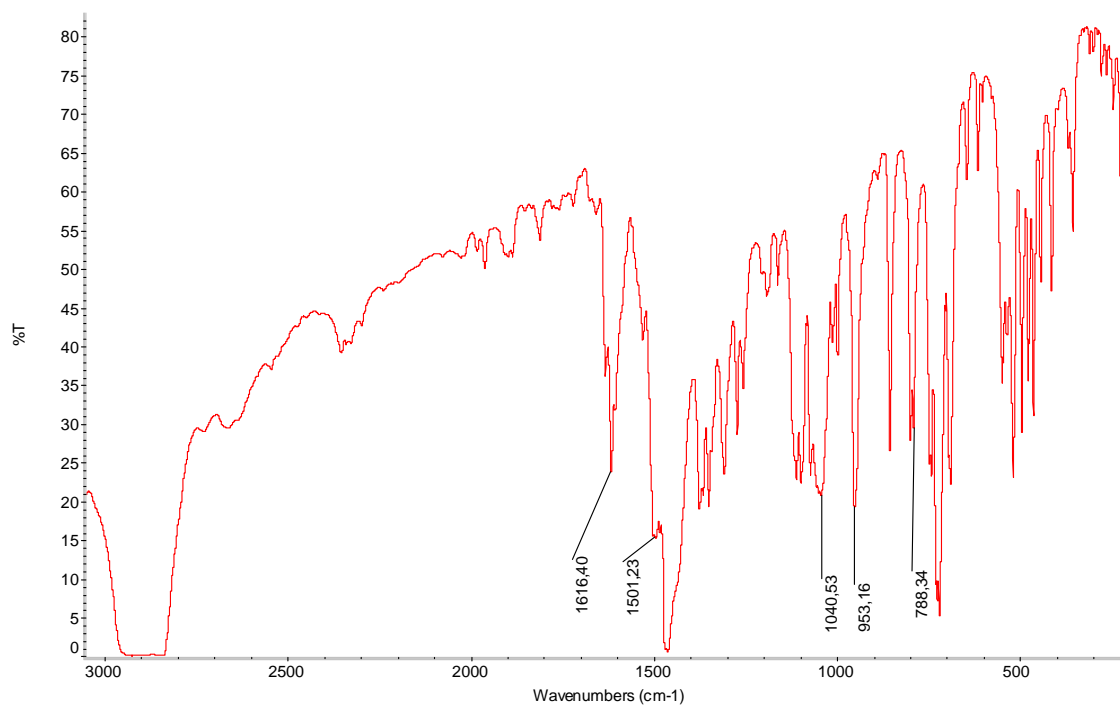
3.14. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**).

Sobre una disolución de $o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2$ (**17**) (0.100 g, 0.242 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.109 g, 0.242 mmol). Tras 30 min. de agitación, se evapora a sequedad y se adicionan unas gotas de isopropanol. Finalmente, la posterior evaporación y adición de hexano (5 mL) conducen a la precipitación de un sólido blanco (**19**).

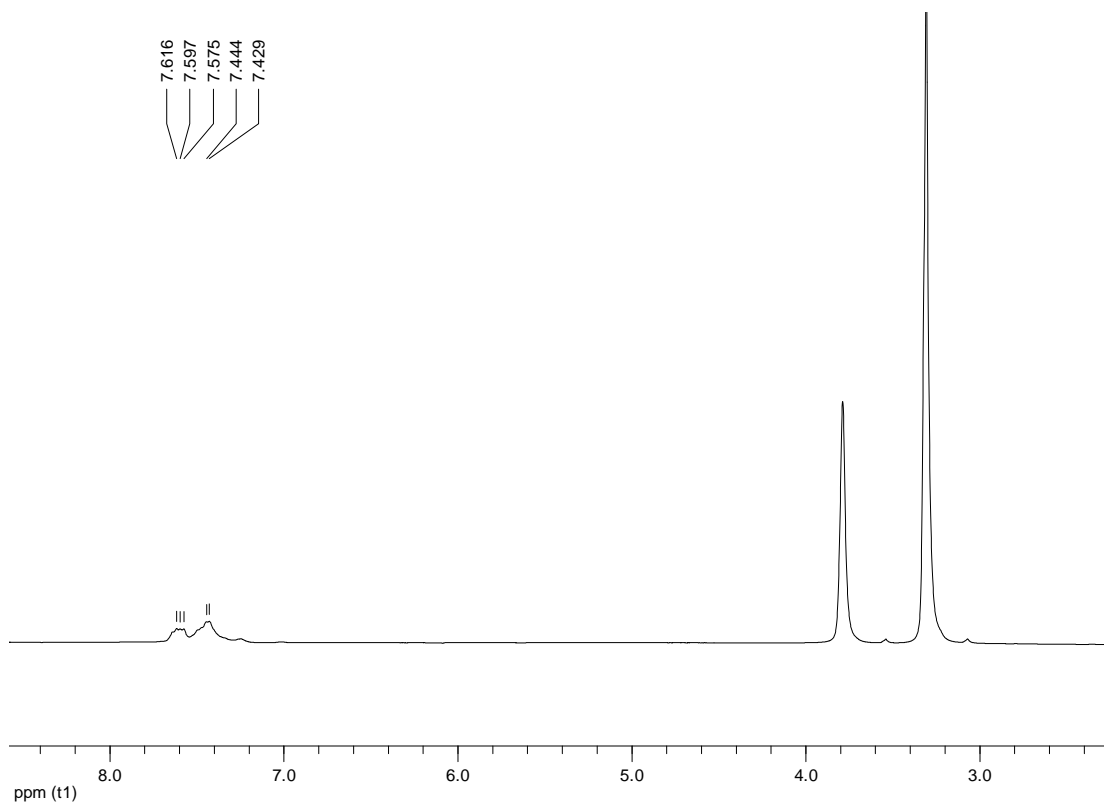
Rendimiento: 60%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{AuBrF}_9\text{P}$ (PM = 777.174 g/mol): C 37.09%, H 1.30%. Obtenidos: C 37.31%, H 1.44%.

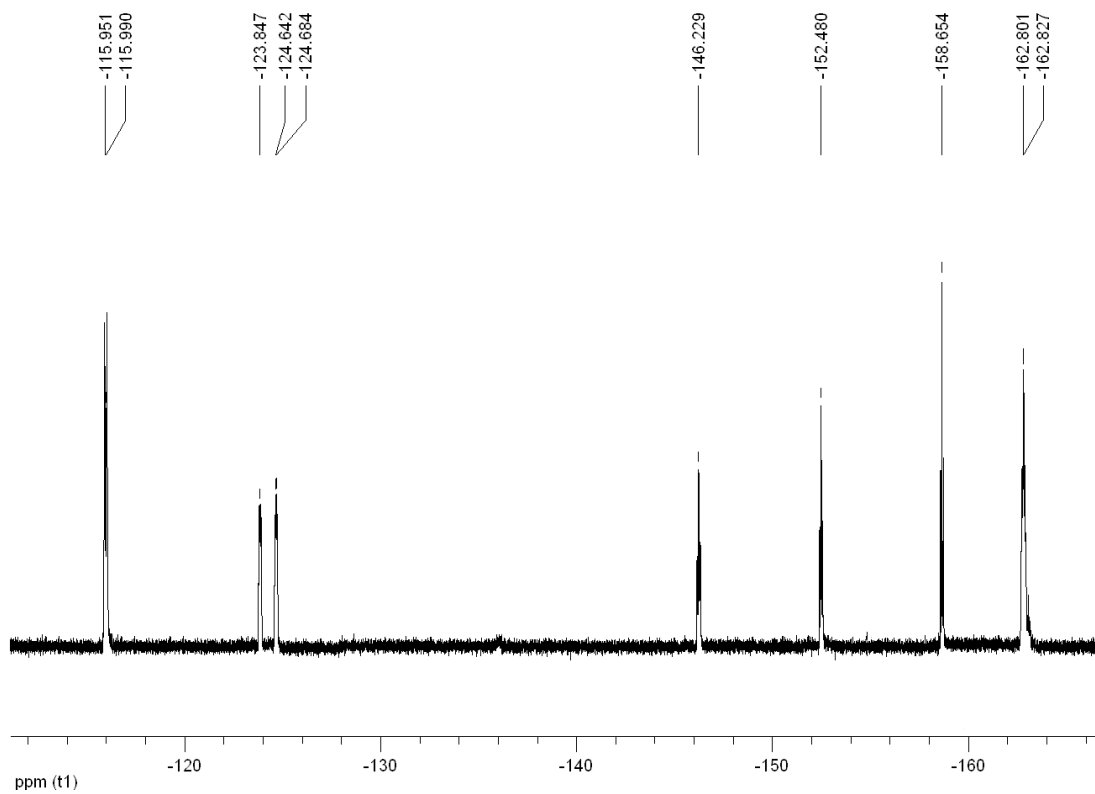
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 412 $[o\text{-C}_6\text{BrF}_4\text{PPh}_2]^+$ (10). MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 531 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (100).



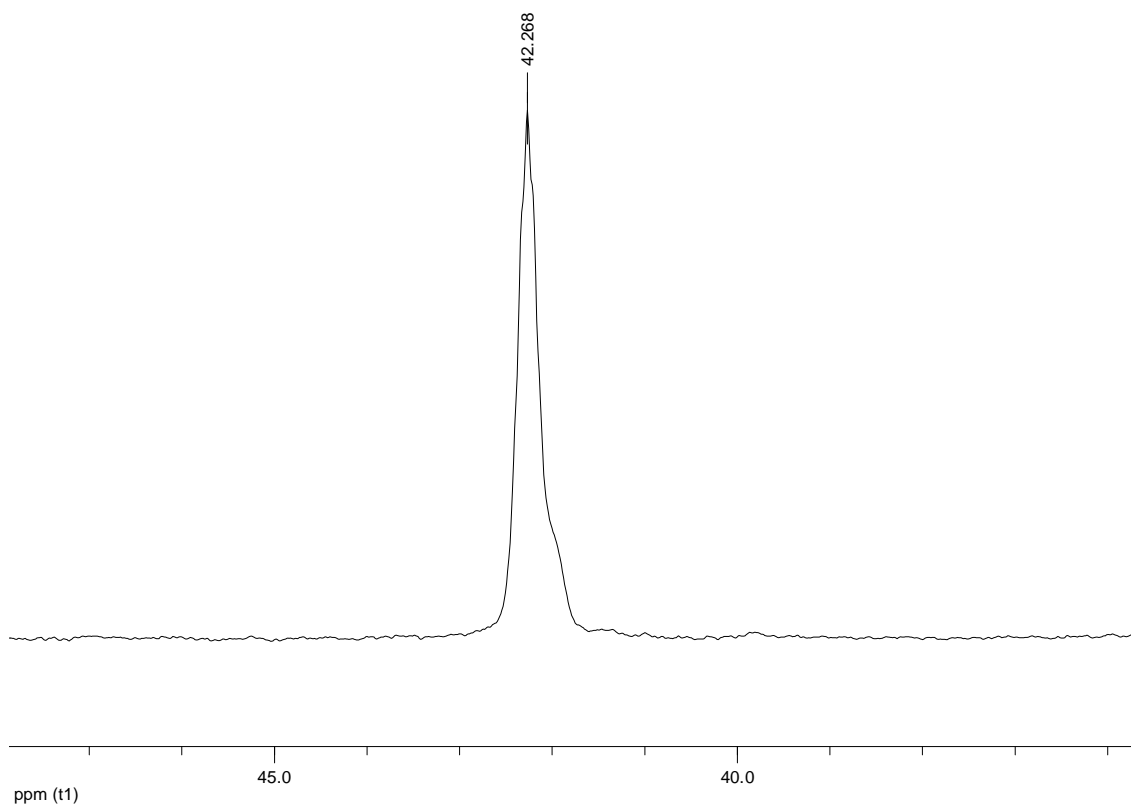
Espectro de IR de 19



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 19



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **19**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **19**

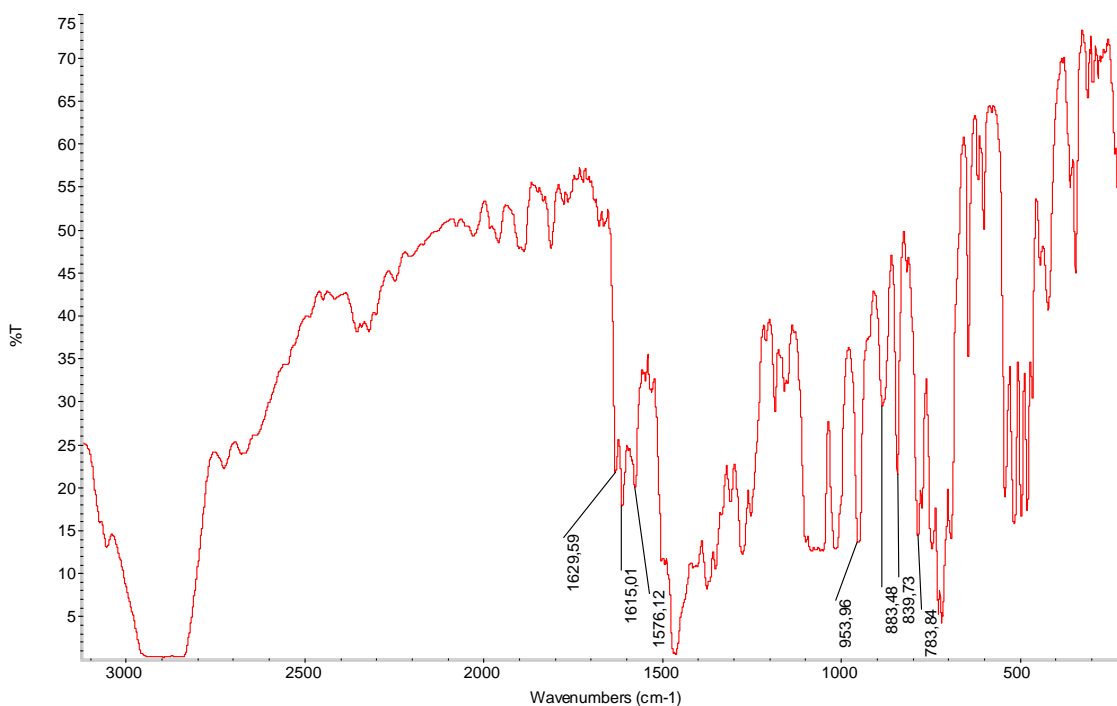
3.15. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**20**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (0.100 g, 0.090 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.082 g, 0.181 mmol). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío. Finalmente, la posterior adición de isopropanol (5 mL), evaporación y precipitación con hexano (5 mL), permiten aislar el producto como un sólido blanco (**20**).

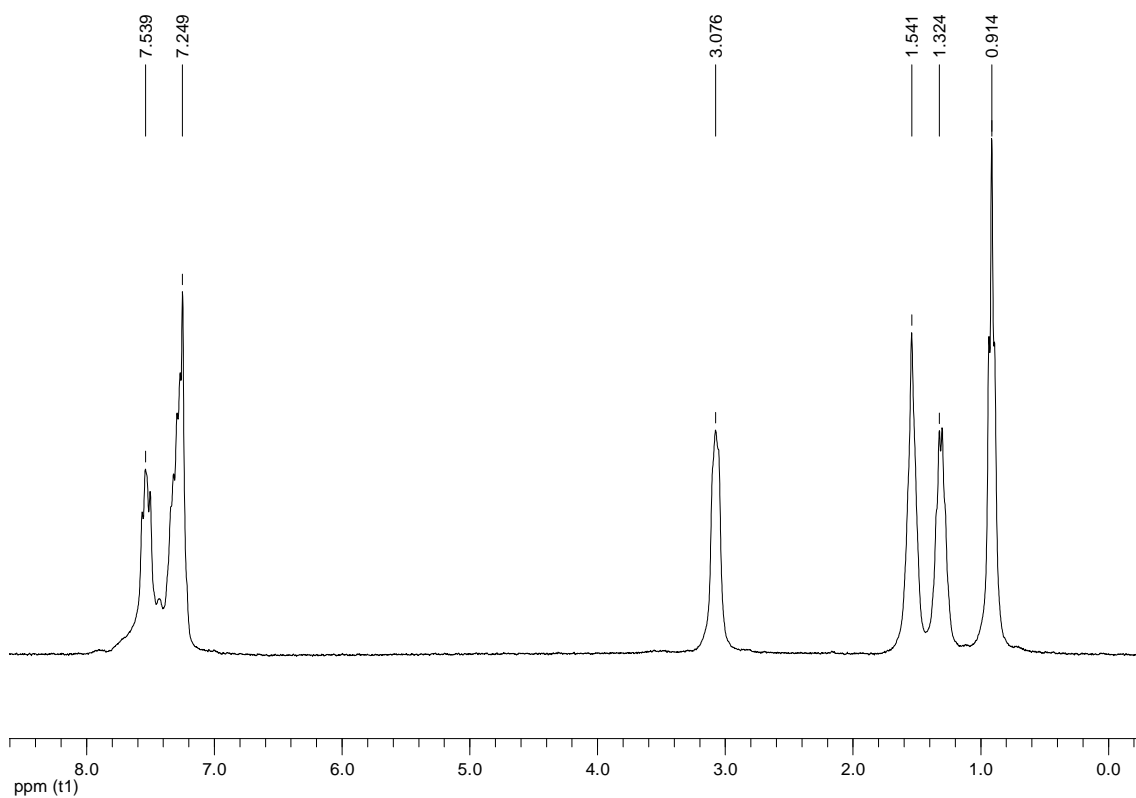
Rendimiento: 70%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{Au}_3\text{F}_{18}\text{NP}_2$ (PM = 1833.978 g/mol): C 41.91%, H 3.08%, N 0.76%. Obtenidos: C 41.79%, H 2.87%, N 0.91%.

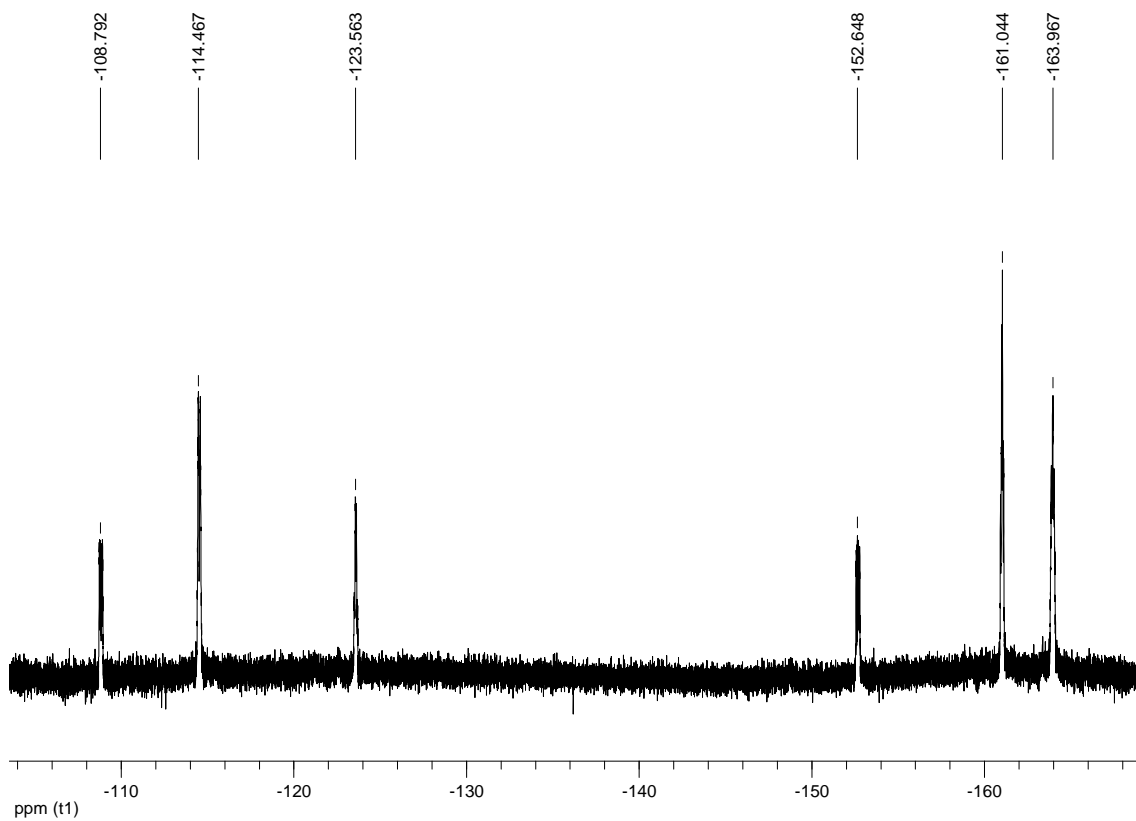
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).
MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 1592 $[\text{M-NBu}_4]^-$ (100).



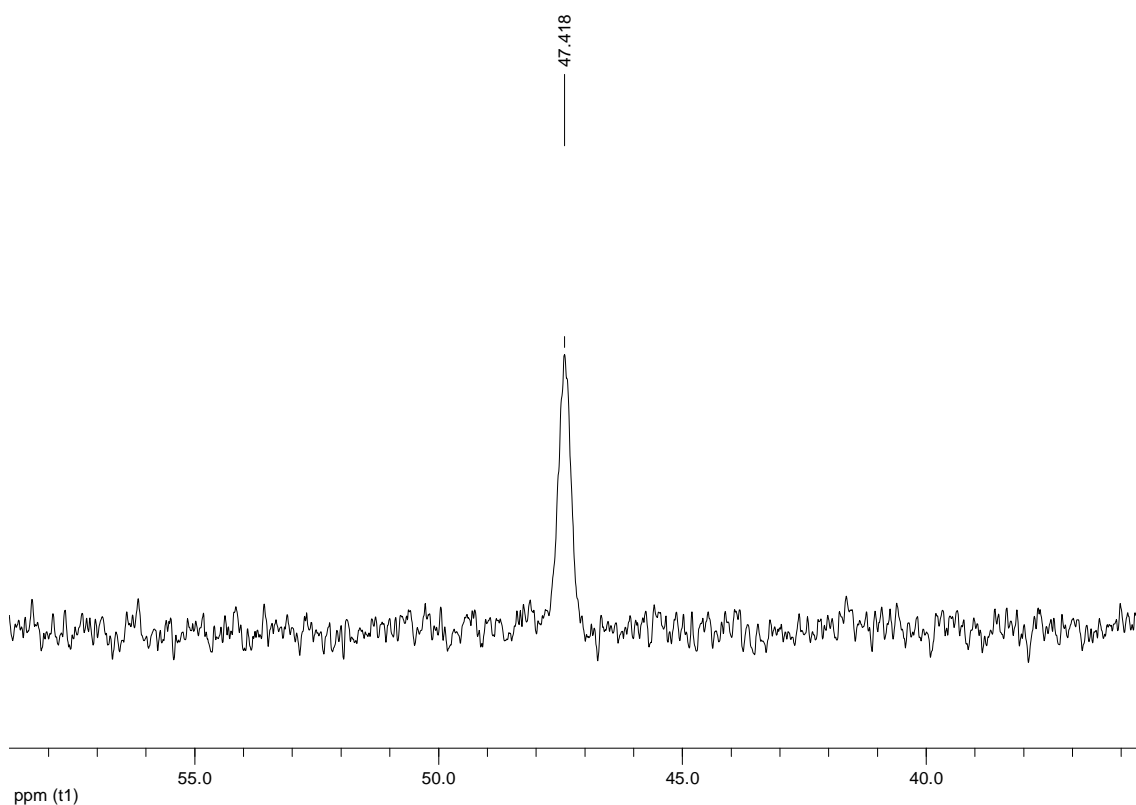
Espectro de IR de 20



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **20**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **20**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **20**

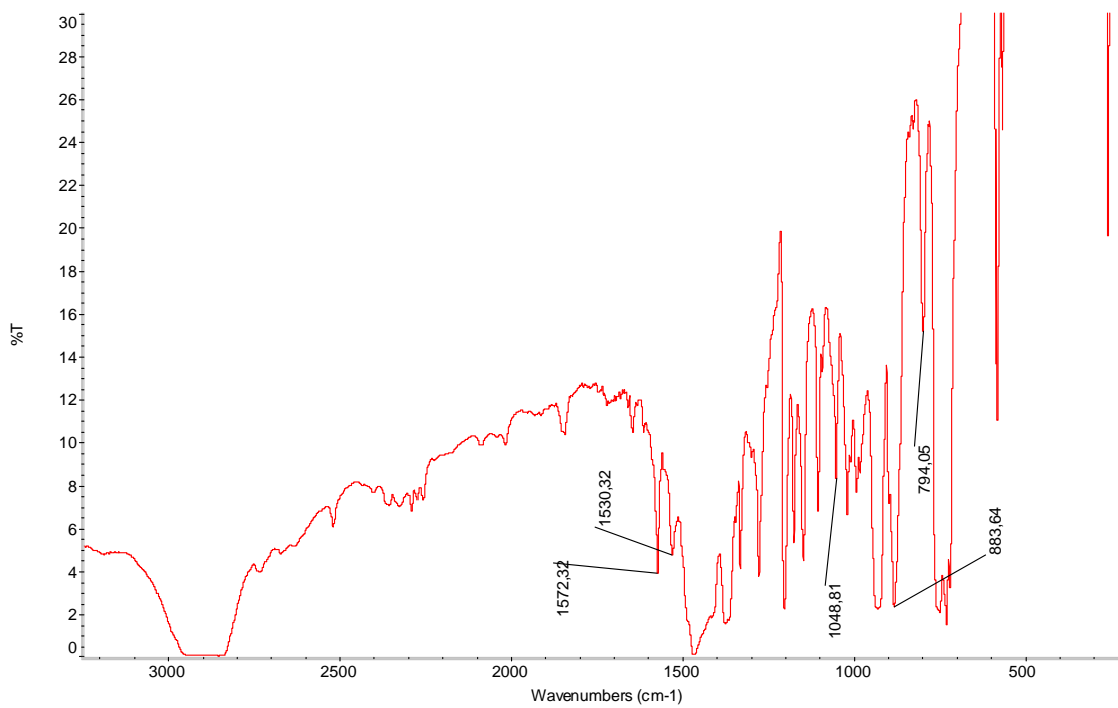
3.16. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_4]_n$ (**21**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (0.100 g, 0.090 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgOCIO_3 (0.019 g, 0.090 mmol) en dietiléter (10 mL). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío. Finalmente, la posterior adición de dietiléter (5 mL) y lavado con una mezcla de isopropanol:éter, conduce a la precipitación de un sólido amarillo.

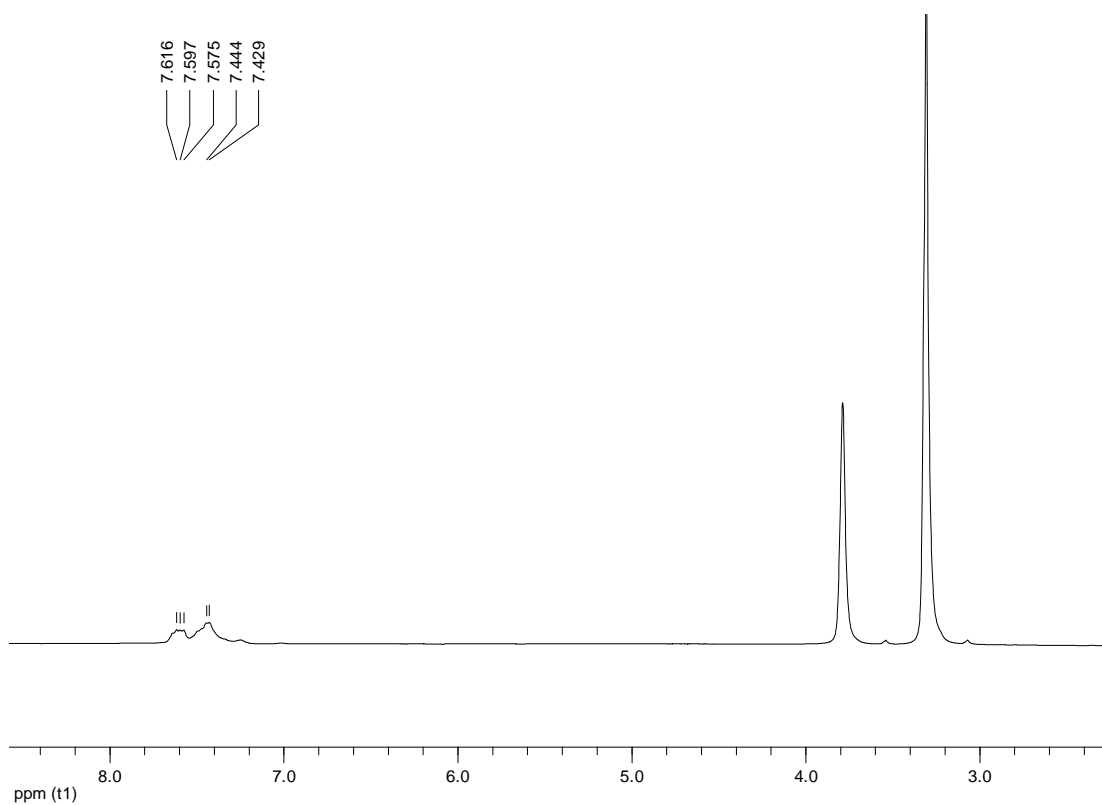
Rendimiento: 81%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{F}_{16}\text{P}_4$ (PM = 1942.653 g/mol): C 44.52%, H 2.08%. Obtenidos: C 44.89%, H 2.17%.

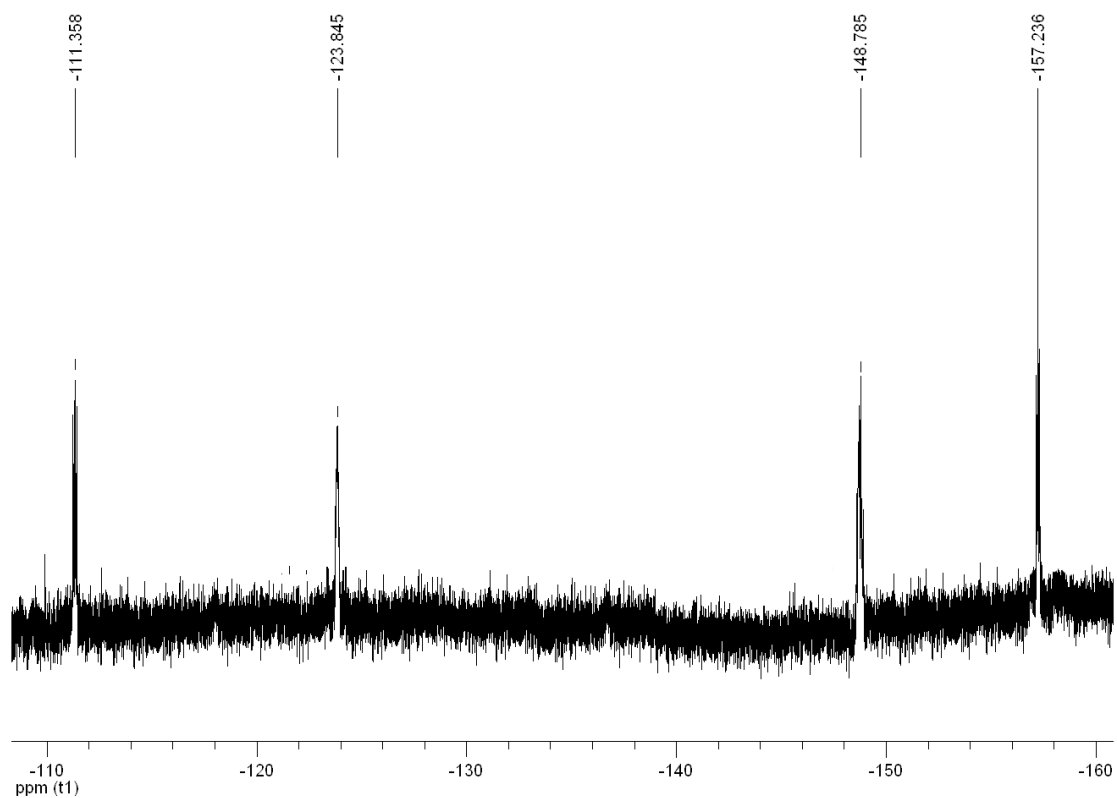
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 864 $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]^-$ (80).



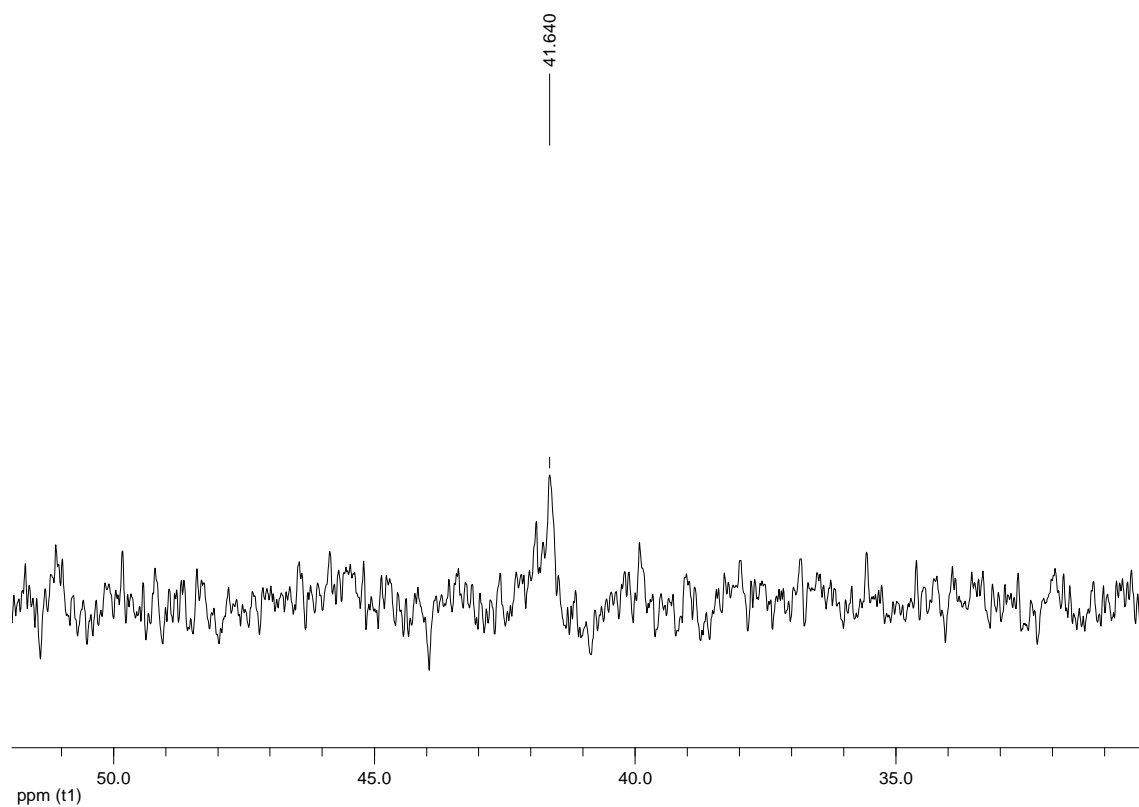
Espectro de IR de **21**



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de **21**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **21**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **21**

3.17. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**22**).

Sobre una disolución de $\text{NBu}_4[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2]$ (**18**) (0.100 g, 0.090 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.020 g, 0.090 mmol). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío. Finalmente, la posterior adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido amarillo.

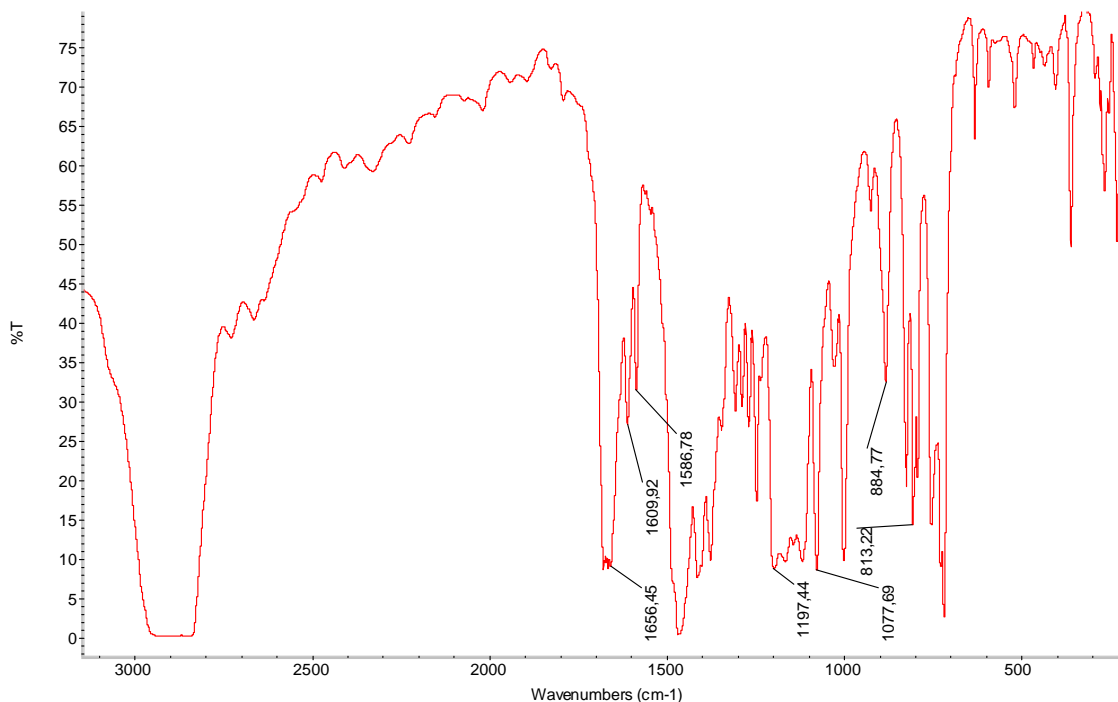
Rendimiento: 54%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{AuAgF}_{11}\text{NO}_2\text{P}_2$ (PM = 1326.813 g/mol): C 48.88%, H 4.25%, N 1.05%. Obtenidos: C 49.13%, H 4.45%, N 1.23%.

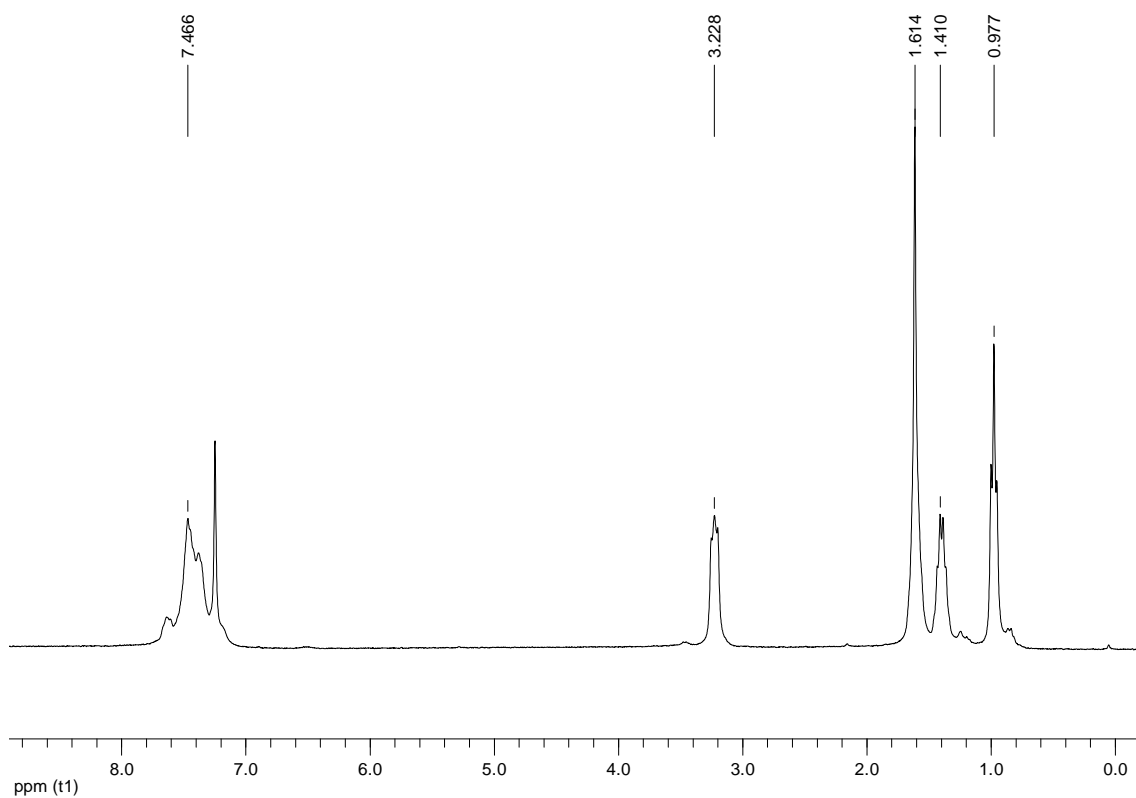
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB) (+) m/z (%): 242 $[\text{NBu}_4]^+$ (100).

MALDI-TOF (DCTB) (-) m/z (%): 1083 $[\text{AuAg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^-$ (80).

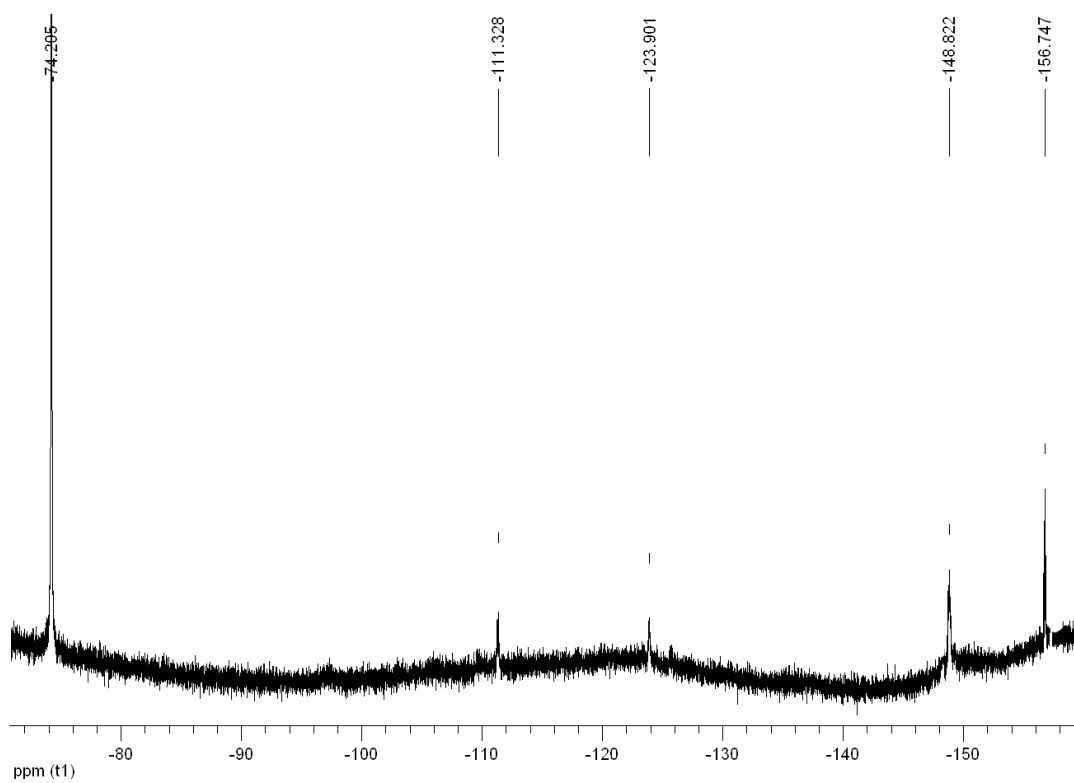
Λ_M (acetona): $129.0 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$



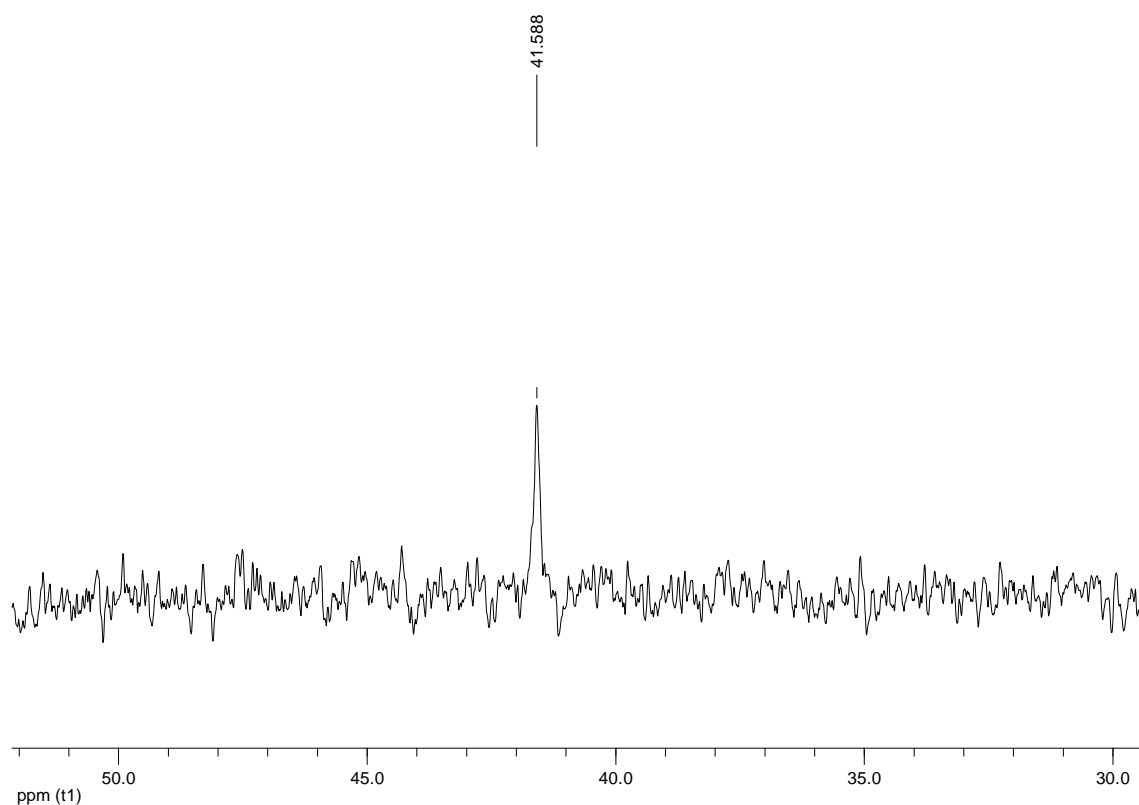
Espectro de IR de **22**



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **22**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **22**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **22**

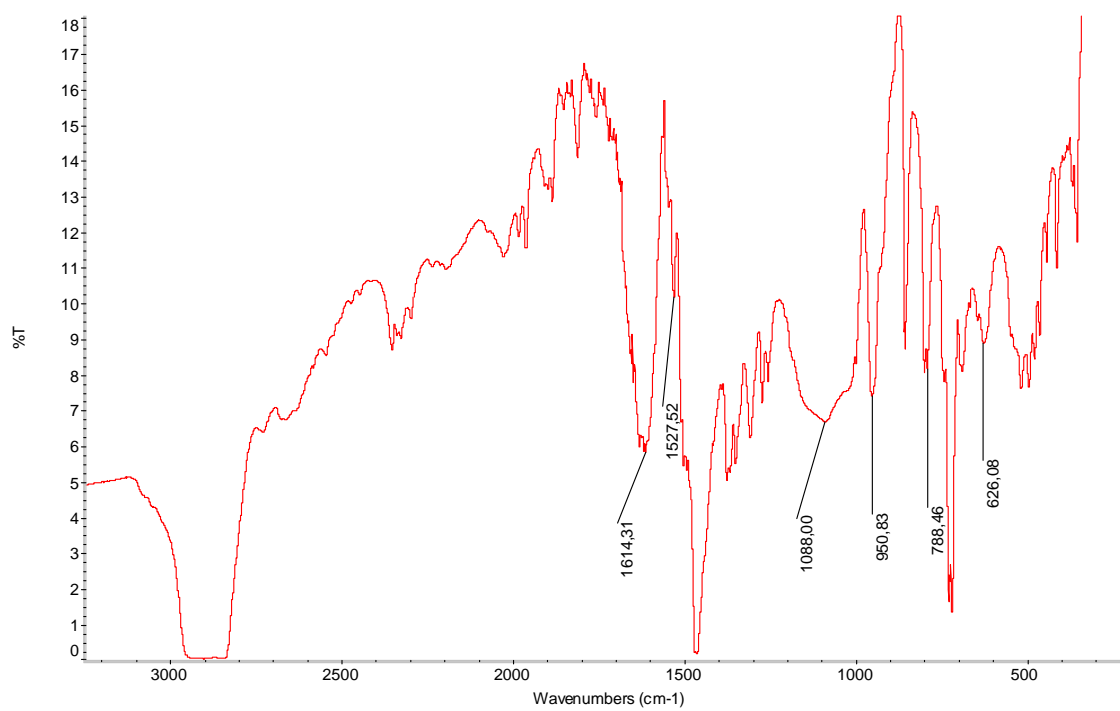
3.18. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OCIO}_3)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]_n$ (**23**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) (0.100 g, 0.129 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgOCIO_3 (0.027 g, 0.129 mmol) en dietiléter (10 mL). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío y se añade n-hexano (5 mL), lo que conduce a la precipitación de un sólido amarillo (**23**).

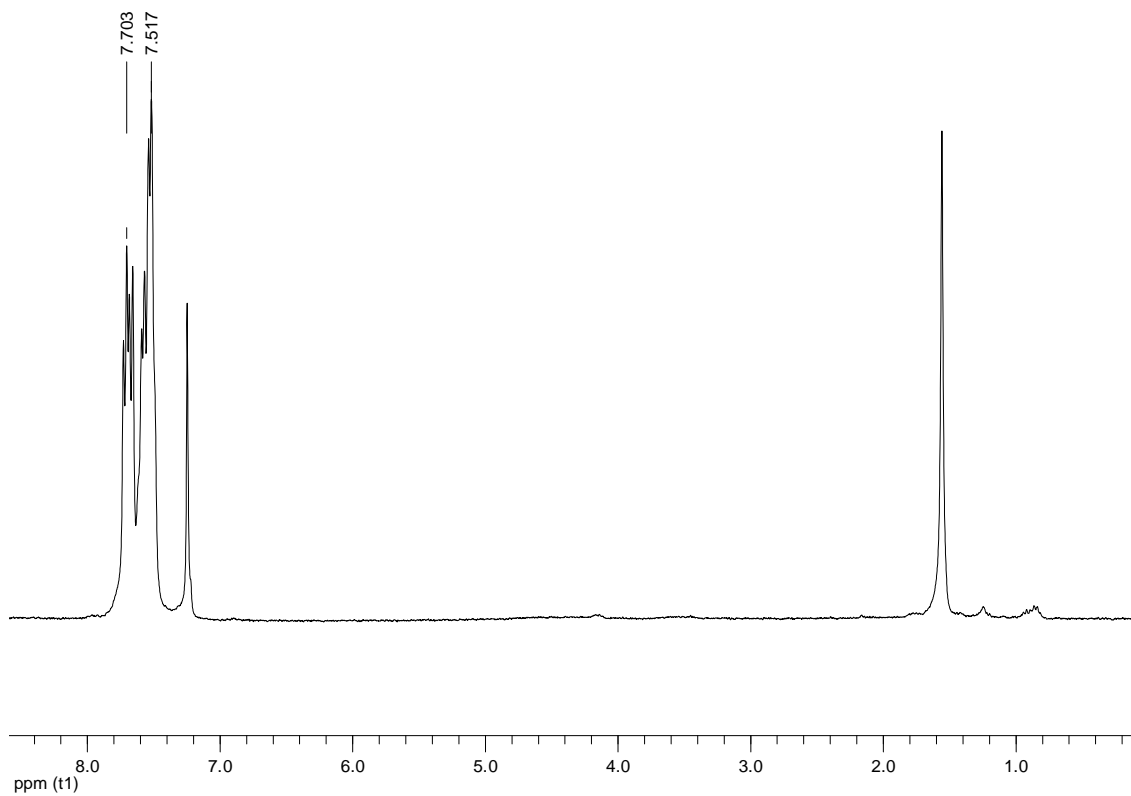
Rendimiento: 81%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{O}_8\text{P}_2$ (PM = 1968.984 g/mol): C 29.28%, H 1.02%. Obtenidos: C 29.43%, H 1.19%.

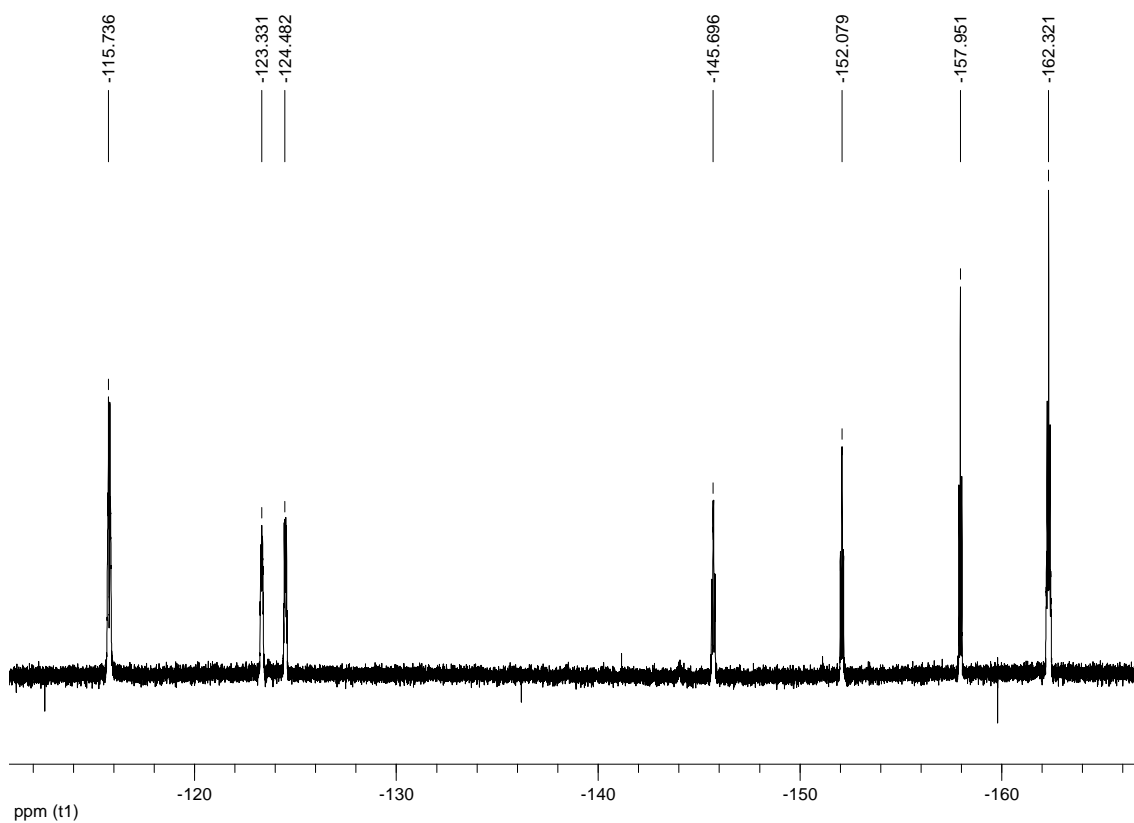
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB): Pico molecular no encontrado.



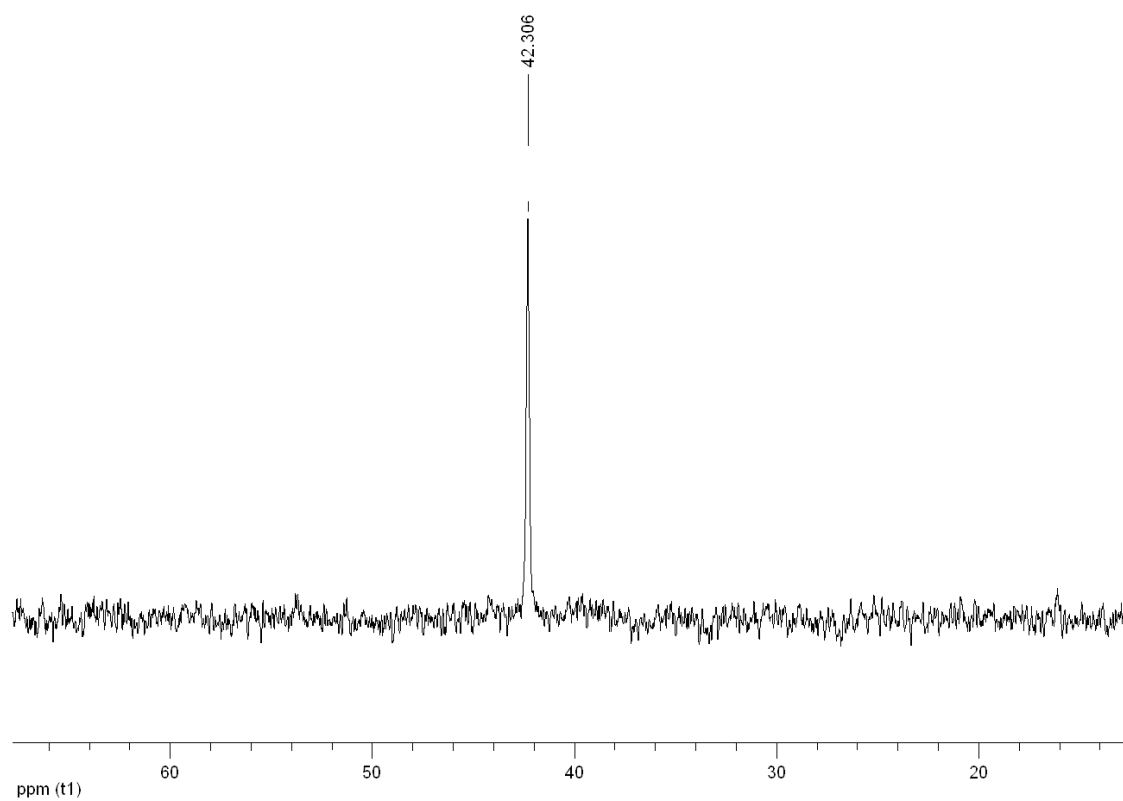
Espectro de IR de 23



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 23



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **23**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **23**

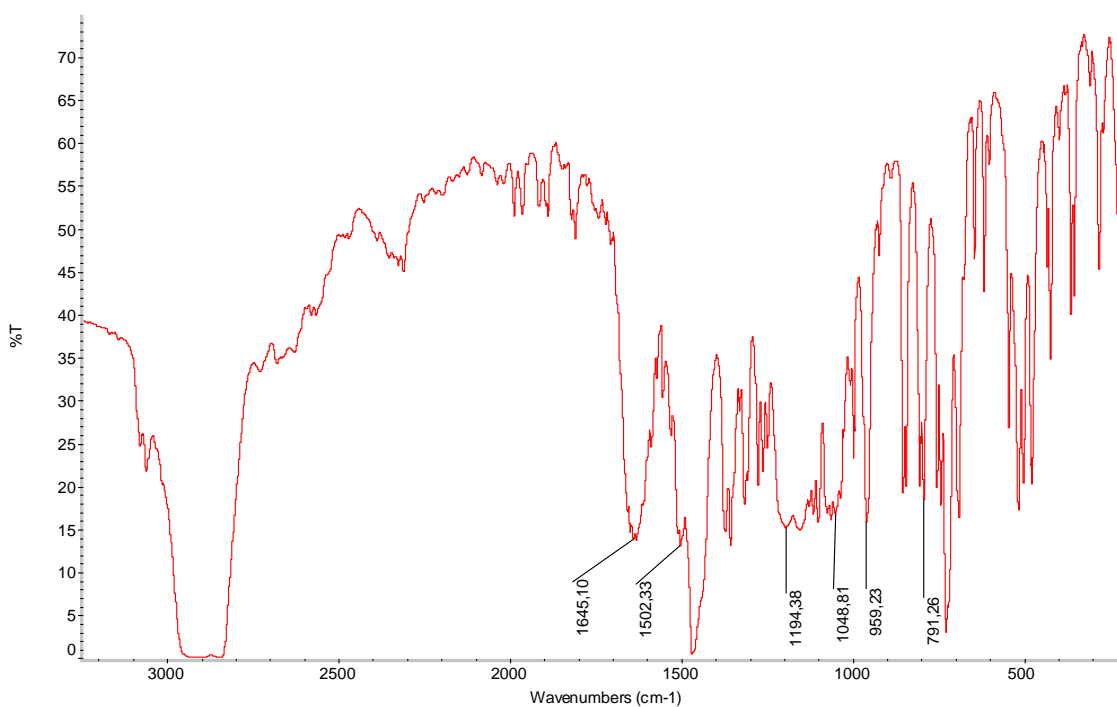
3.19. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$ (**24**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}]$ (**19**) (0.150 g, 0.193 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.043 g, 0.193 mmol). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío y se adiciona n-hexano (5 mL), lo que conduce a la precipitación de un sólido blanco (**24**).

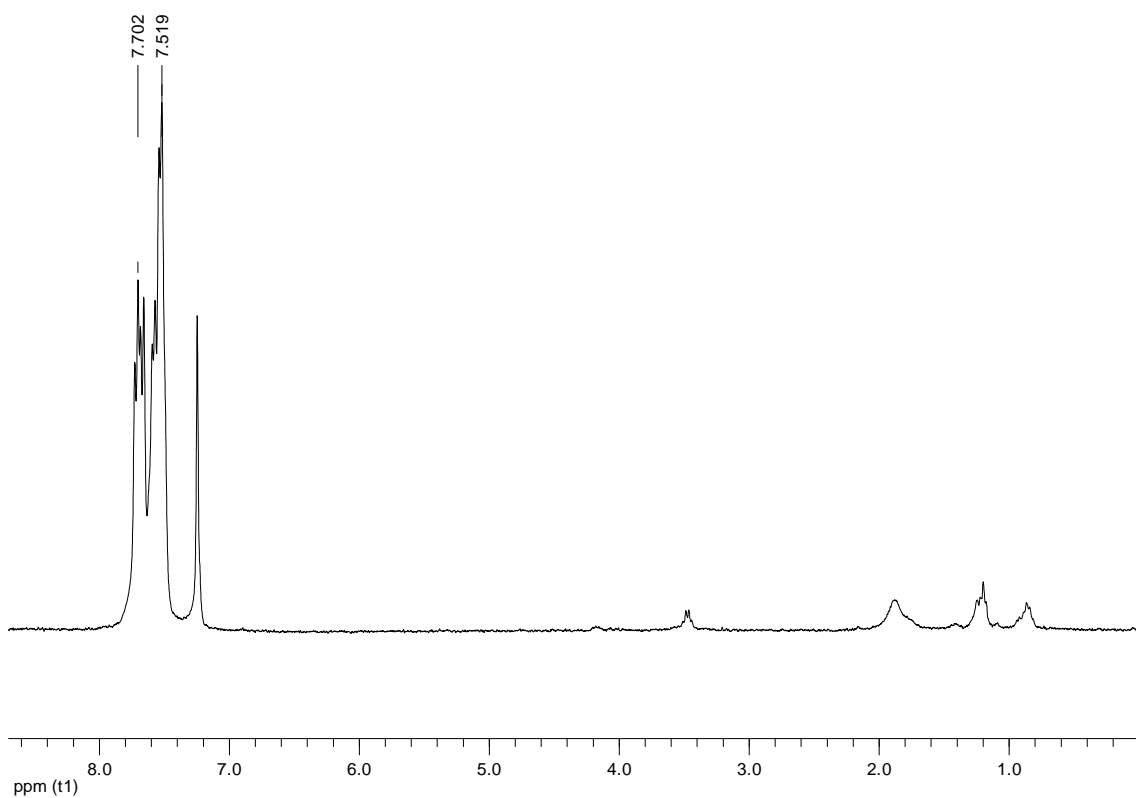
Rendimiento: 84%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{52}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{O}_4\text{P}_2$ (PM = 1996.116 g/mol): C 31.29%, H 1.01%. Obtenidos: C 31.59%, H 1.09%.

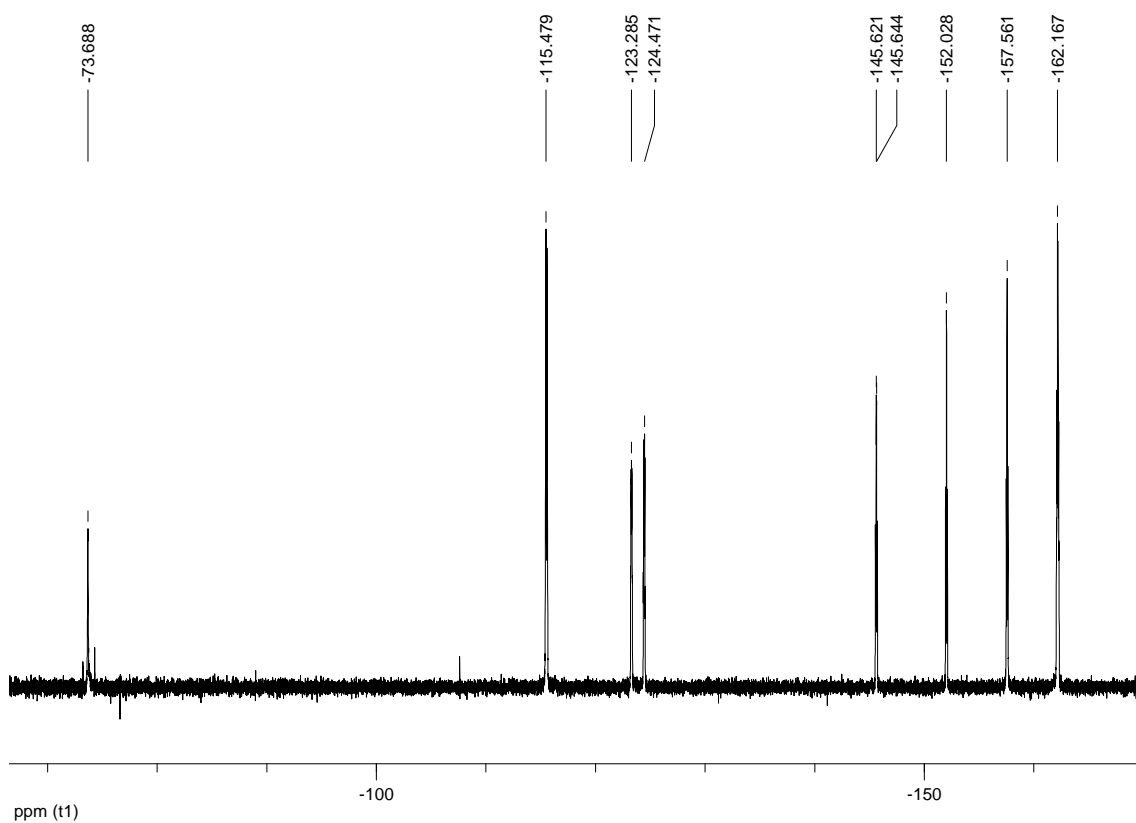
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DCTB): Pico molecular no encontrado.



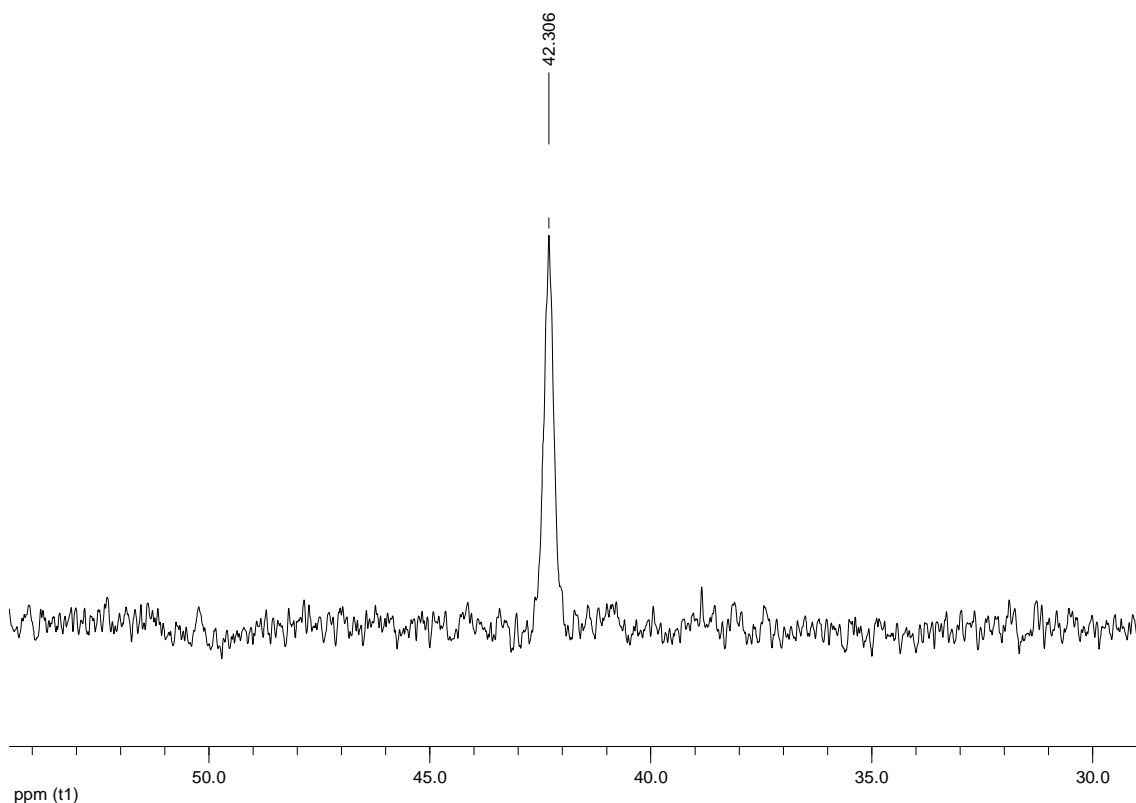
Espectro de IR de **24**



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 24



Espectro de RMN de ¹⁹F en CDCl₃ de 24



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **24**

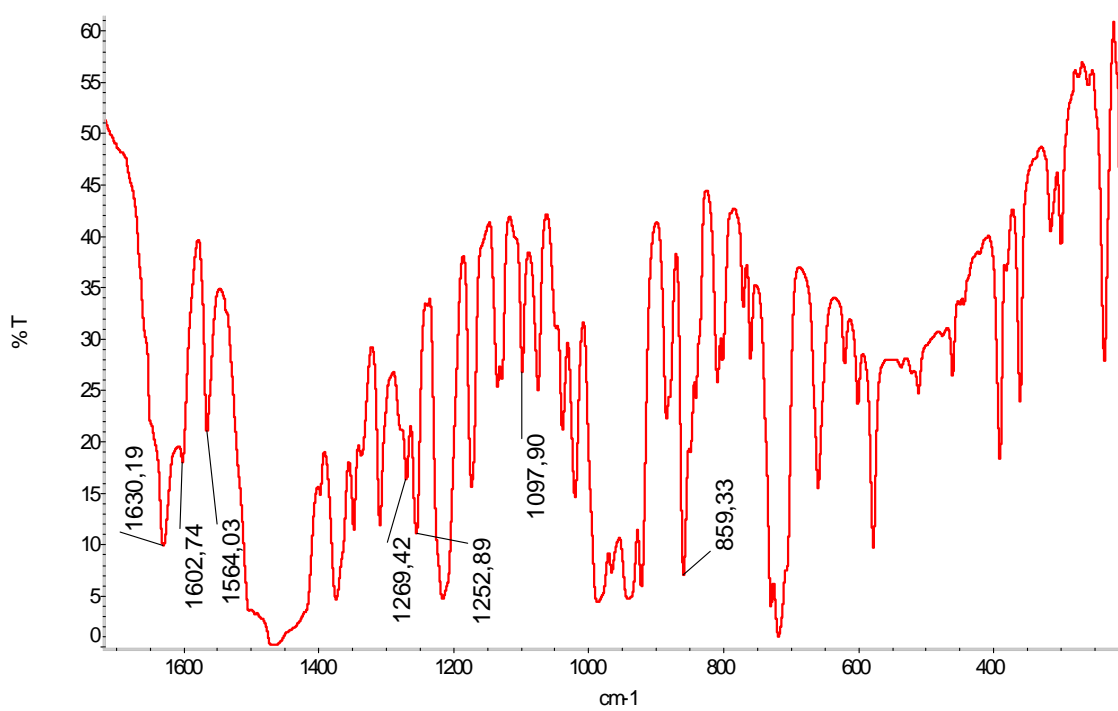
3.20. Síntesis de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (**25**).

Sobre una disolución de $1,4\text{-C}_6\text{BrF}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)$ (1 g, 2.19 mmol) en dietiléter (70 mL) se añade gota a gota una disolución de LiBu^n en hexano (1.37 mL, 2.19 mmol) a 203K. Tras 1 h. de agitación, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.486 g, 1.51 mmol) y se mantiene otros 60 min. a esa temperatura. La mezcla de reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente (3h). Se añaden unas gotas de agua, se filtra la disolución a través de una capa de MgSO_4 anhidro y se concentra mediante vacío (5 mL). Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido blanco (**25**).

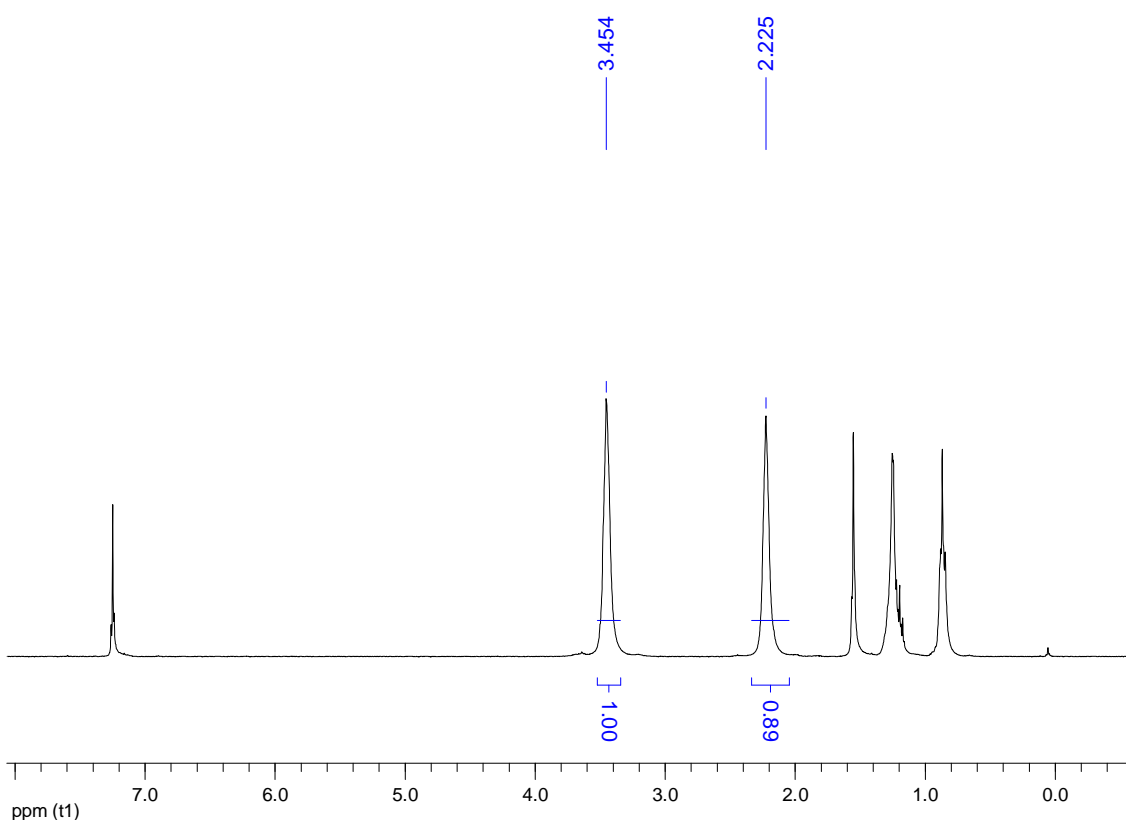
Rendimiento: 90%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{AuBrF}_8\text{S}$ (PM = 661.162 g/mol): C 29.07%, H 1.22%, S 4.85%. Obtenidos: C 29.60%, H 1.38%, S 4.09%.

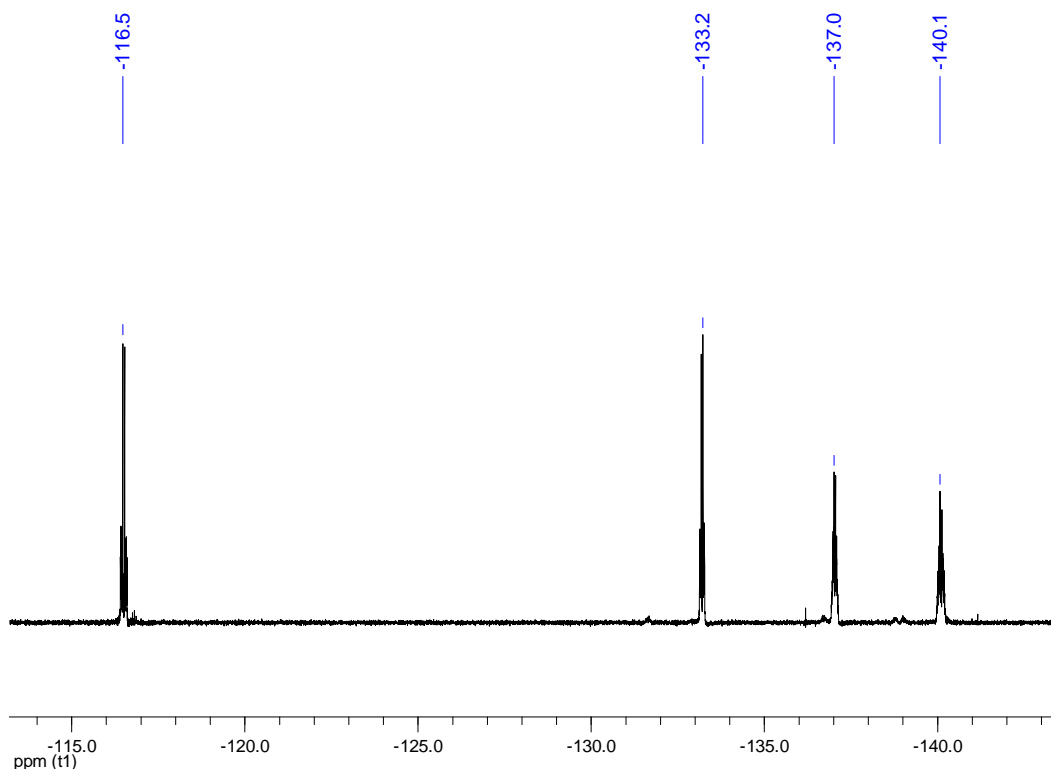
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 948 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100).



Espectro de IR de 25



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 25



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **25**

3.21. Síntesis de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**26**), PPh_2Py (**27**)).

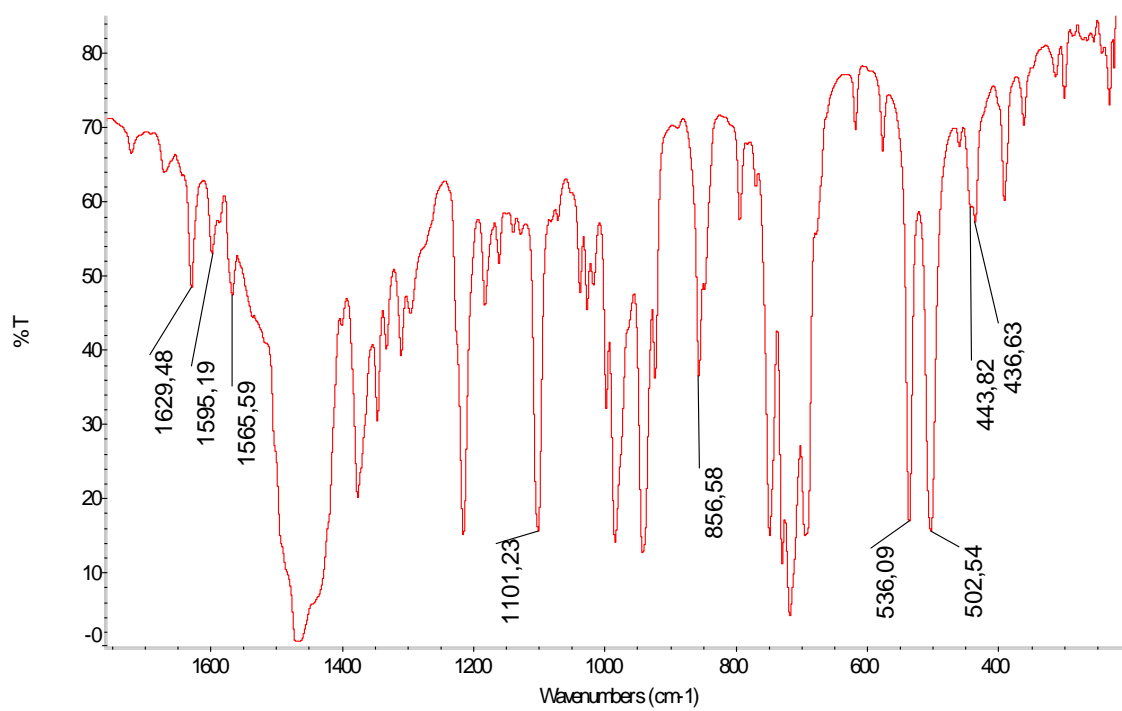
Sobre una disolución de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (**25**) (0.150 g, 0.227 mmol) en diclorometano se añade PPh_3 o PPh_2Py (0.060 g, 0.227 mmol). Tras 1 h. de agitación, la disolución se concentra a sequedad. Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido blanco (**26**, **27**).

$[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**)

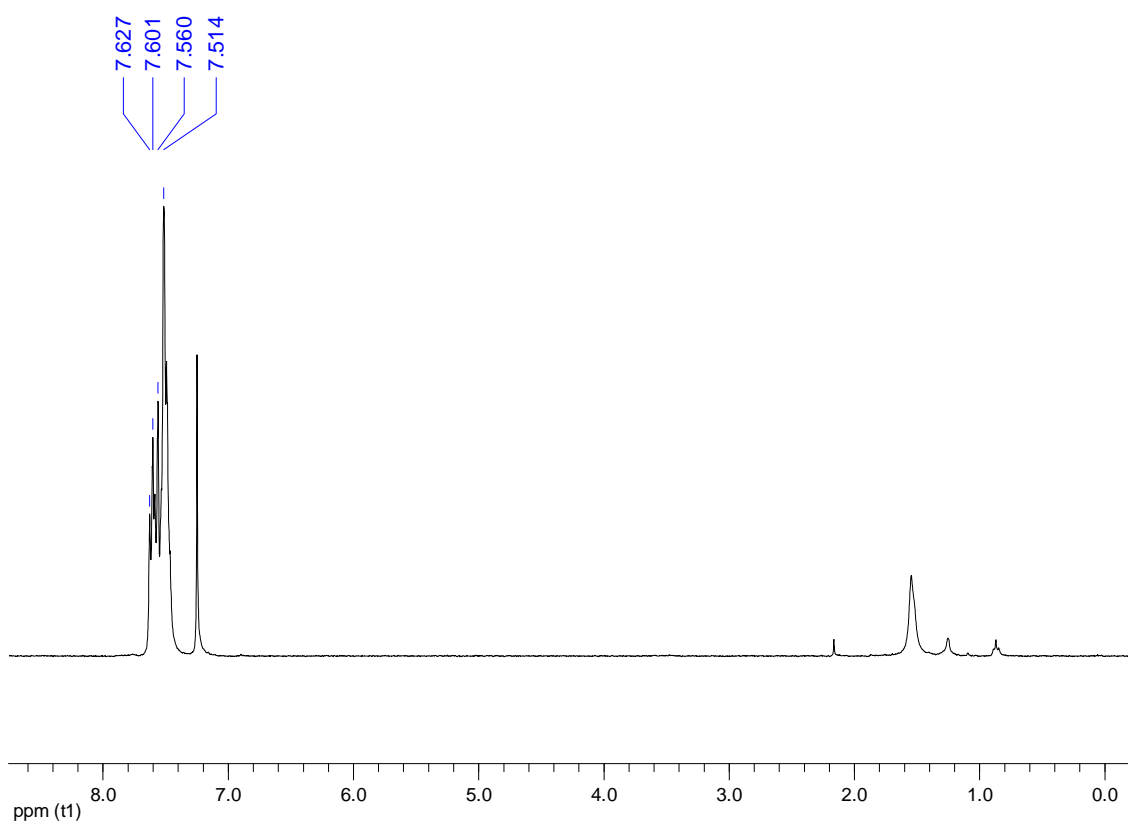
Rendimiento: 80%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{AuBrF}_8\text{P}$ (PM = 835.282 g/mol): C 43.14%, H 1.81%. Obtenidos: C 44.61%, H 1.82%.

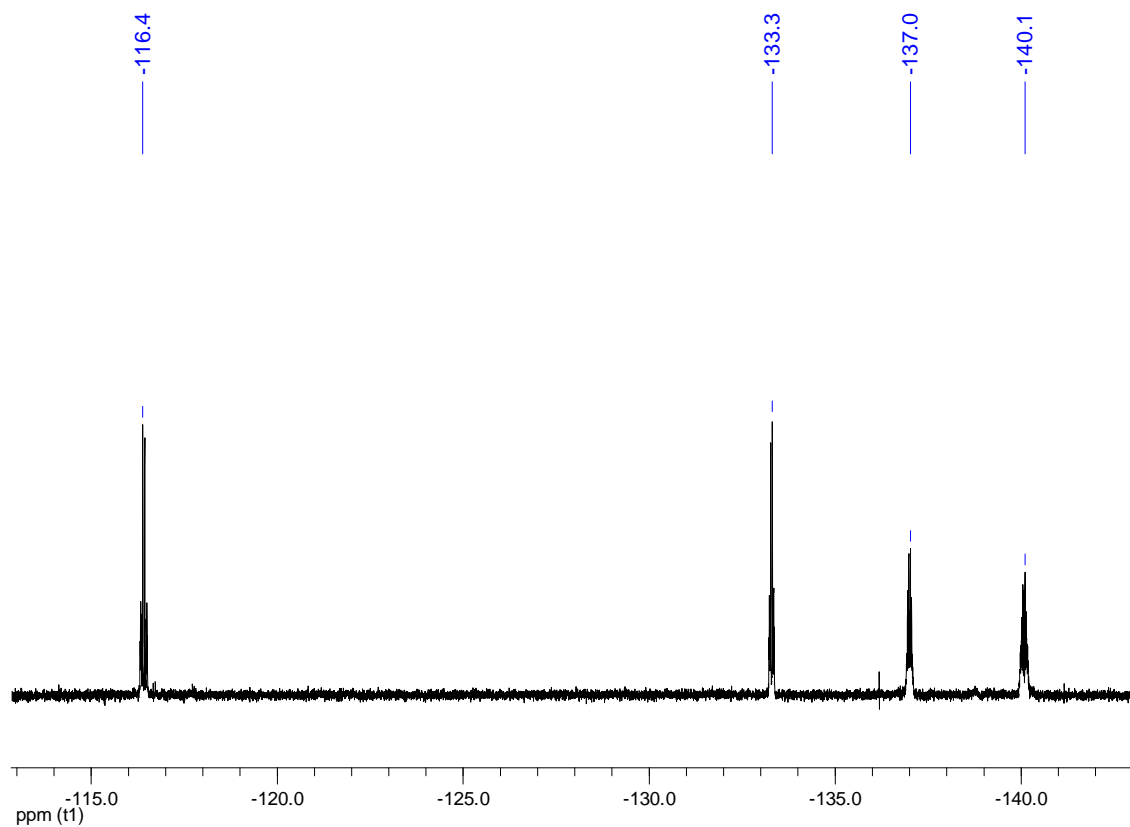
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 459 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ (10), 721 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (85). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (85), 1327 $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (100).



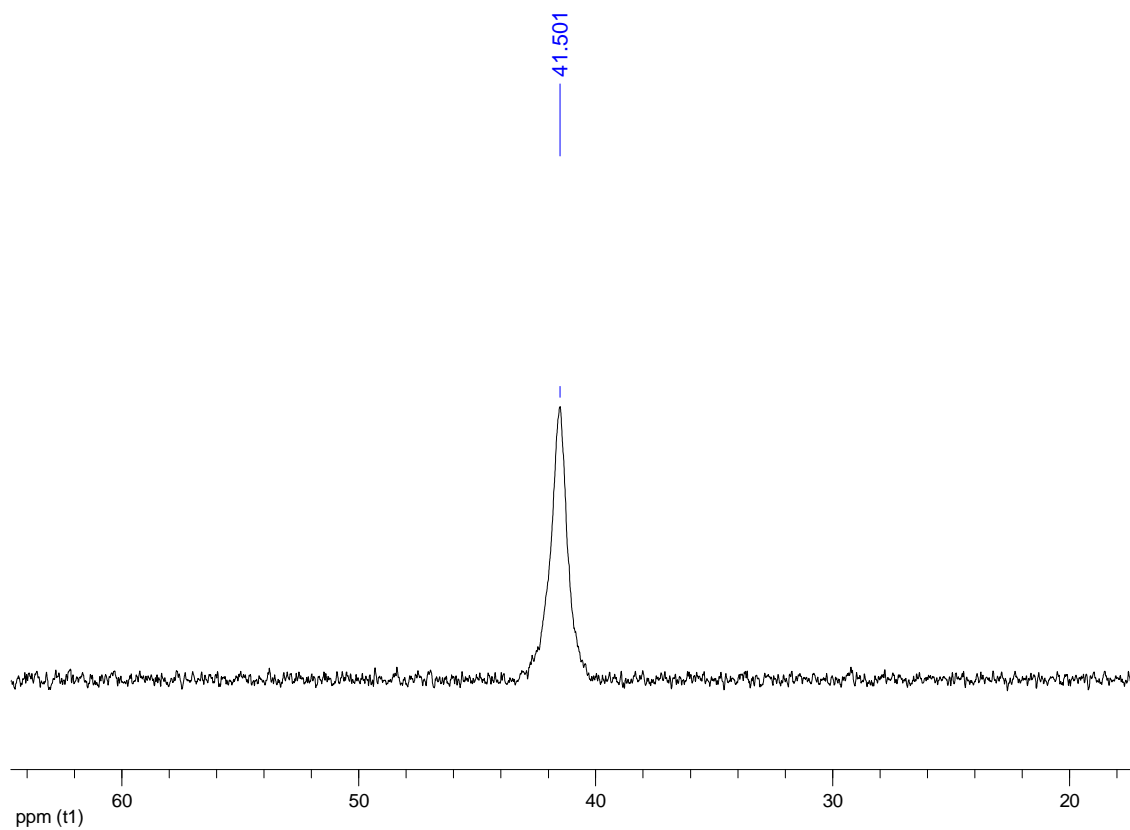
Espectro de IR de **26**



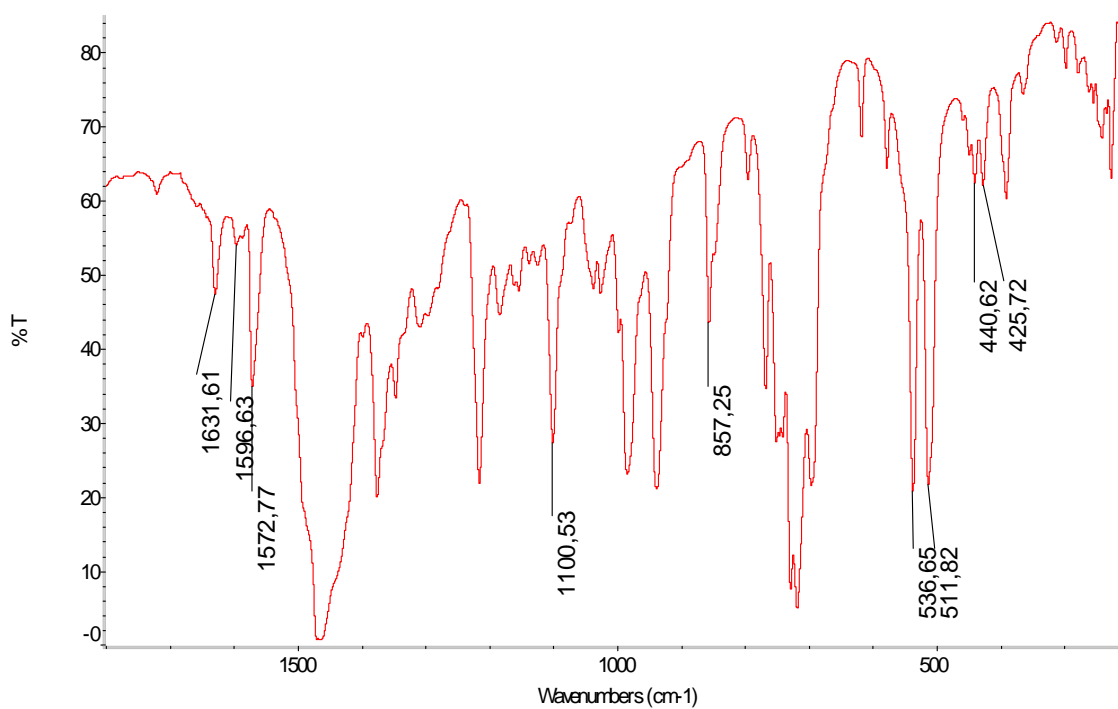
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de **26**

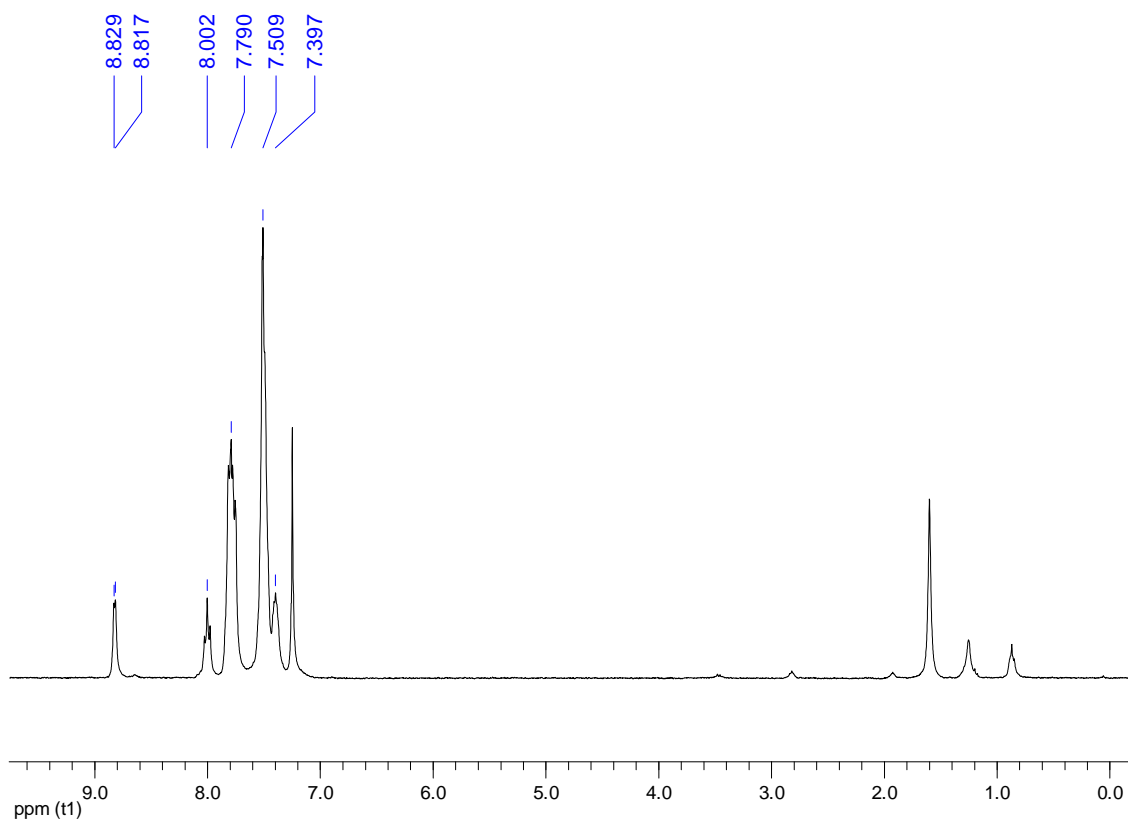


Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **26**

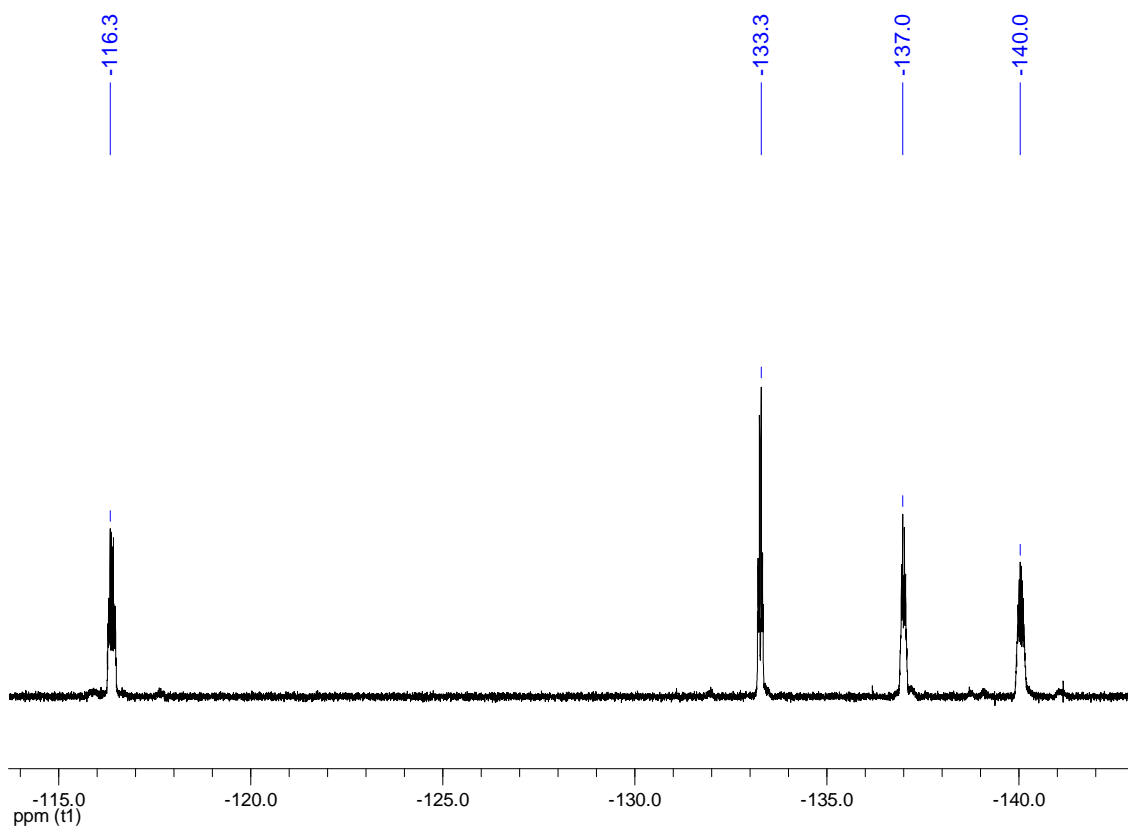


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **26**

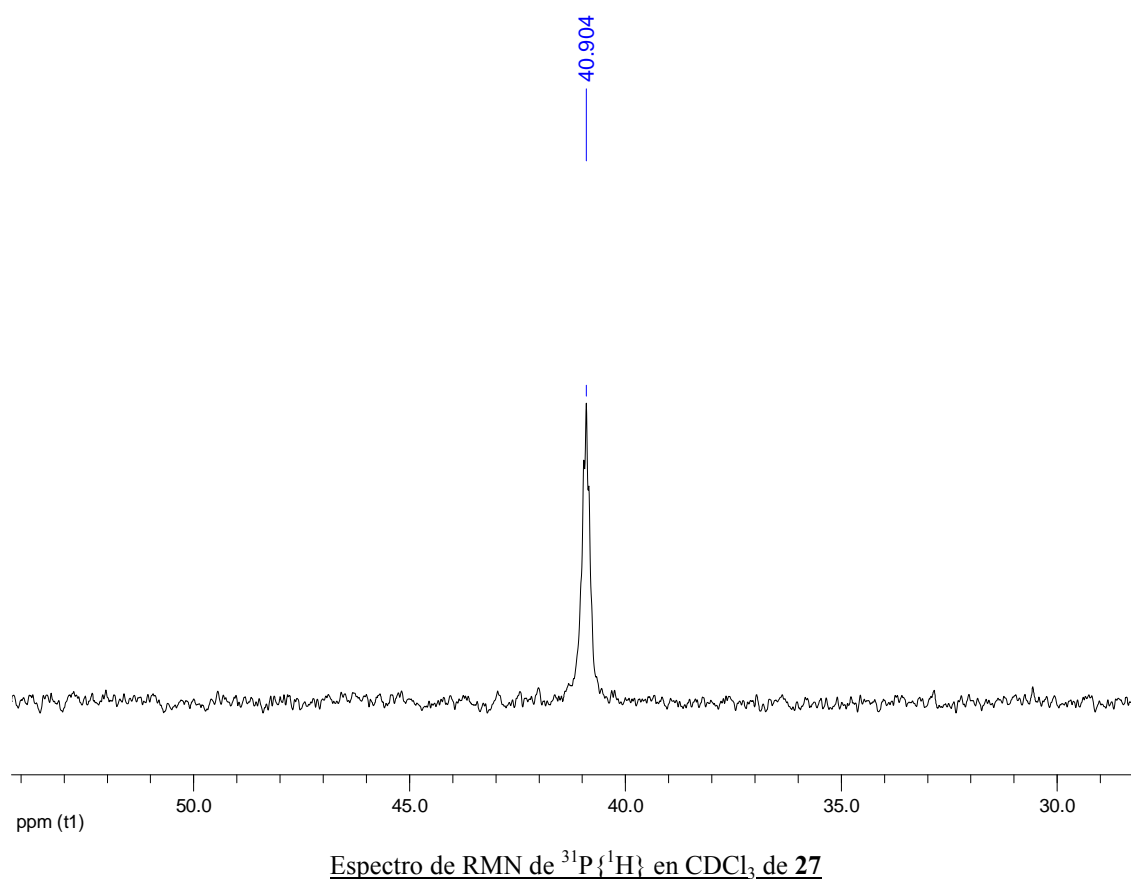
[Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}(PPh₂Py)] (27)**Rendimiento:** 83%.**Análisis elemental:** Calculados para C₂₉H₁₄AuBrF₈NP (PM = 836.270 g/mol): C 41.65%, H 1.68%, N 1.67%. Obtenidos: C 42.12%, H 1.73%, N 1.36%.**Espectrometría de masas:** MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 723 [Au(PPh₂Py)₂]⁺ (100), 838 [MH]⁺ (50). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)}₂]⁻ (60).Espectro de IR de 27



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 27



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de 27



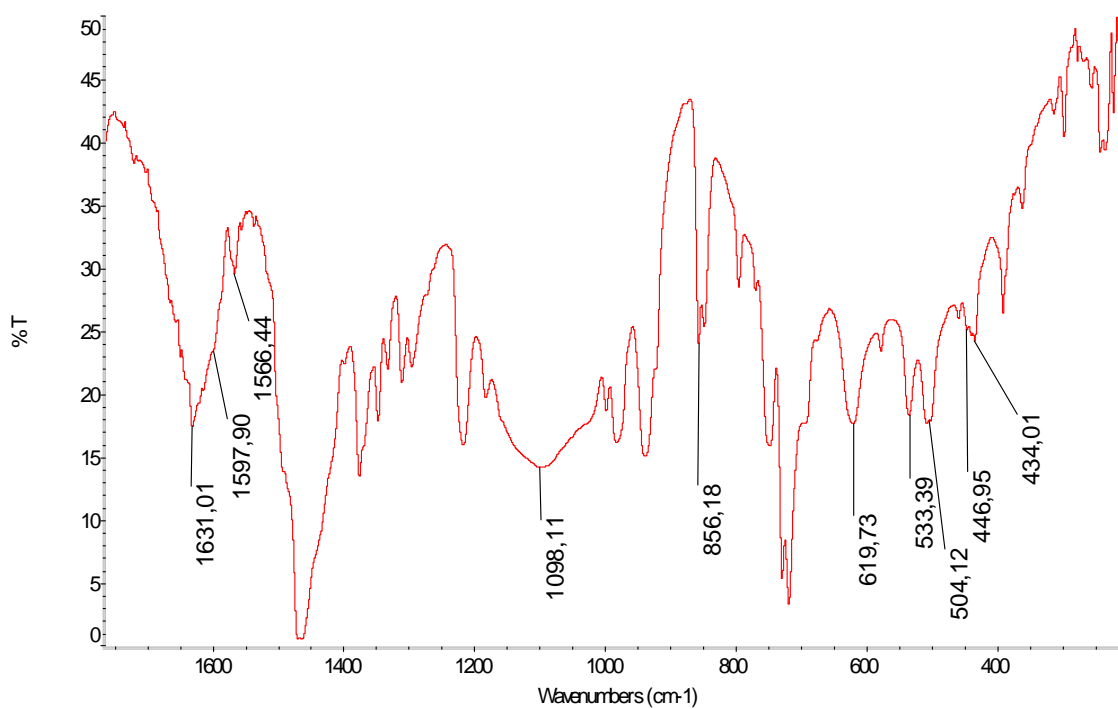
3.22. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]_n$ (**28**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]$ (**26**) (0.100 g, 0.120 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgOCIO_3 (0.025 g, 0.120 mmol) en dietiléter (10 mL). Tras 3 h. de agitación, se concentra mediante vacío (5 mL). Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido naranja (**28**).

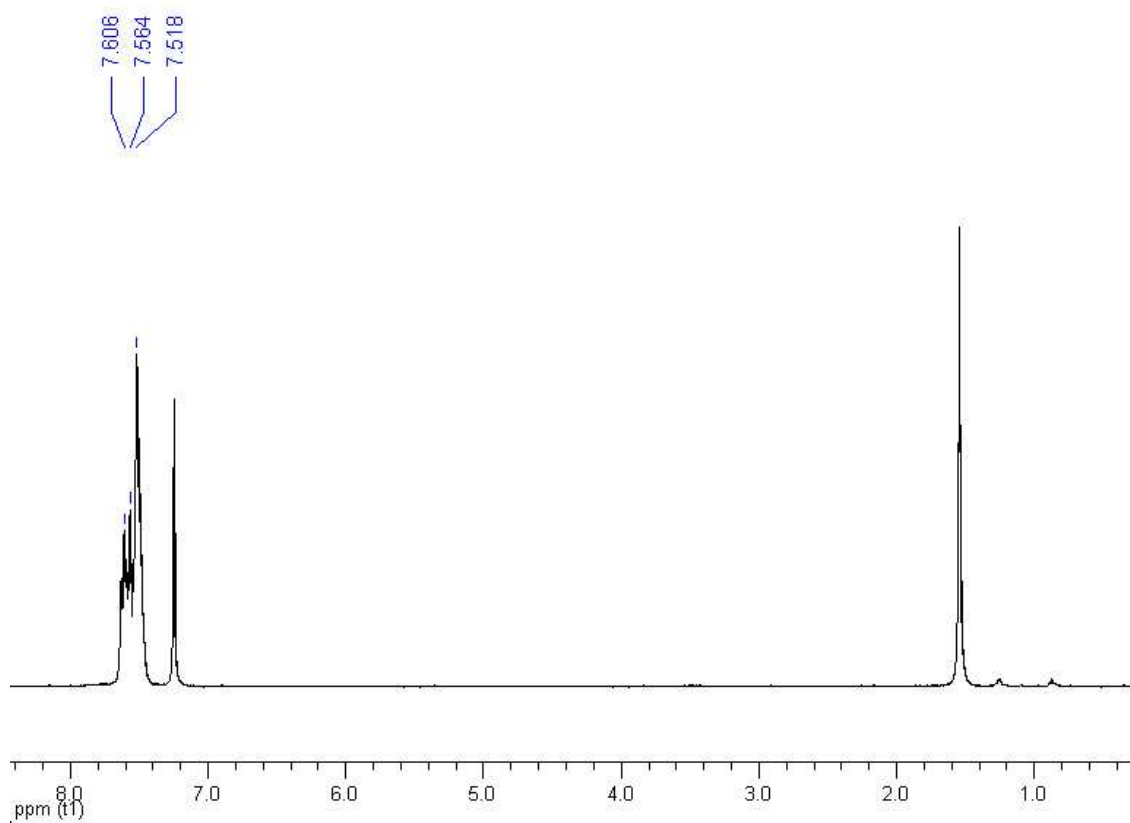
Rendimiento: 52%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{AuAgBrClF}_8\text{PO}_4$ (PM = 1042.600 g/mol): C 34.56%, H 1.45%. Obtenidos: C 34.86%, H 1.54%.

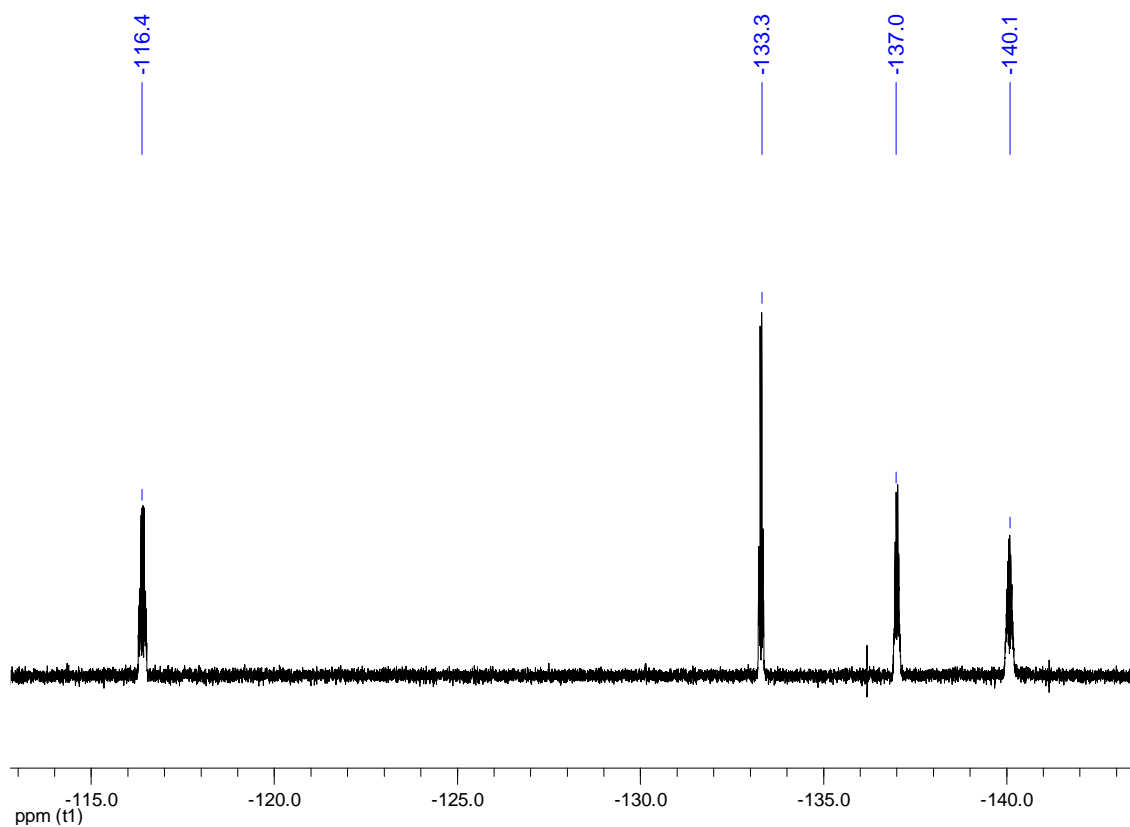
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 943 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_3)]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100), 1340 $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (10).



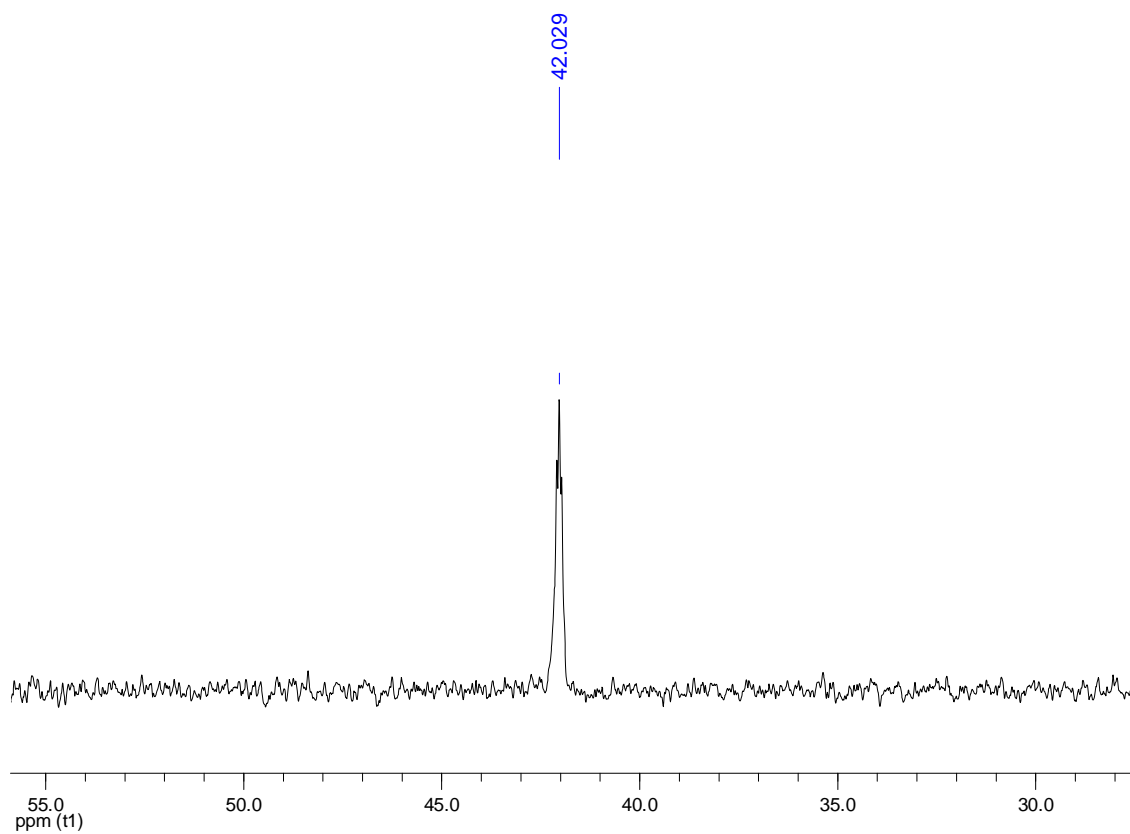
Espectro de IR de 28



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 28



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **28**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **28**

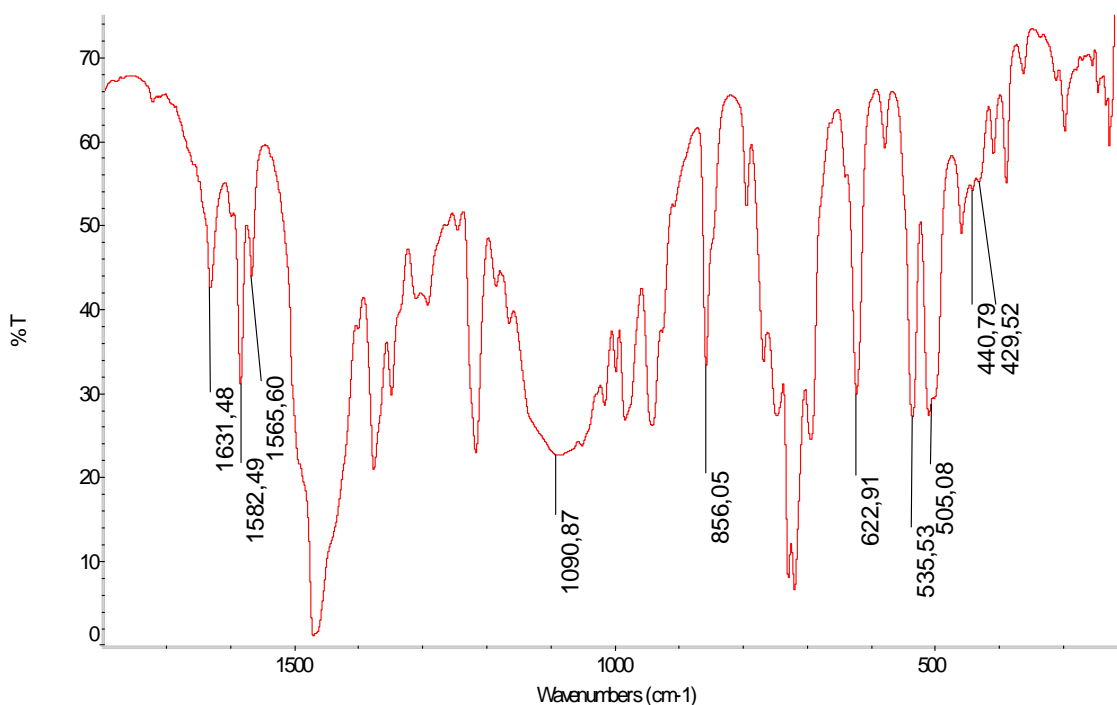
3.23. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$ (**29**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]$ (**27**) (0.100 g, 0.120 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade AgOCIO_3 (0.012 g, 0.060 mmol) en dietiléter (10 mL). Tras 3 h. de agitación, se concentra mediante vacío (5 mL). La adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido rosa (**29**).

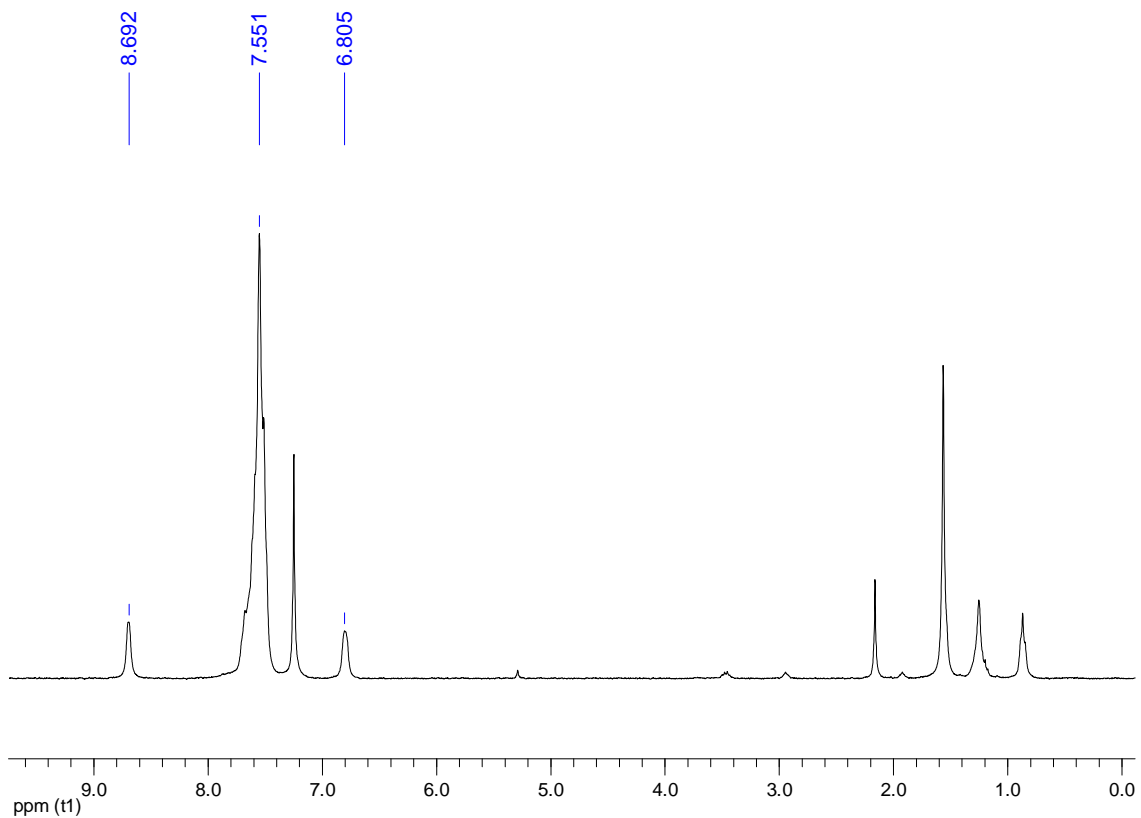
Rendimiento: 85%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{58}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{AgBr}_2\text{ClF}_{16}\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (PM = 1879.857 g/mol): C 37.06%, H 1.50%, N 1.49%. Obtenidos: C 37.22%, H 1.43%, N 1.38%.

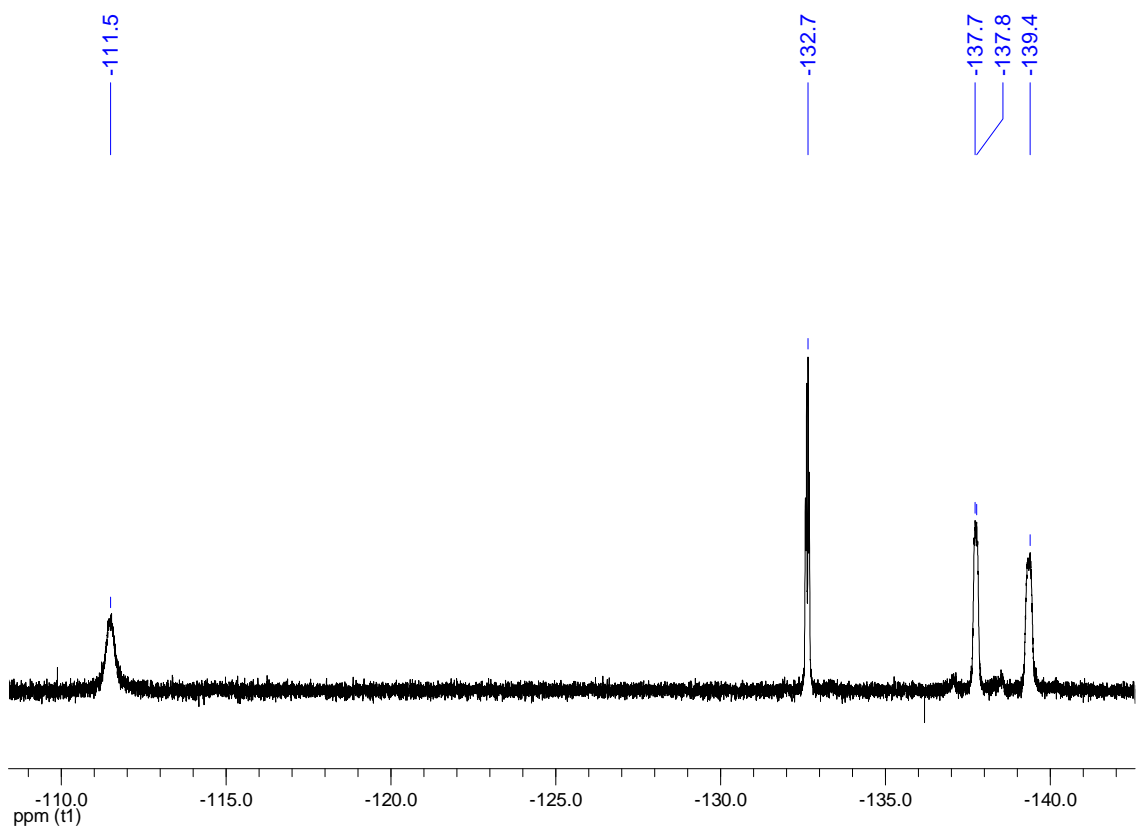
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 944 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2\text{Py})]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100).



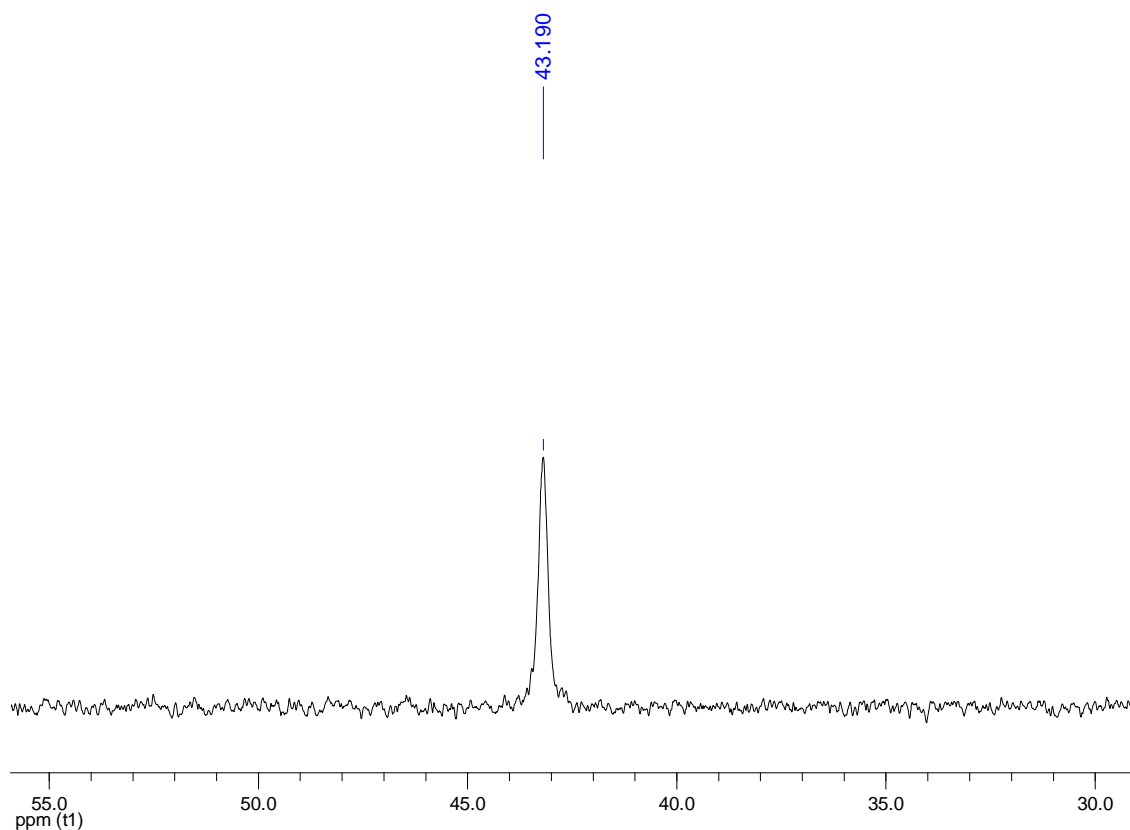
Espectro de IR de **29**



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **29**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **29**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **29**

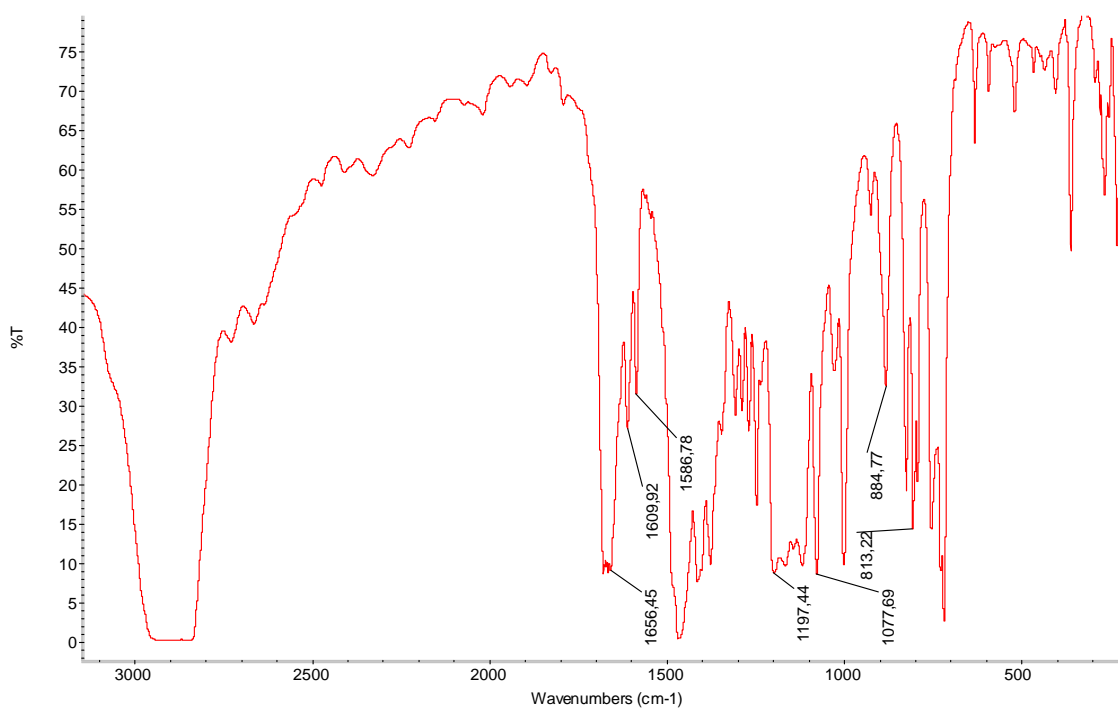
3.24. Síntesis de $[\text{AuAg}_7(\text{CF}_3\text{CO}_2)_8(\text{PPh}_3)_2]_n$ (**30**).

Sobre una disolución de ClAuPPh_3 (0.030 g, 0.060 mmol) en diclorometano (15 mL) se añade PPh_3 (0.016 g, 0.060 mmol) y AgCF_3CO_2 (0.107 g, 0.485 mmol). Tras 1 h. de agitación, se filtra para separar AgCl formado y se concentra el filtrado mediante vacío (5 mL). La adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido blanco (**30**).

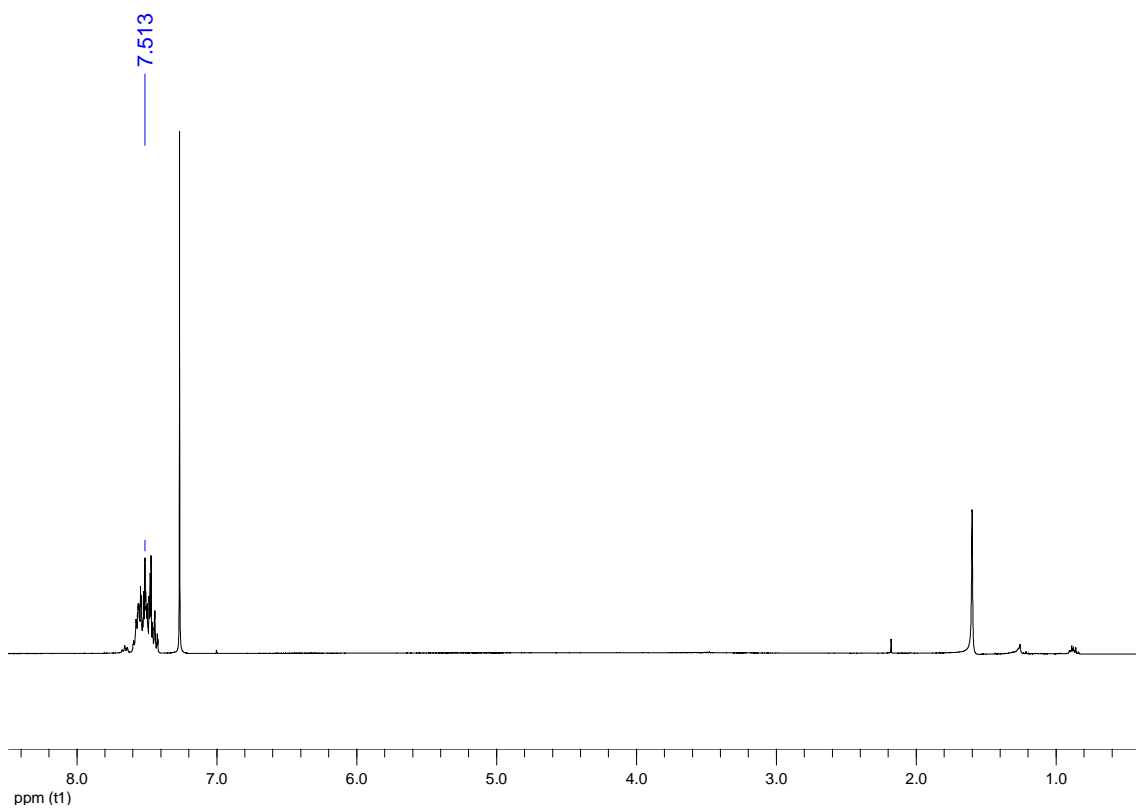
Rendimiento: 70%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{52}\text{H}_{30}\text{Au}_1\text{Ag}_7\text{F}_{24}\text{P}_2\text{O}_{16}$ (PM = 2380.755 g/mol): C 26.23%, H 1.27%. Obtenidos: C 26.51%, H 1.38%.

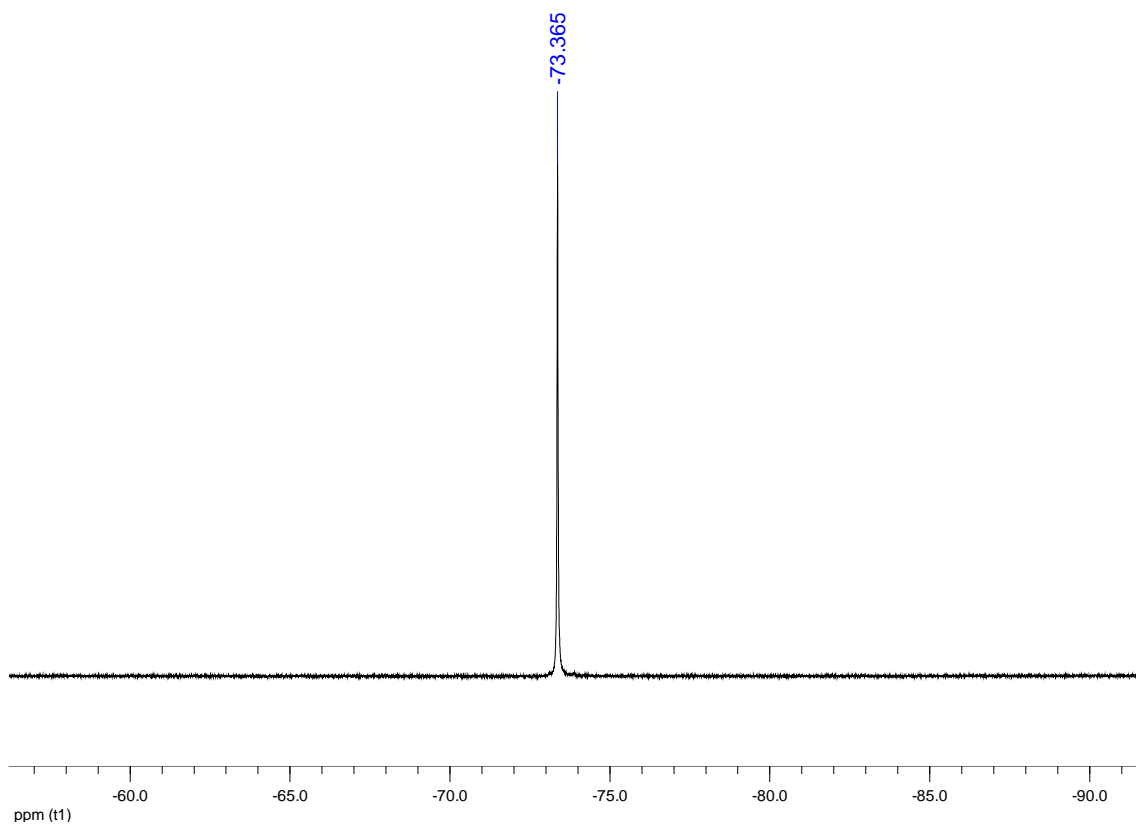
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 721 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 333 $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ (60), 555 $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ (15).



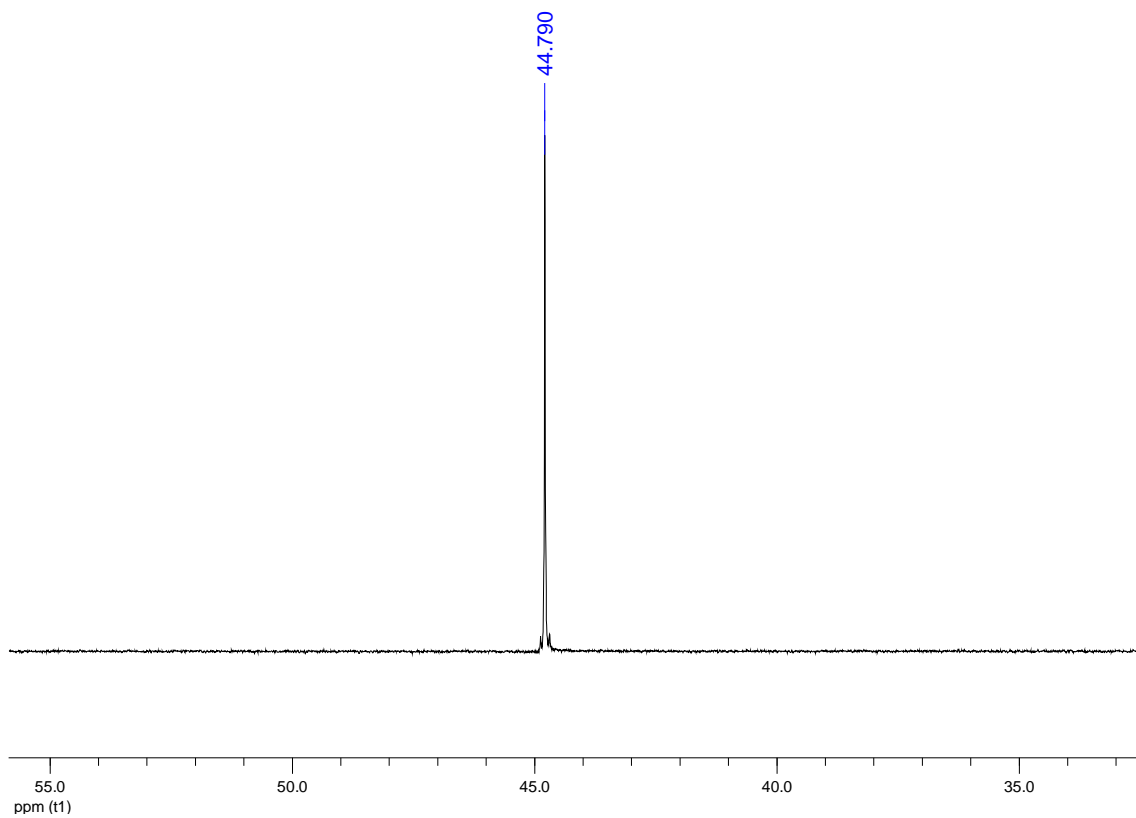
Espectro de IR de 30



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 30



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **30**



Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **30**

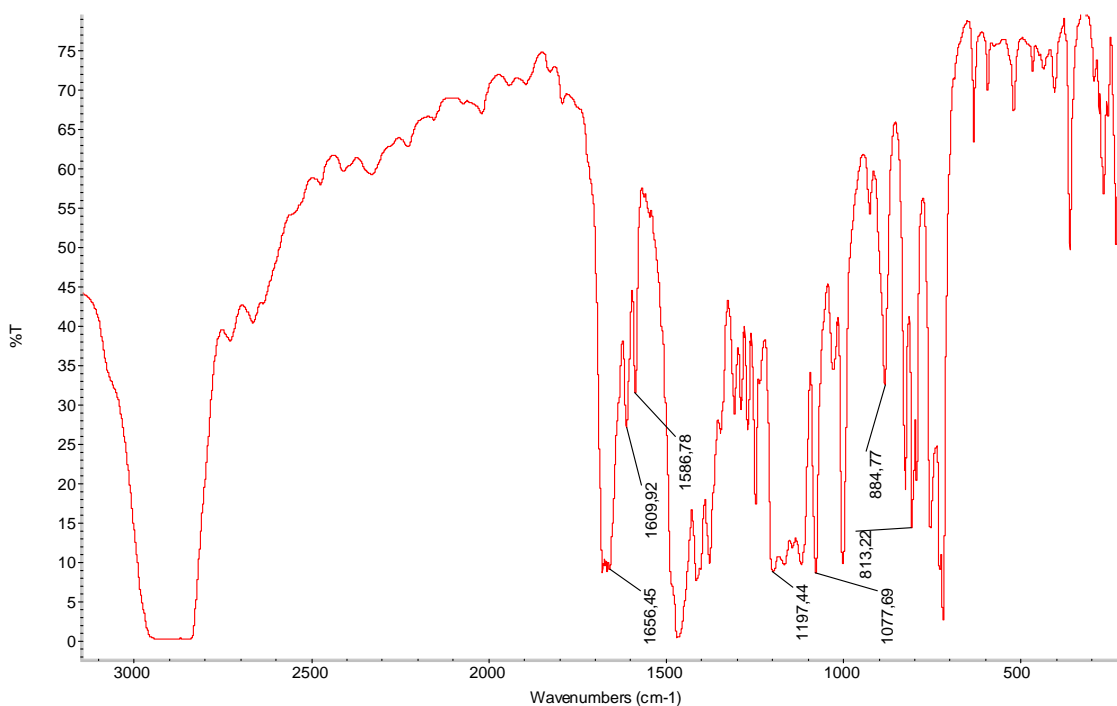
3.25. Síntesis de $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Py})]_n$ (**31**).

Sobre una disolución de AgCF_3CO_2 (0.100 g, 0.453 mmol) en diclorometano (10 mL) se añade PPh_2Py (0.060 g, 0.226 mmol). Tras 1 h. de agitación, se filtra y aísla un sólido blanco (**31**).

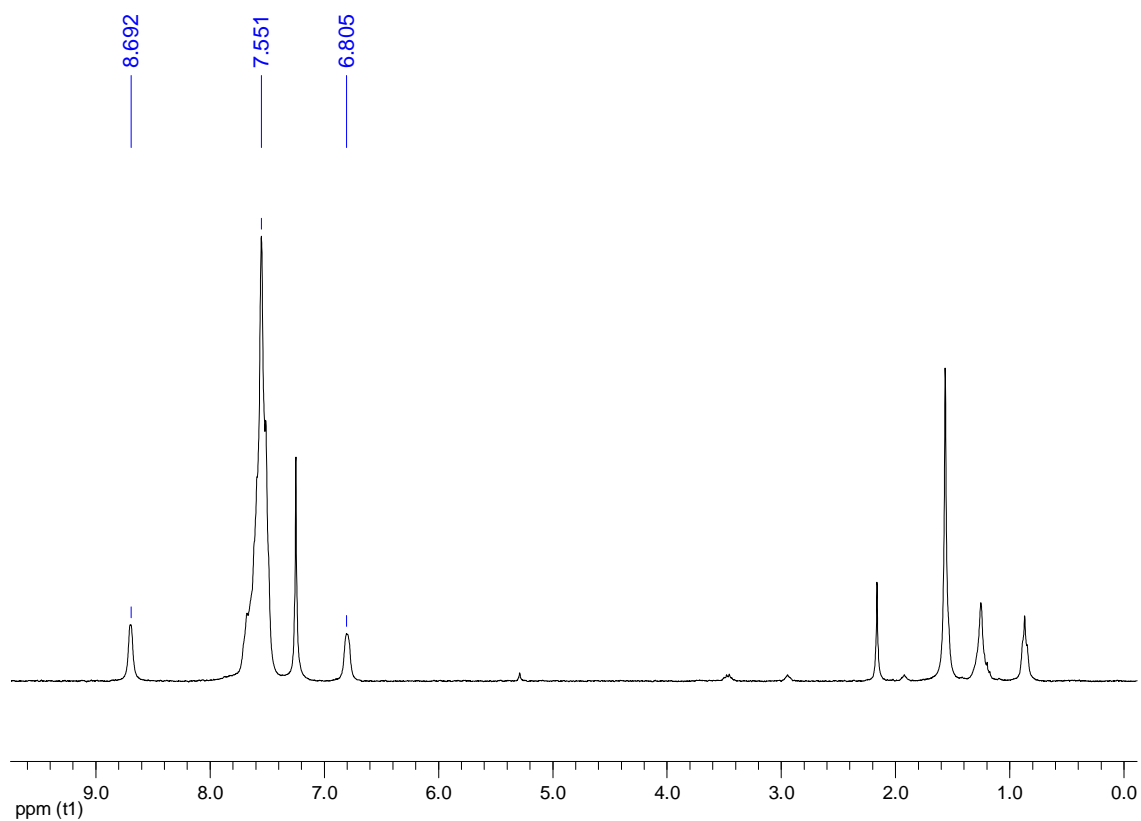
Rendimiento: 88%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ (PM = 706.056 g/mol): C 35.72%, H 2.14%, N 1.98%. Obtenidos: C 35.97%, H 2.38%, N 2.09%.

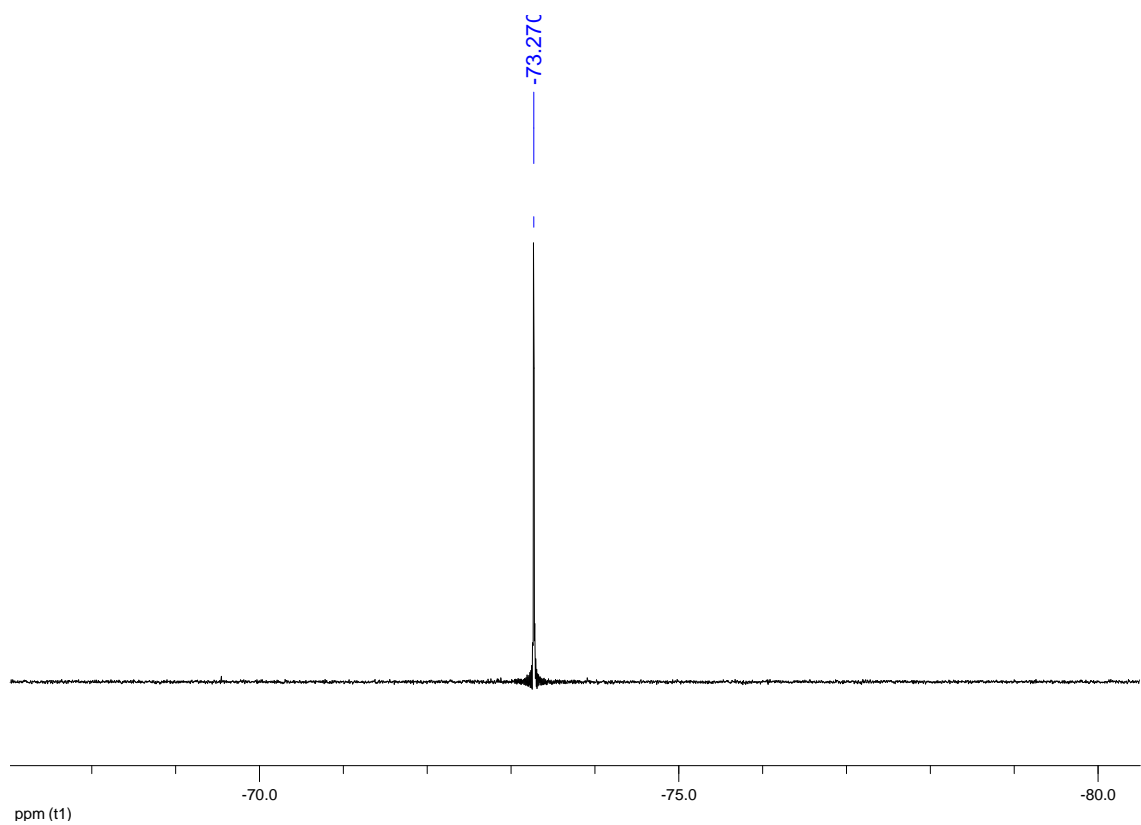
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 333 $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ (70), 555 $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ (25).



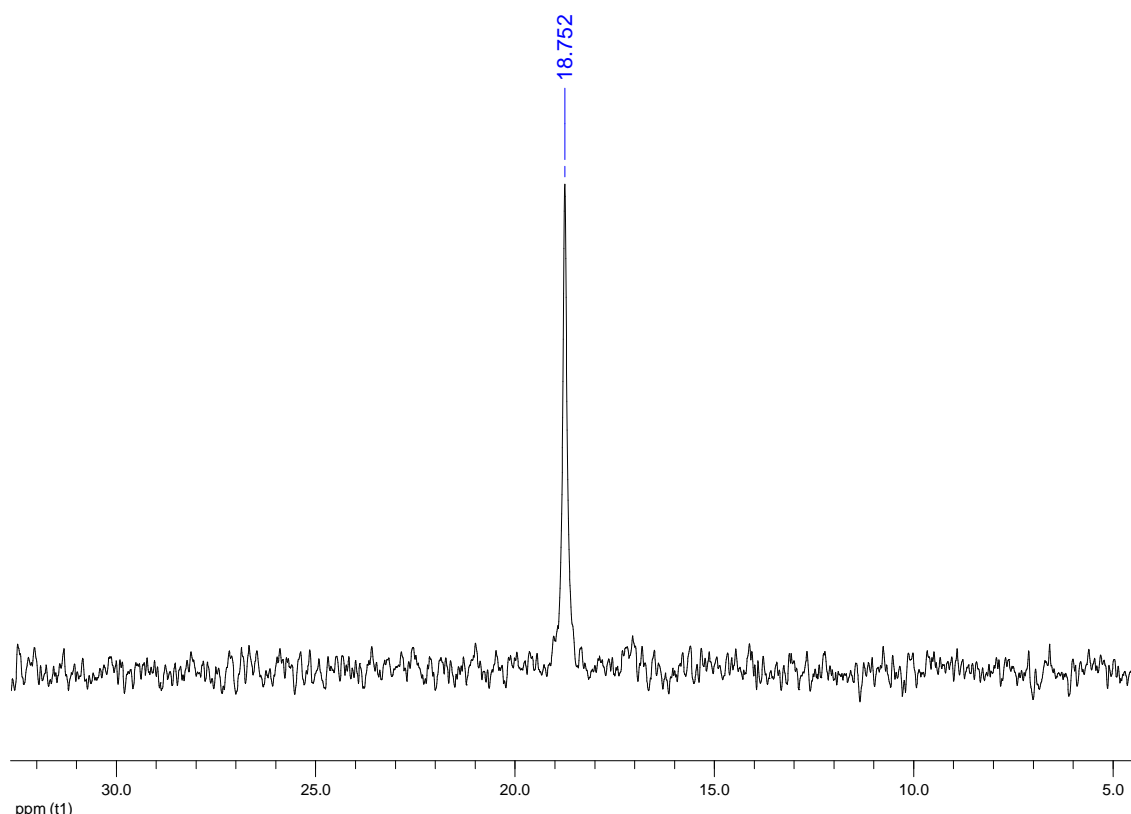
Espectro de IR de **31**



Espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 de **31**



Espectro de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de **31**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en acetona- D_6 de **31**

3.26. Síntesis de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (32**), **2** (**33**), **5** (**34**)) y $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**35**).**

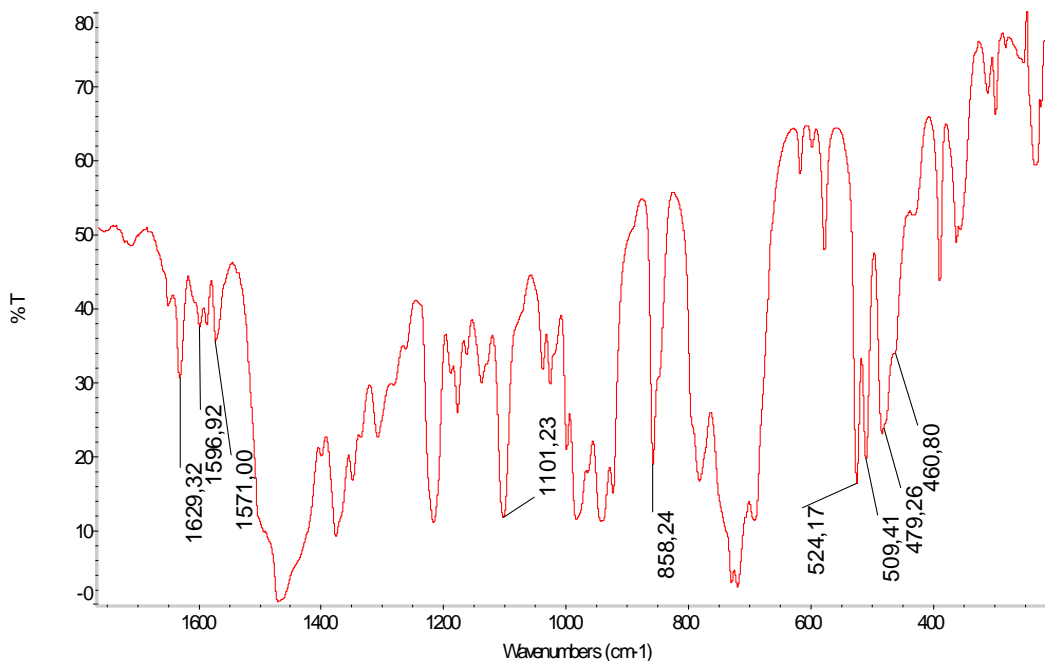
Sobre una disolución de $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{tht})]$ (**25**) (0.150 g, 0.227 mmol) en diclorometano se añaden 0.113 mmoles de $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (0.044 g ($n = 1$); 0.045 g ($n = 2$); 0.050 g ($n = 5$)) o $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (0.051 g). Tras 1 h. de agitación, la disolución se concentra a sequedad. Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido blanco (**32-35**).

$[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ (32**)**

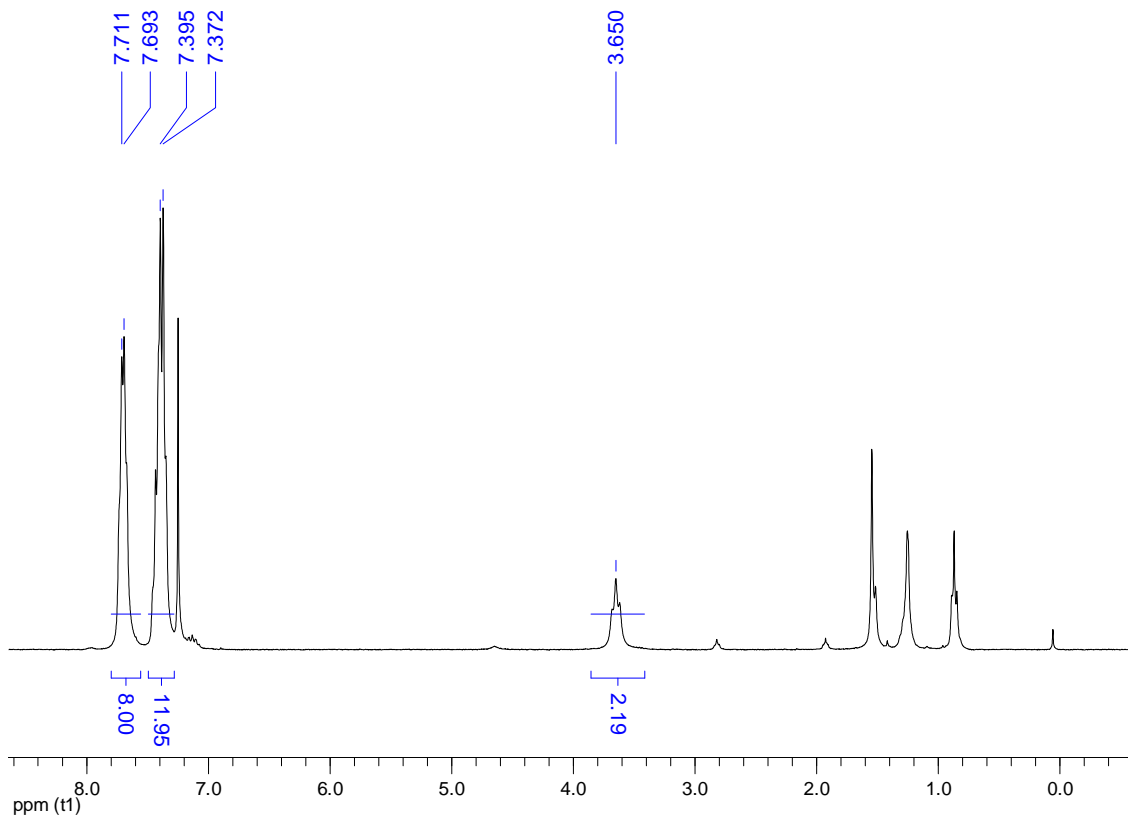
Rendimiento: 90%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{49}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Br}_2\text{F}_{16}\text{P}_2$ (PM = 1530.378 g/mol): C 38.46%, H 1.45%. Obtenidos: C 39.04%, H 1.48%.

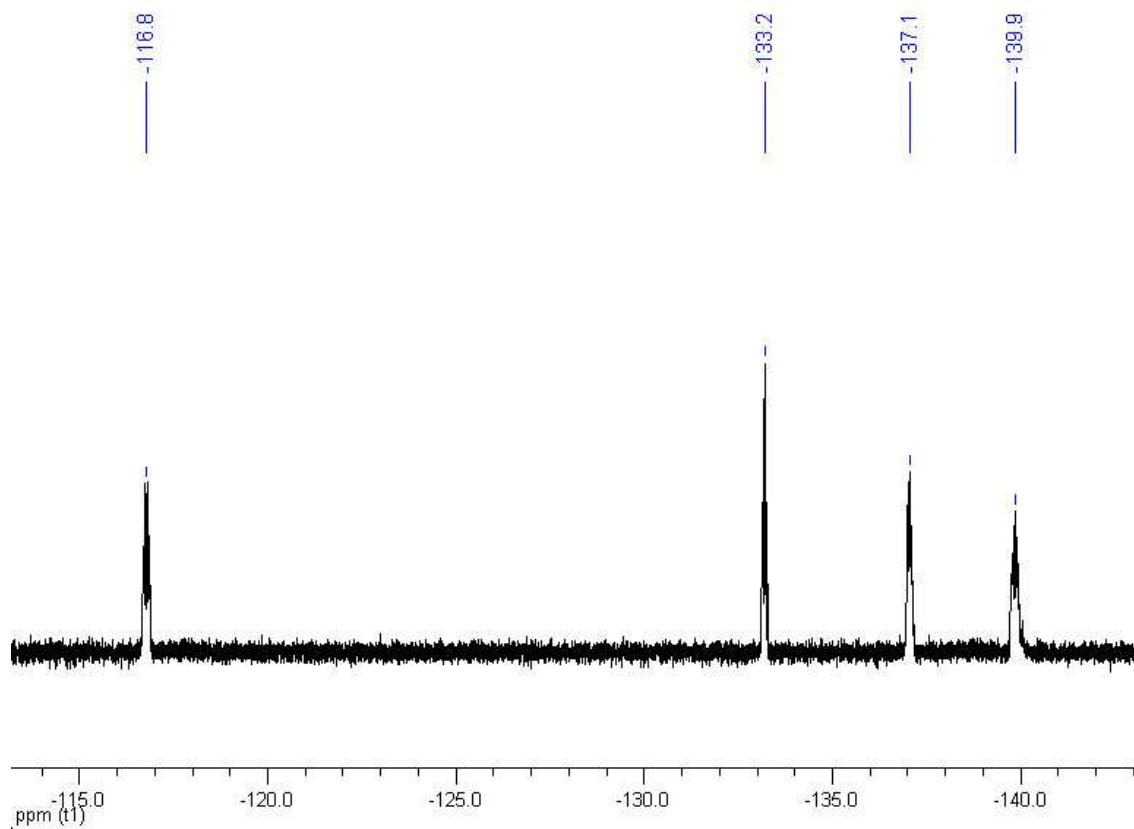
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}⁻] (100), 1451 [M-Br]⁻ (5), 1529 [M-H]⁻ (10).



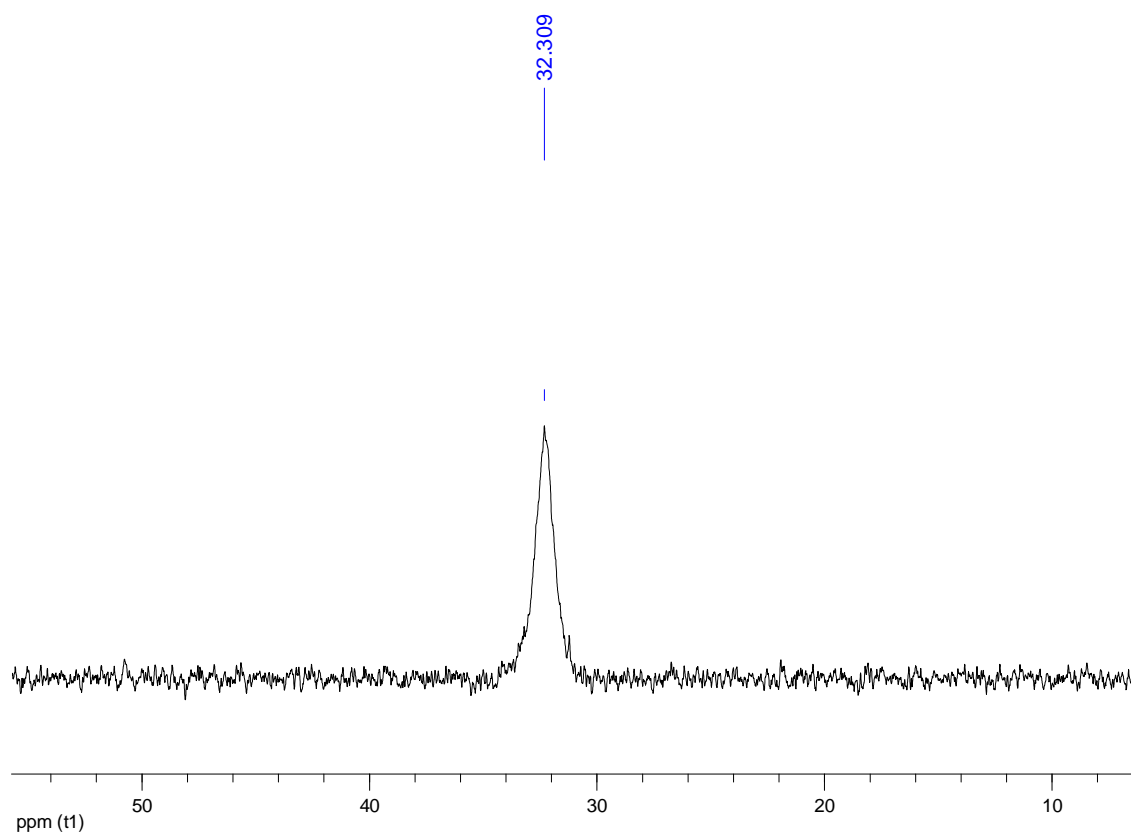
Espectro de IR de 32



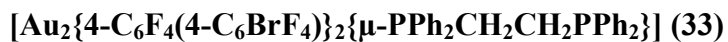
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 32



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **32**



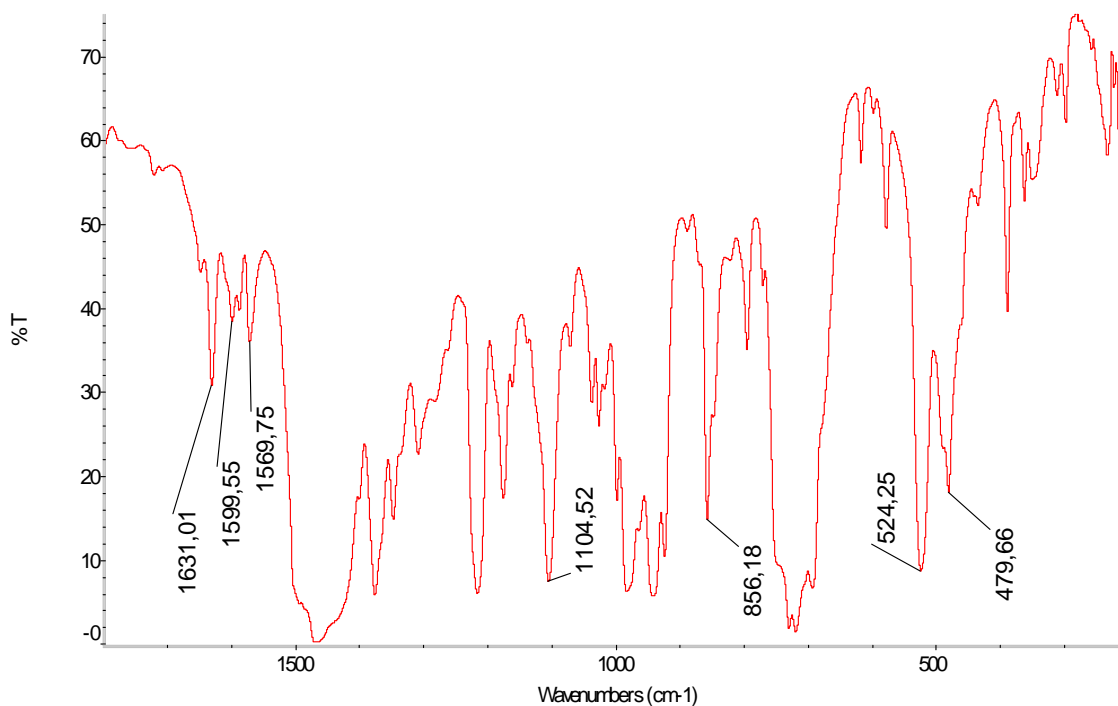
Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **32**



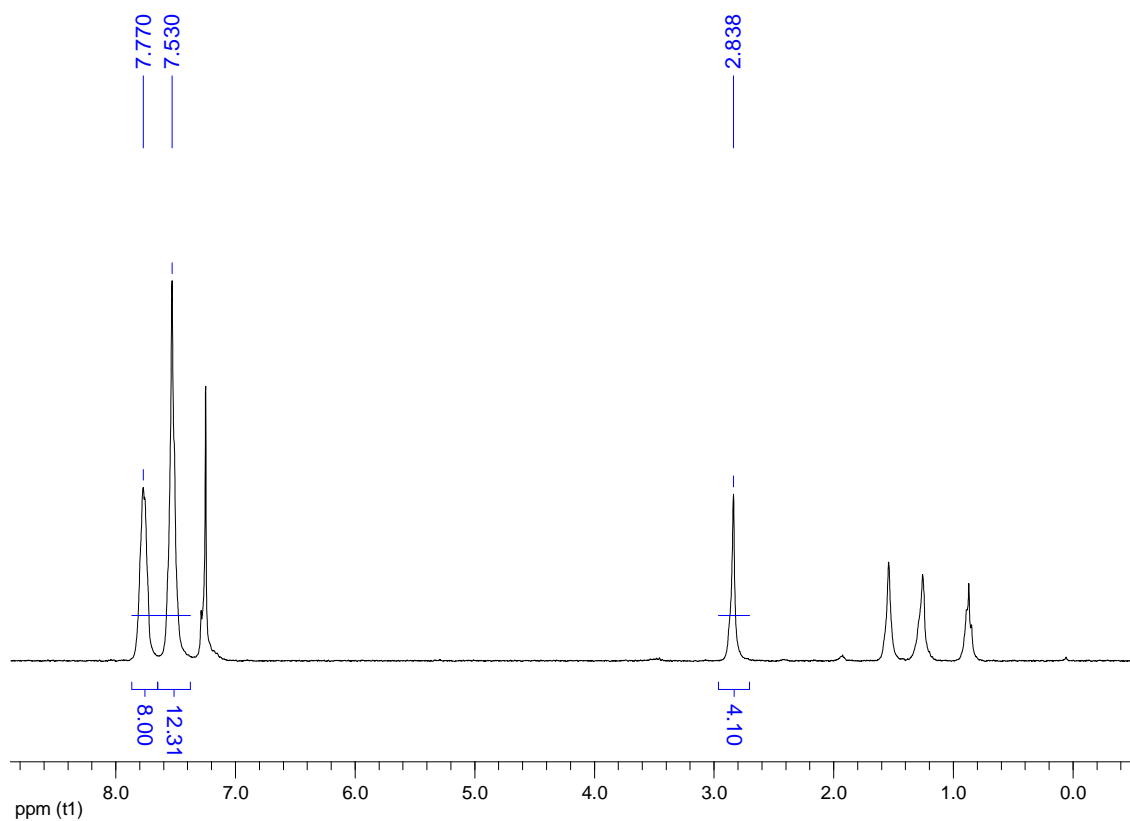
Rendimiento: 85%.

Análisis elemental: Calculados para C₅₀H₂₄Au₂Br₂F₁₆P₂ (PM = 1544.405 g/mol): C 38.89%, H 1.57%. Obtenidos: C 39.21%, H 1.63%.

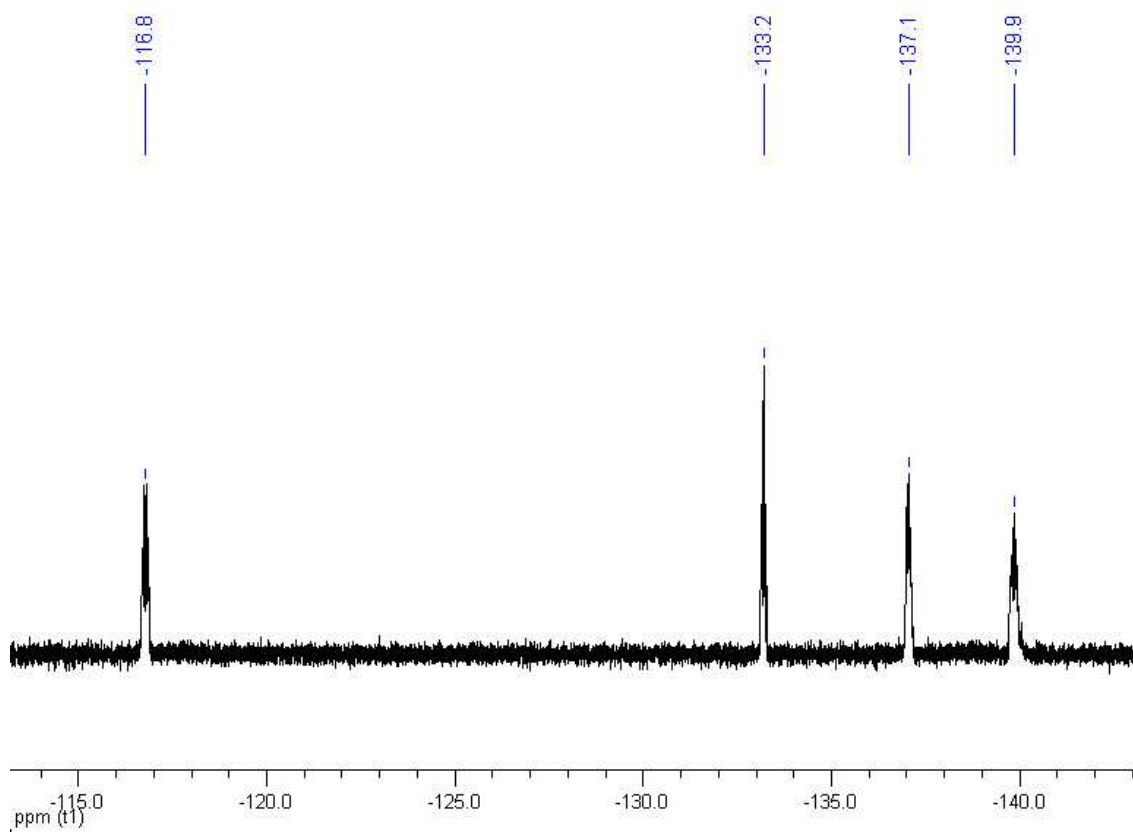
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}₂]⁻ (100), 1544 [M] (10).



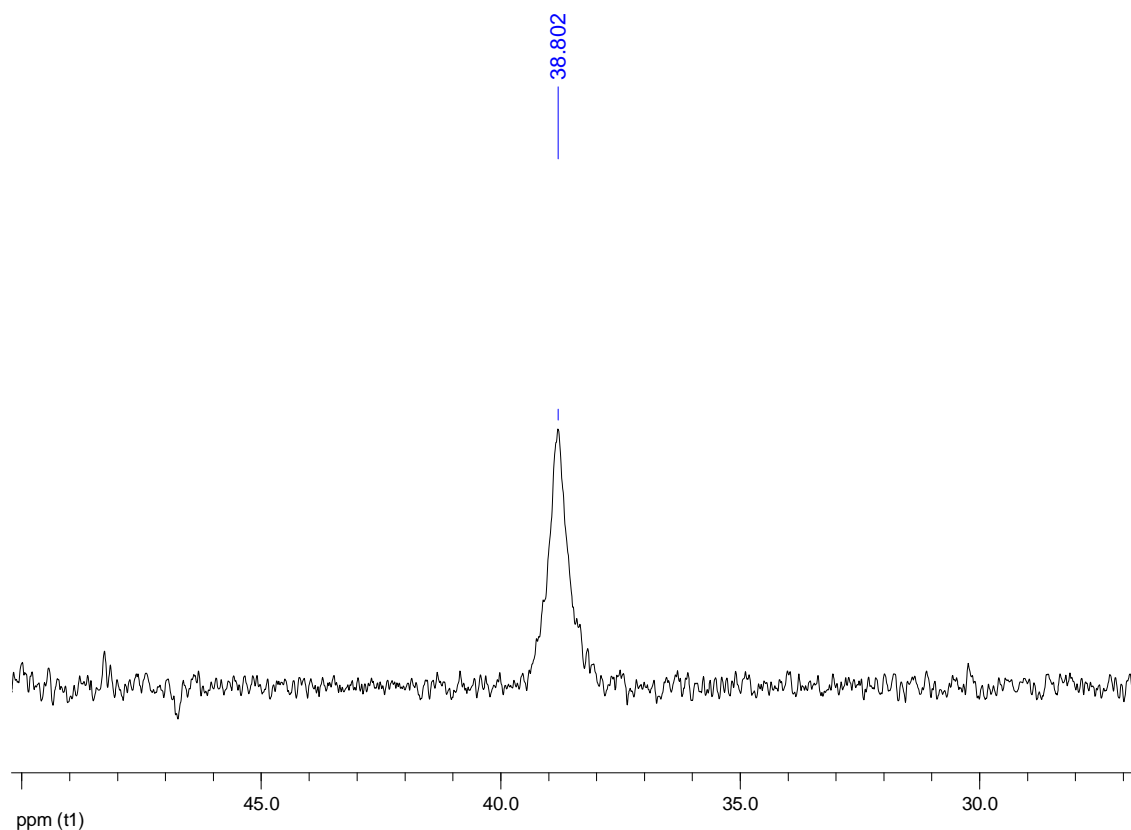
Espectro de IR de 33



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **33**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **33**



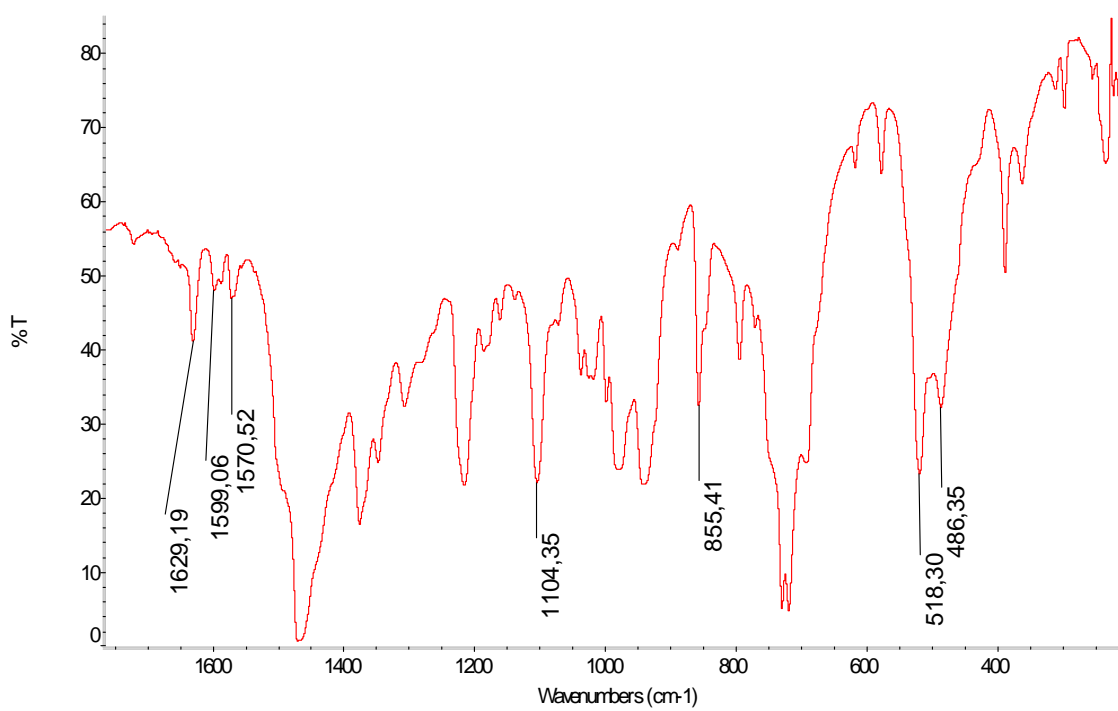
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **33**

$[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}]$ (34**)**

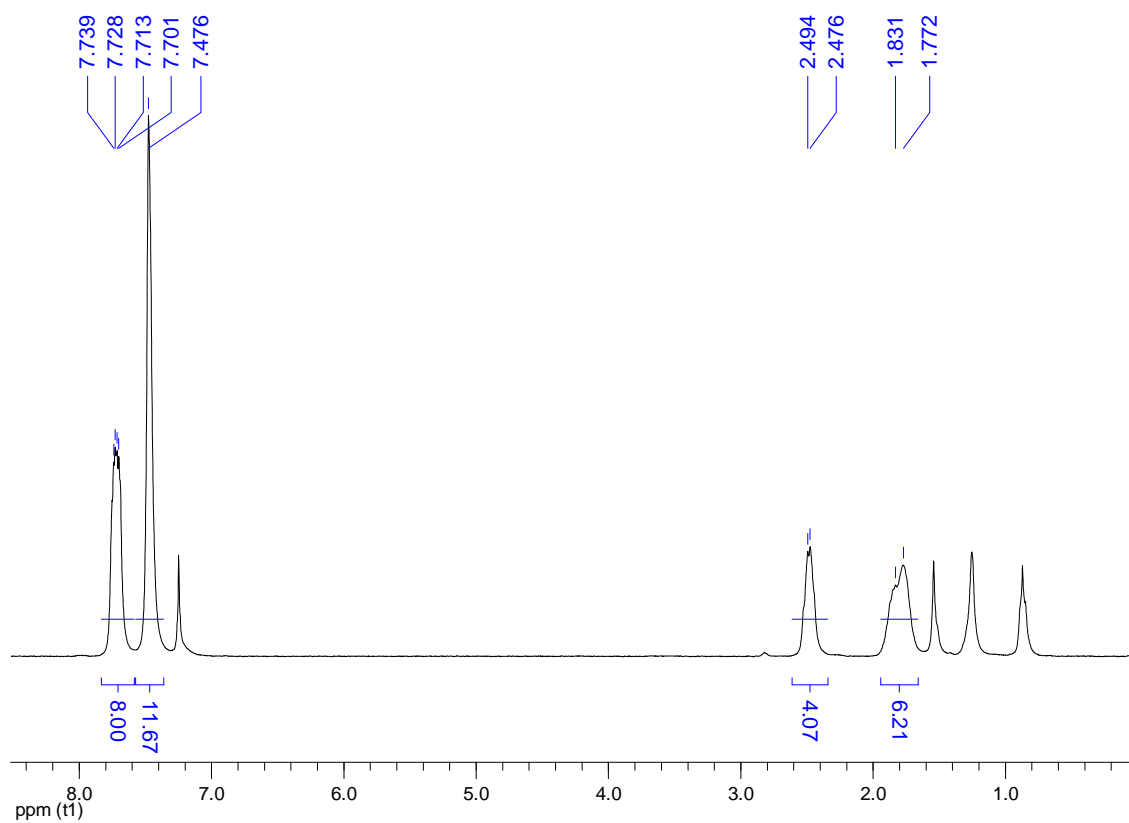
Rendimiento: 70%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{53}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Br}_2\text{F}_{16}\text{P}_2$ (PM = 1586.486 g/mol): C 40.12%, H 1.91%. Obtenidos: C 40.87%, H 1.99%.

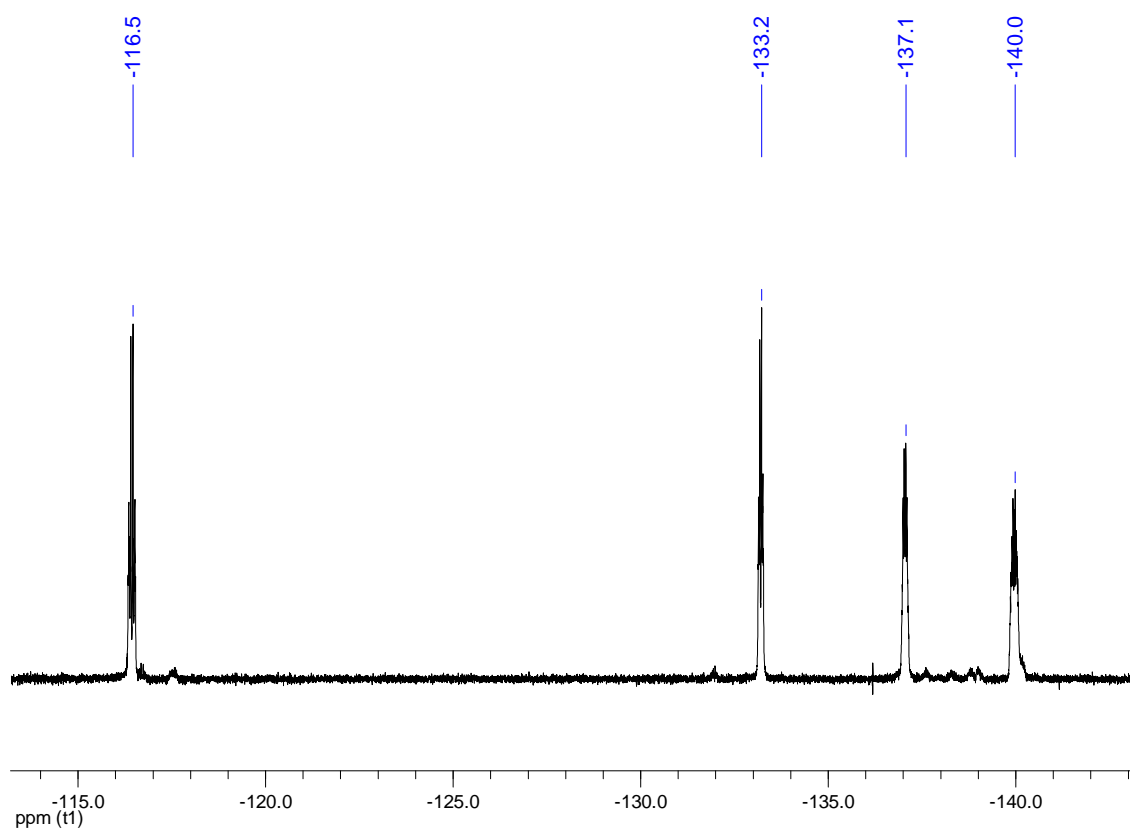
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1015 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\text{H})]^+$ (90), 2145 $[\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\text{Au}(\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2)\text{Au}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4)\text{Au}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\text{H})]^+$ (10). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100).



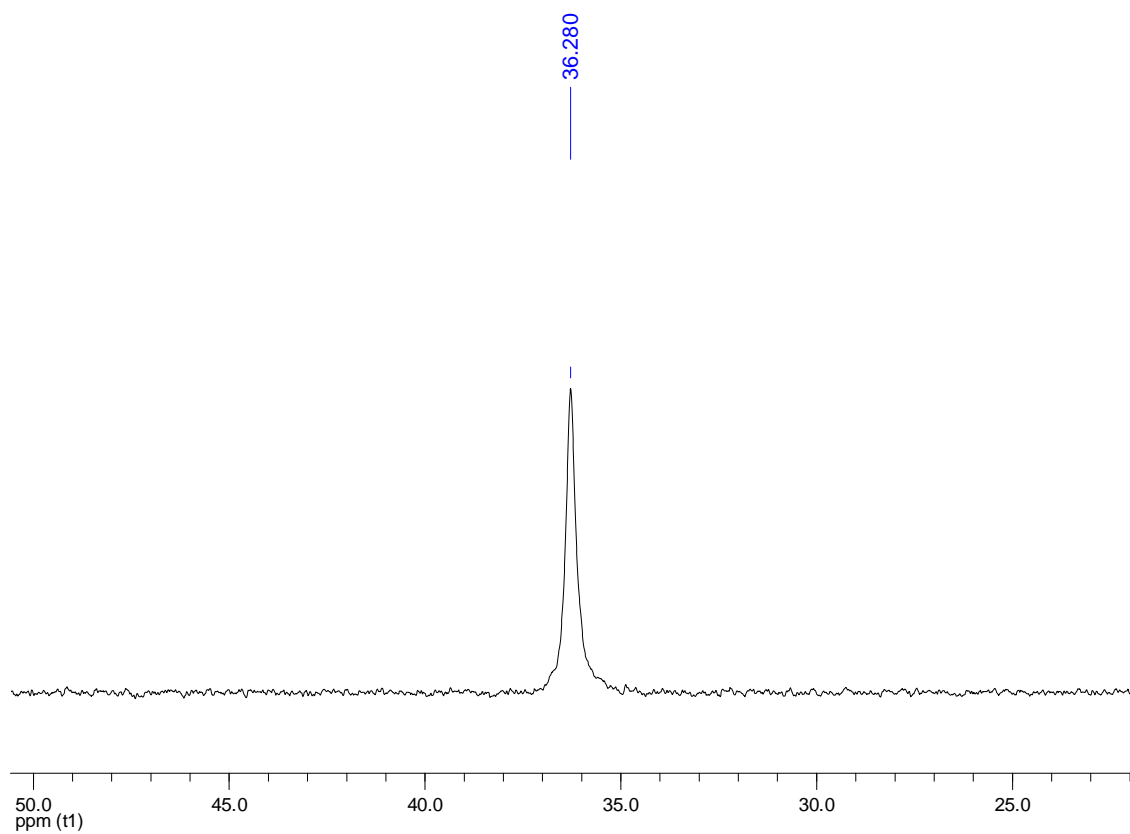
Espectro de IR de 34



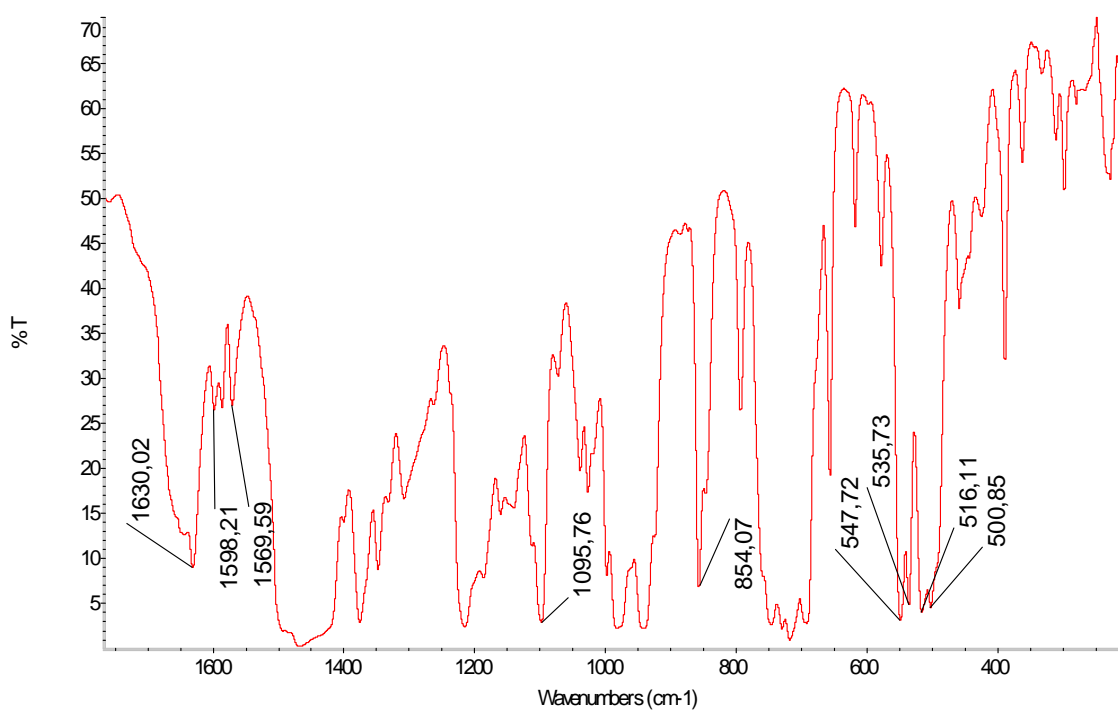
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 34

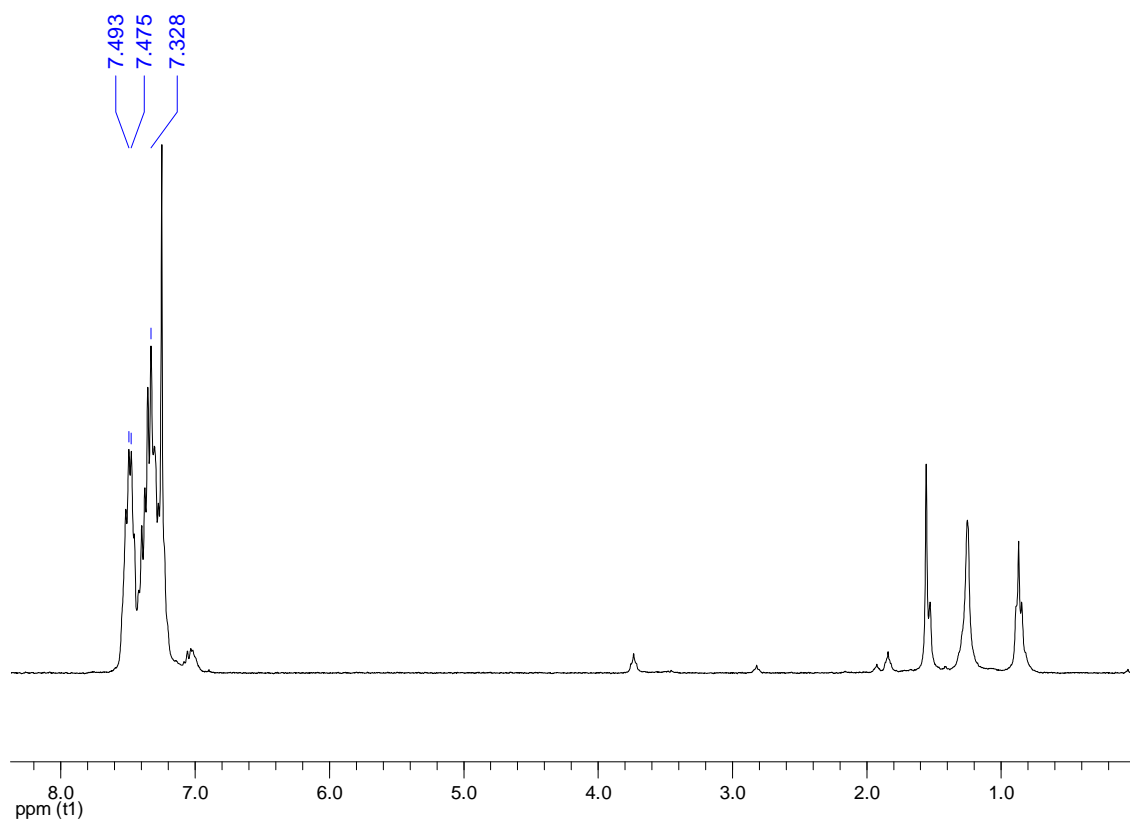


Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **34**

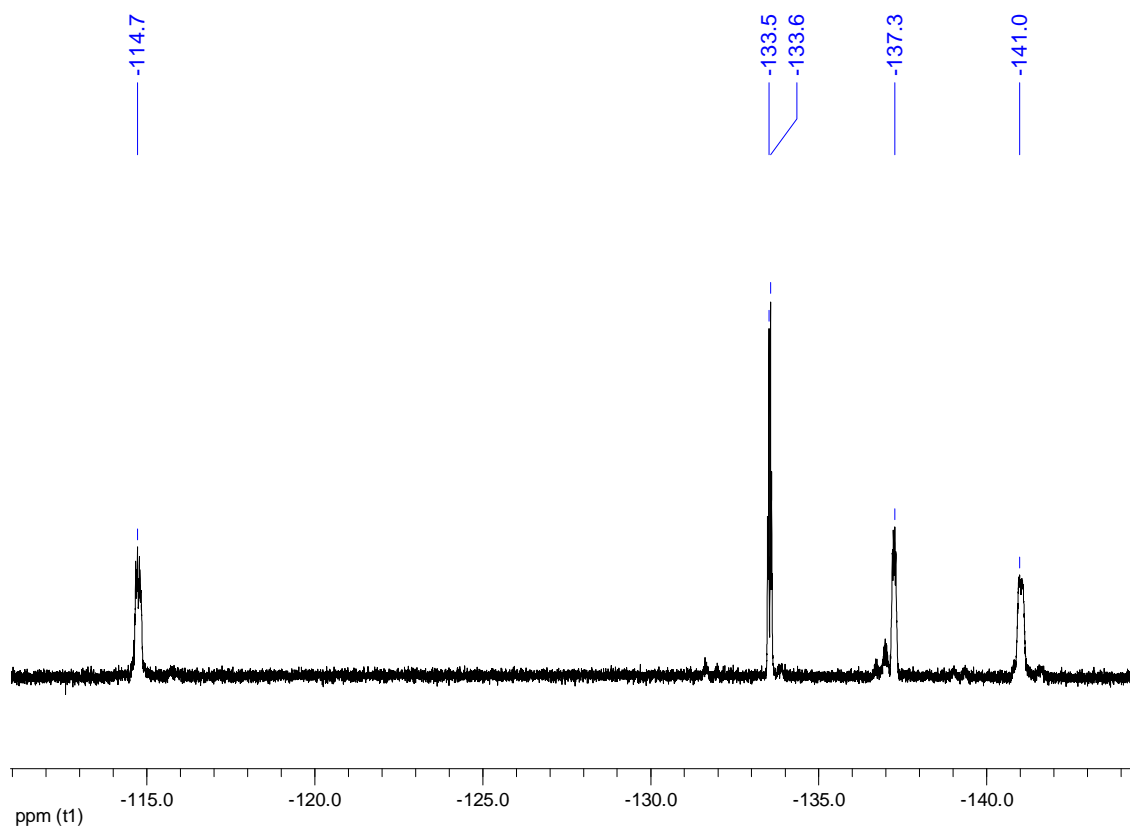


Espectro de RMN de ^{31}P { ^1H } en CDCl_3 de **34**

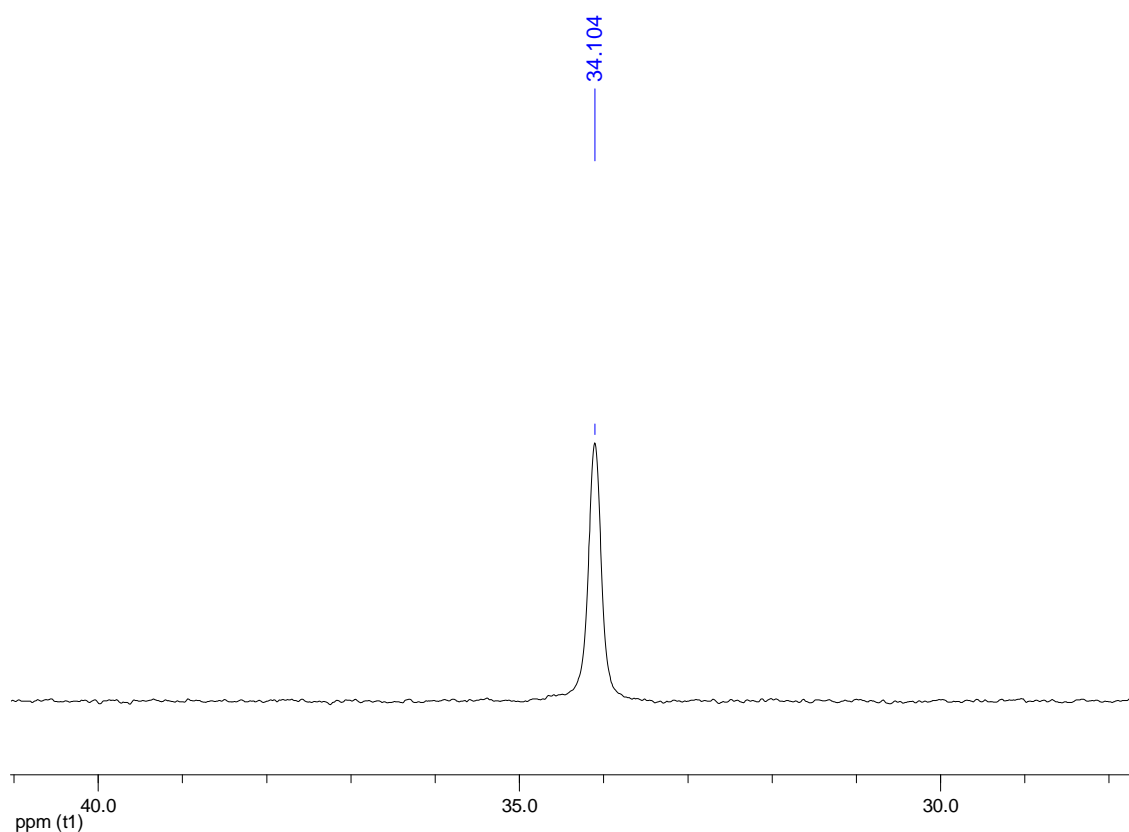
[Au₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}₂{μ-1,2-C₆H₄(PPh₂)₂}] (35)**Rendimiento:** 95%.**Análisis elemental:** Calculados para C₅₄H₂₄Au₂Br₂F₁₆P₂ (PM = 1592.450 g/mol): C 40.73%, H 1.52%. Obtenidos: C 40.85%, H 1.50%.**Espectrometría de masas:** MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}₂]⁻ (100).Espectro de IR de 35



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **35**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **35**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **35**

3.27. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (36**), 2 (**37**), 5 (**38**)) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**39**).**

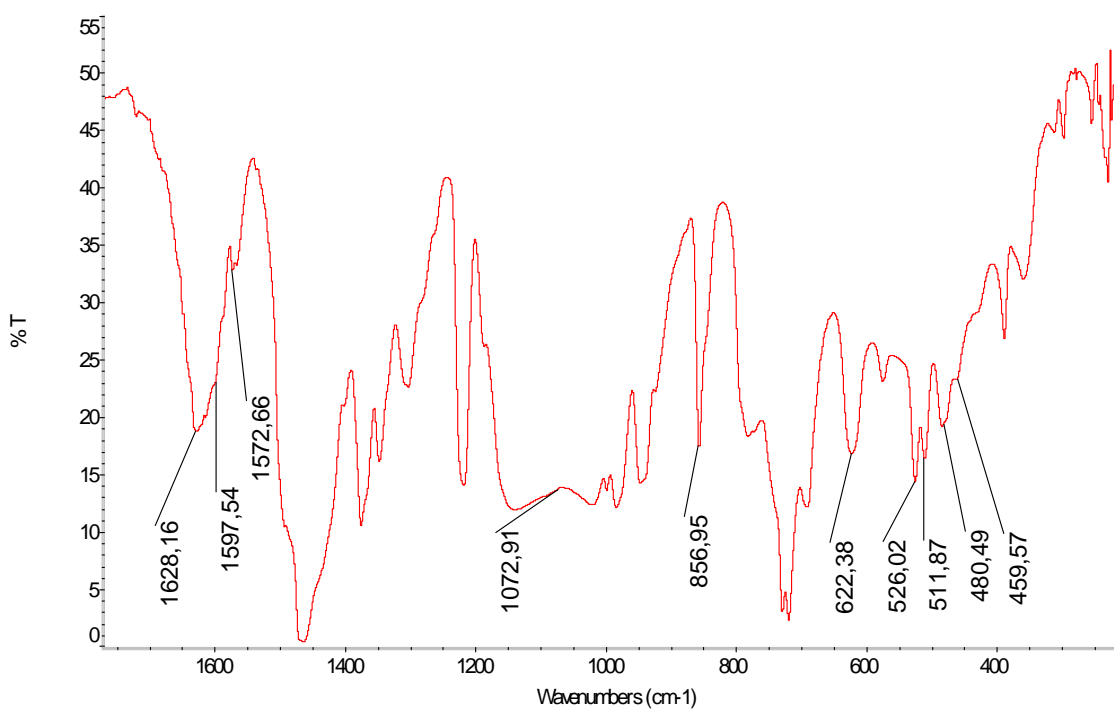
Sobre una disolución de 0.072 mmol de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ (0.111 g, $n = 1$ (**32**); 0.112 g, $n = 2$ (**33**); 0.115 g, $n = 5$ (**34**)) o $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (0.115 g (**35**)) en diclorometano (20 mL) se añade AgOCIO_3 (0.030 g, 0.145 mmol) en dietiléter (10 mL). Tras 3 h. de agitación, se concentra mediante vacío (5 mL). Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido naranja (**36**, **38**) o rosa (**37**, **39**).



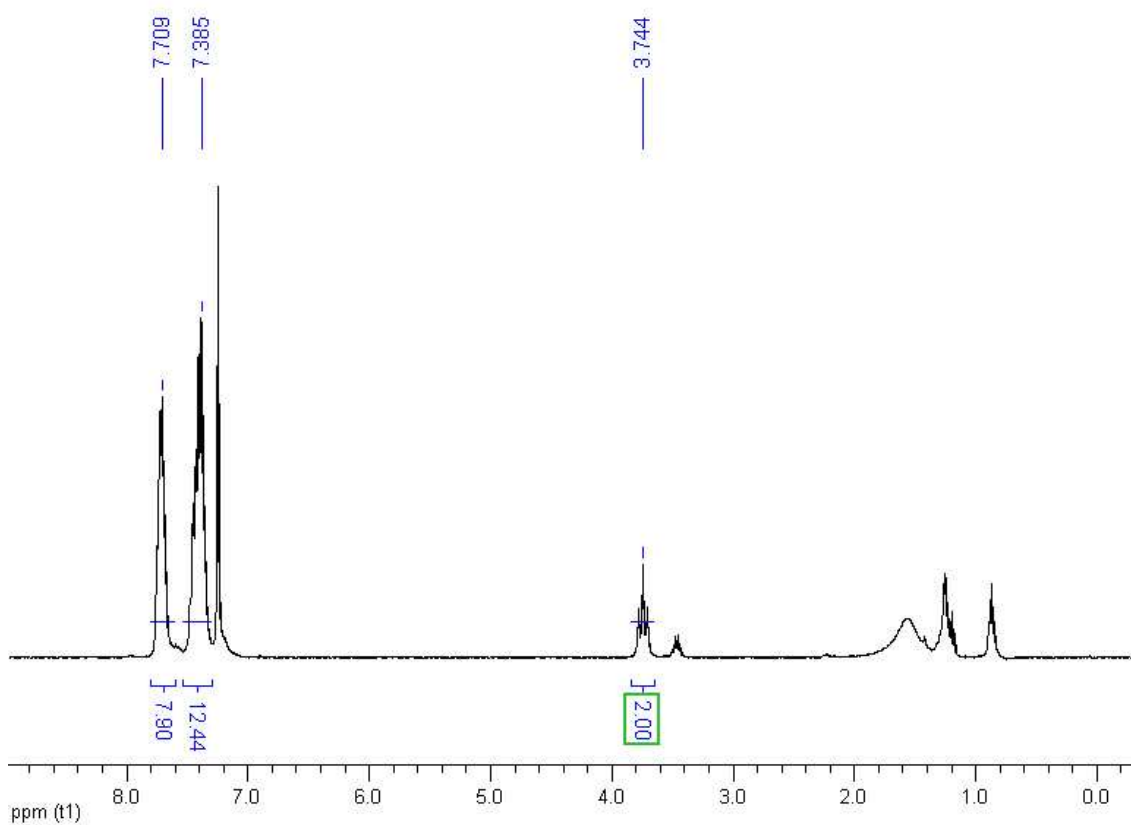
Rendimiento: 82%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{49}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{F}_{16}\text{O}_8\text{P}_2$ (PM = 1945.015 g/mol): C 30.26%, H 1.14%. Obtenidos: C 30.91%, H 1.05%.

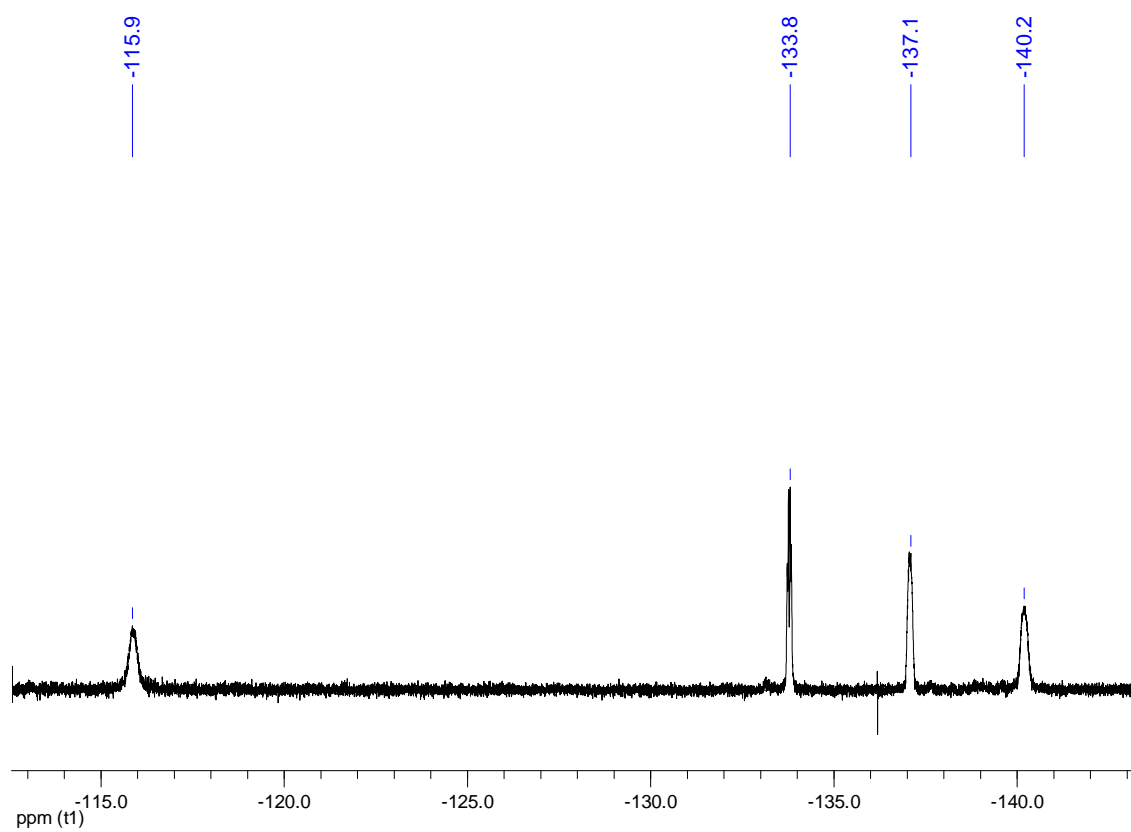
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1065 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (50), 1639 $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]$ (100).



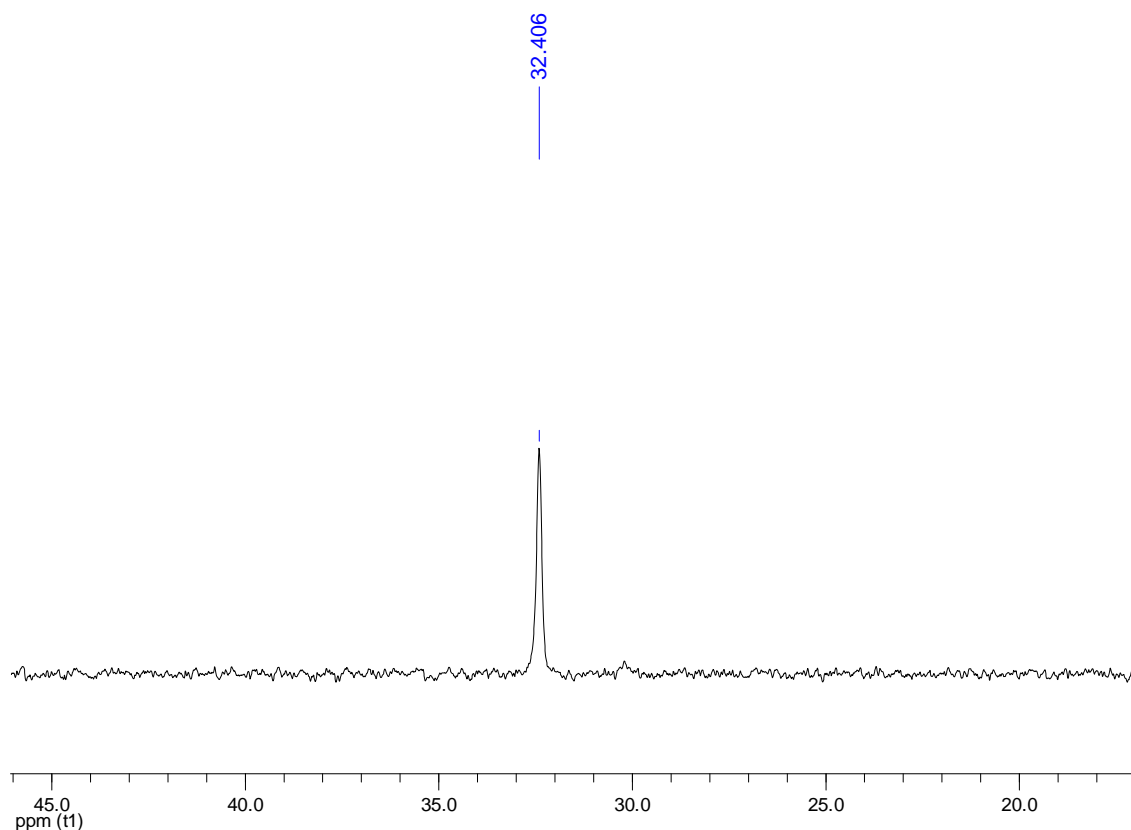
Espectro de IR de 36



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **36**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **36**



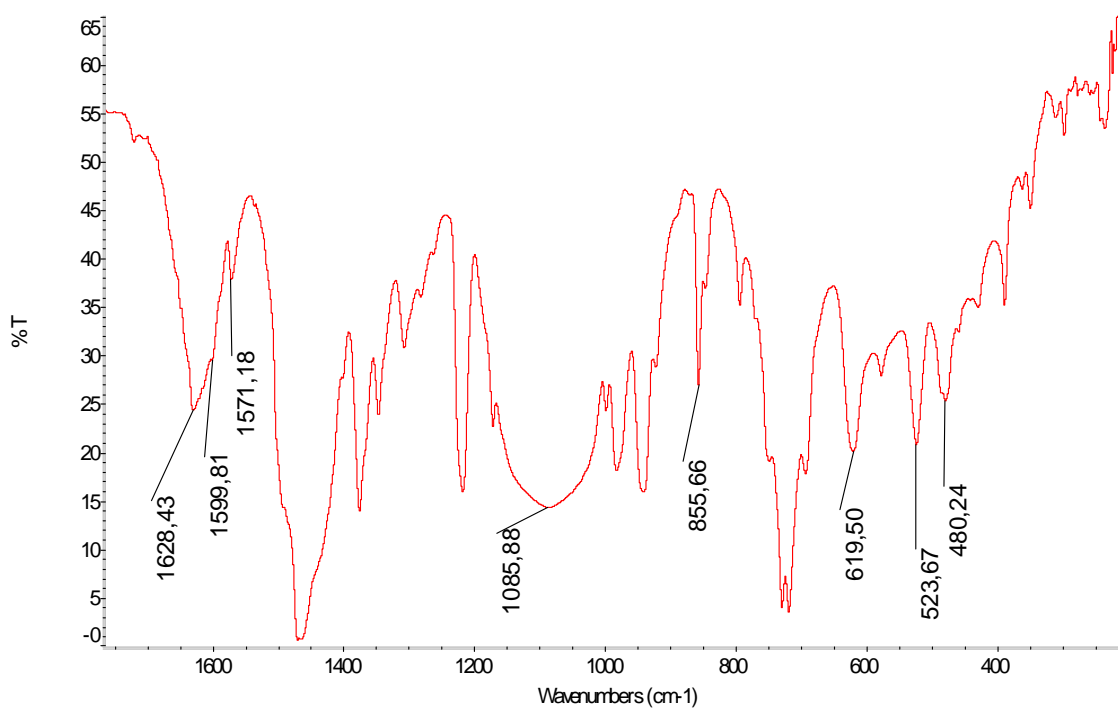
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **36**

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ (37**)**

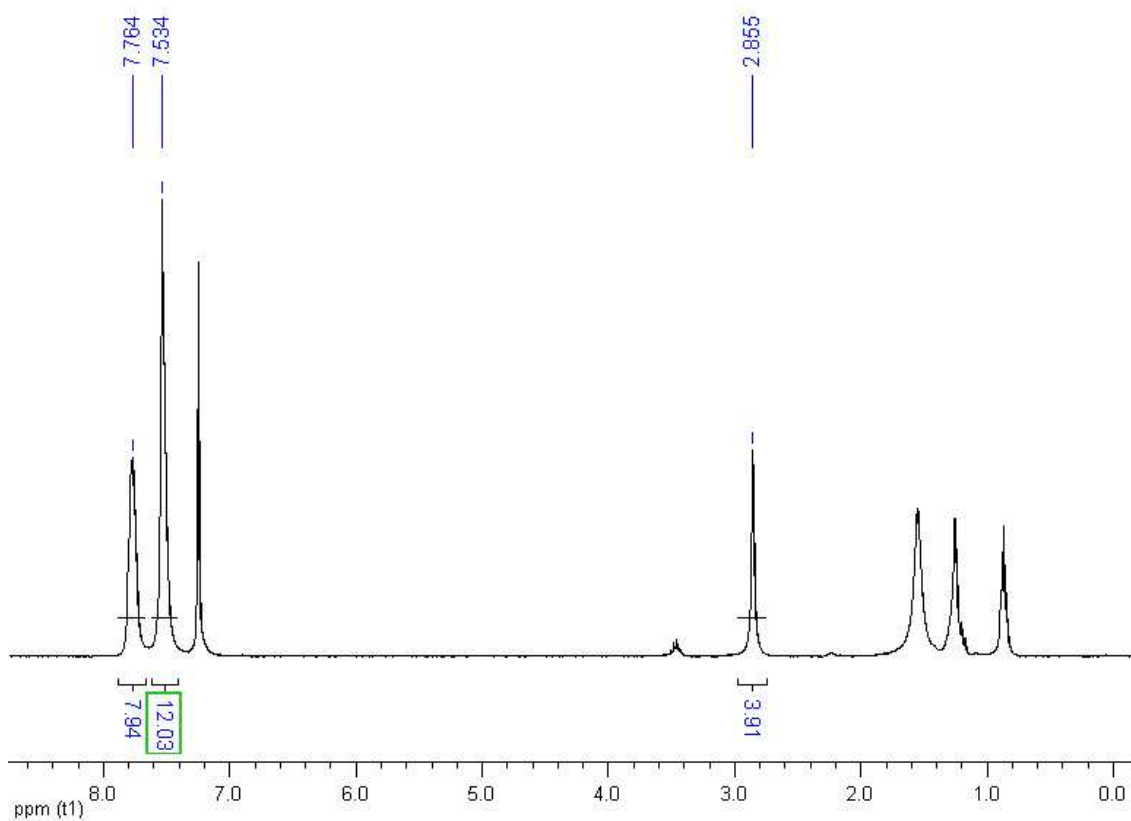
Rendimiento: 81%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{50}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{F}_{16}\text{O}_8\text{P}_2$ (PM = 1959.042 g/mol): C 30.66%, H 1.23%. Obtenidos: C 30.78%, H 1.27%.

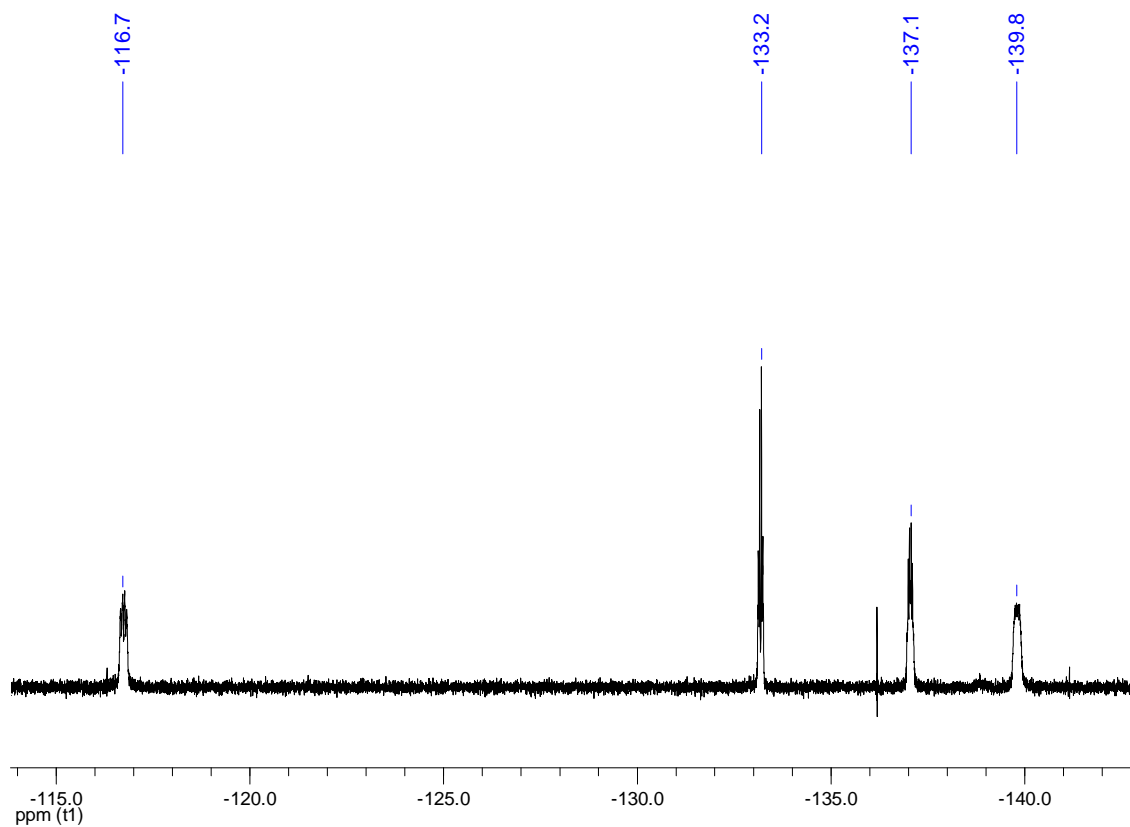
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1079 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (50), 1653 $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (100). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100).



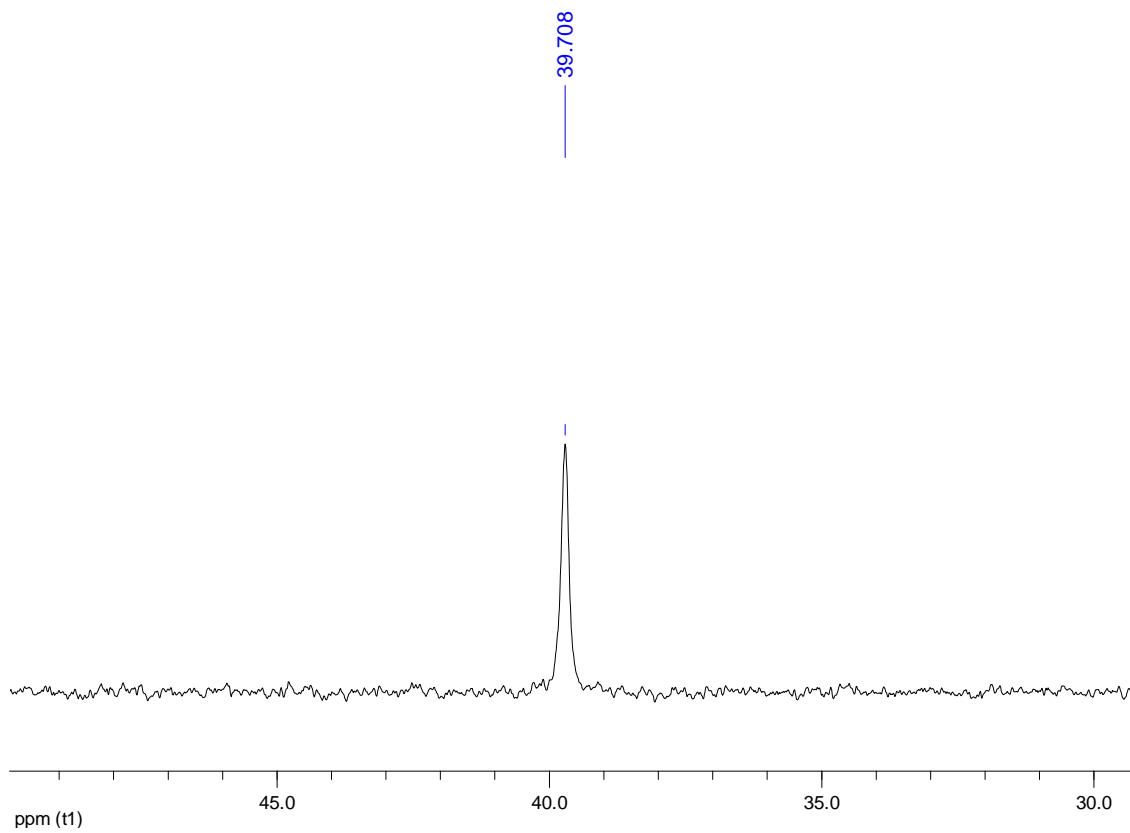
Espectro de IR de 37



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de 37



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **37**



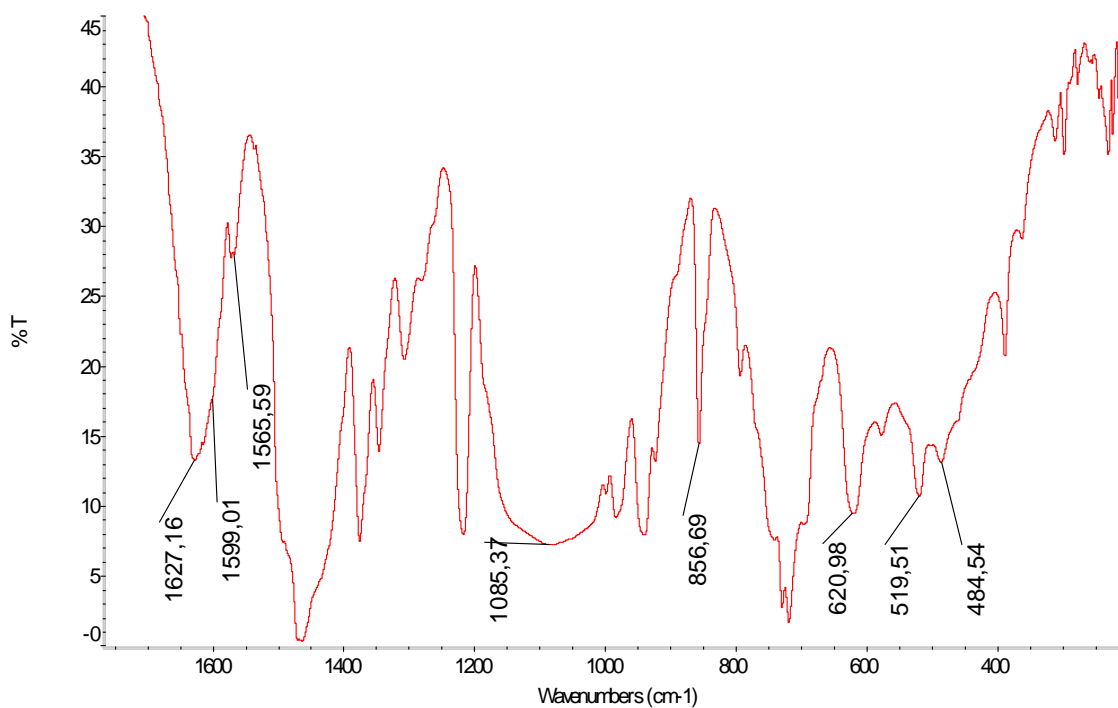
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **37**

[Au₂Ag₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂(OCIO₃)₂{μ-PPh₂(CH₂)₅PPh₂}]} (38)

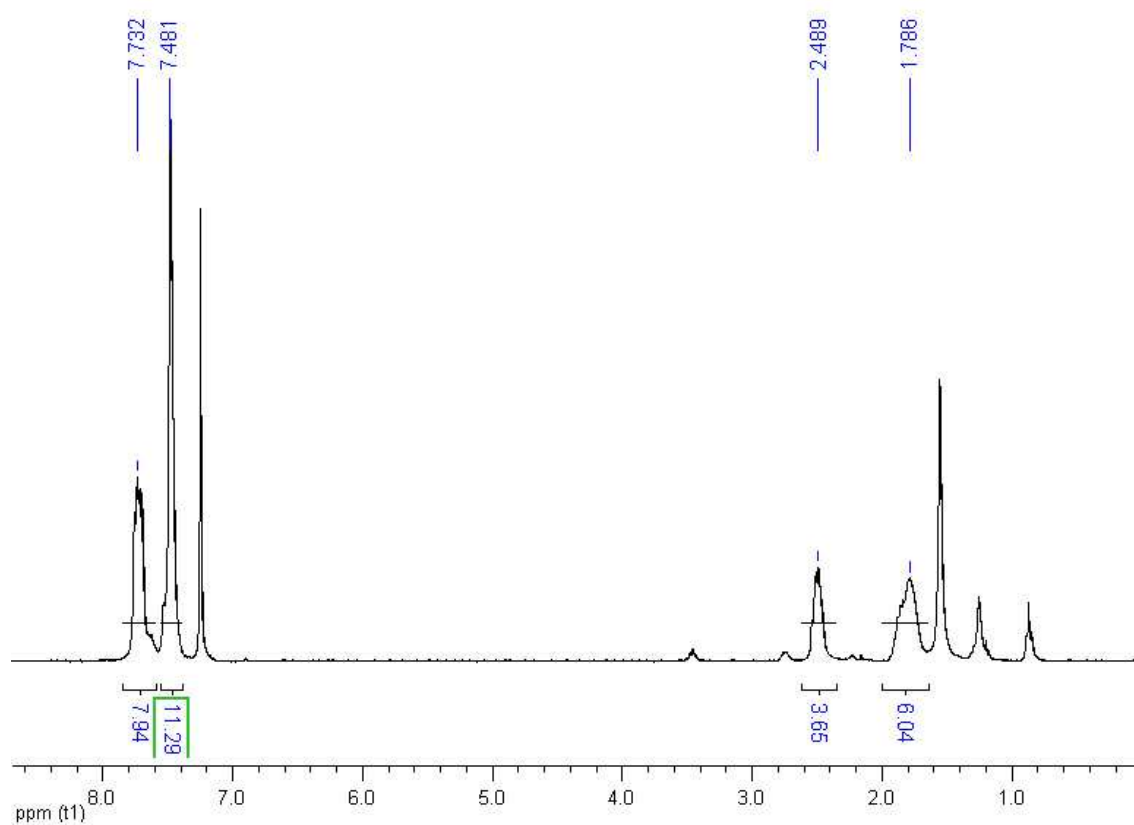
Rendimiento: 68%.

Análisis elemental: Calculados para C₅₃H₃₀Au₂Ag₂Br₂Cl₂F₁₆O₈P₂ (PM = 2001.122 g/mol): C 31.81%, H 1.51%. Obtenidos: C 32.03%, H 1.69%.

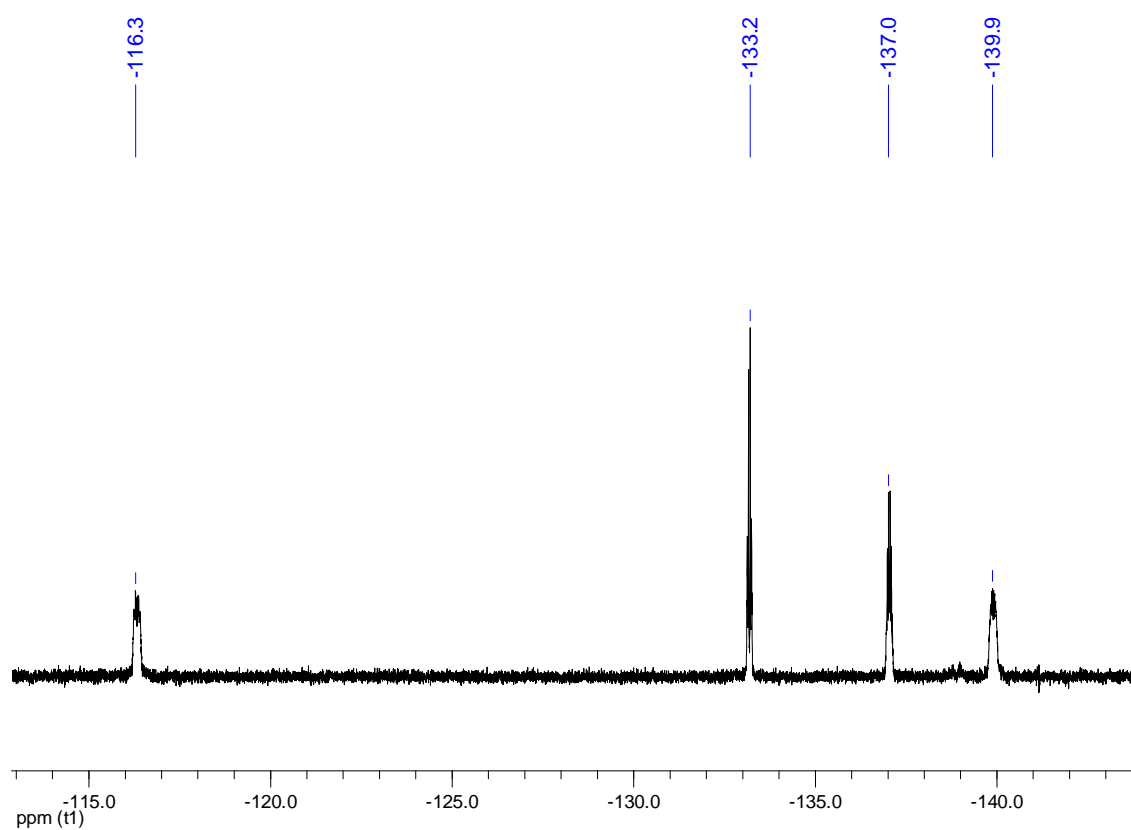
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1695 [Au₂Ag{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂{μ-PPh₂(CH₂)₅PPh₂}]}⁺ (10). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 [Au{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂}]⁻ (100).



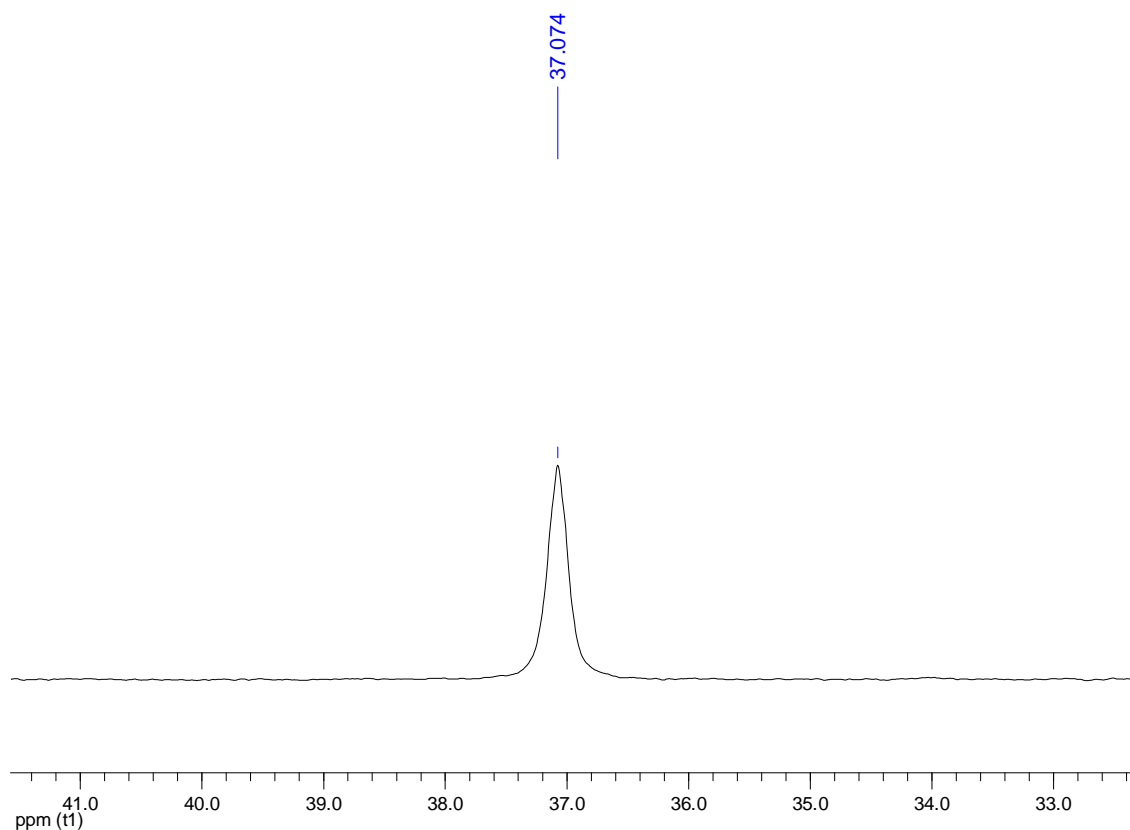
Espectro de IR de 38



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **38**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **38**



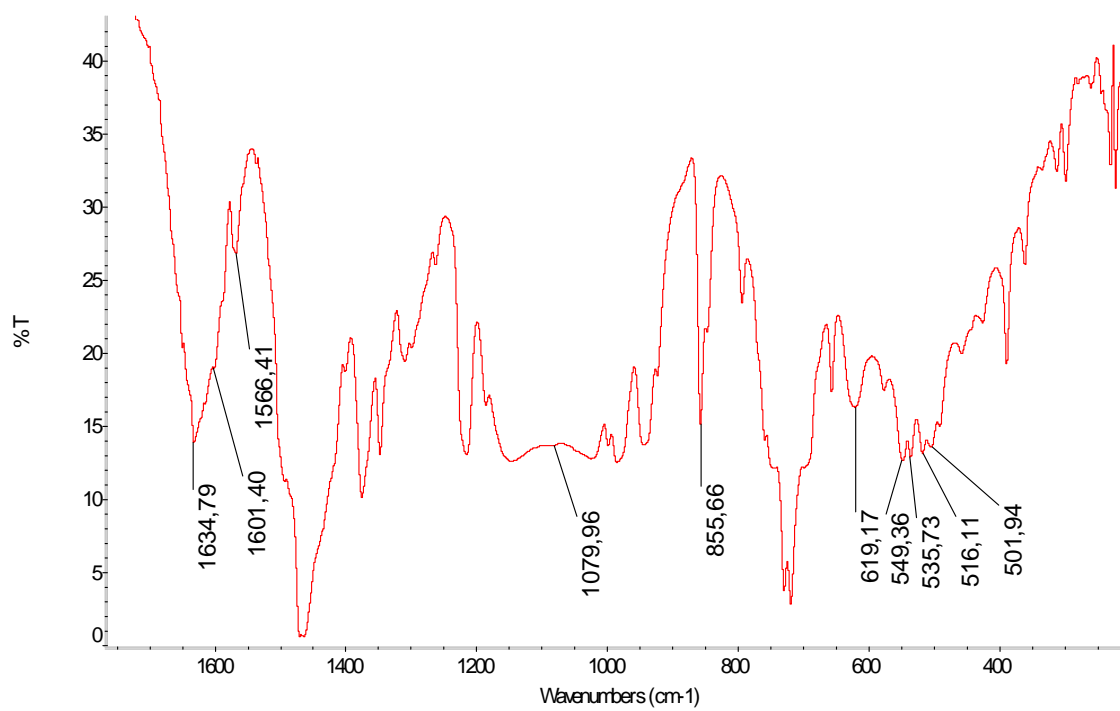
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **38**

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (39**)**

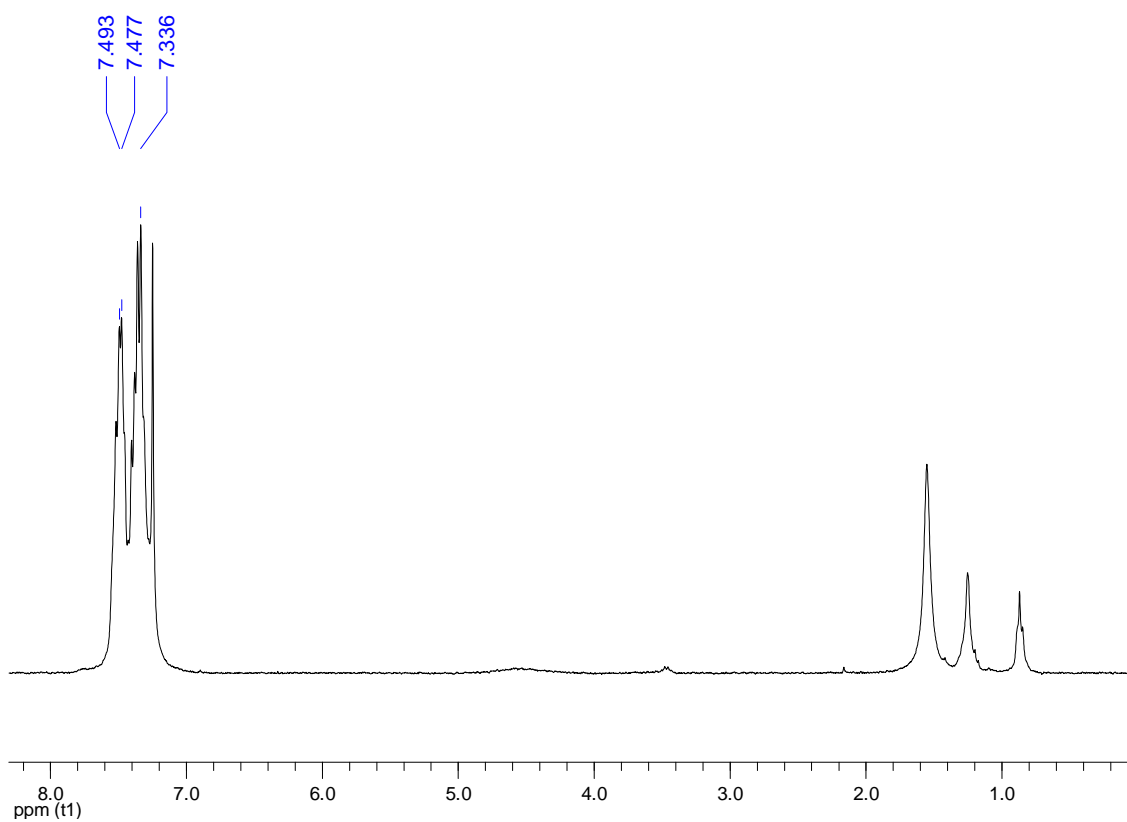
Rendimiento: 76%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{54}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{F}_{16}\text{O}_8\text{P}_2$ (PM = 2007.086 g/mol): C 32.32%, H 1.21%. Obtenidos: C 32.51%, H 1.29%.

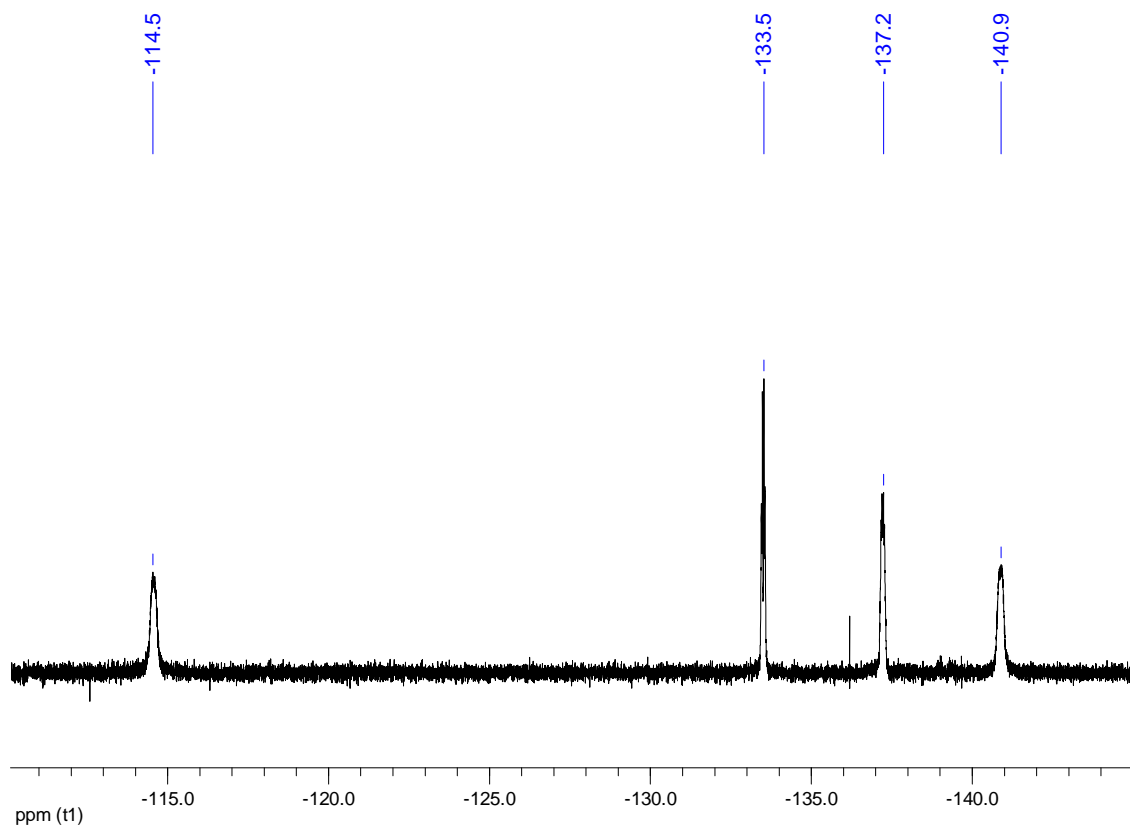
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1127 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]^+$ (35), 1701 $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]^+$ (20). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 949 $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2]^-$ (100).



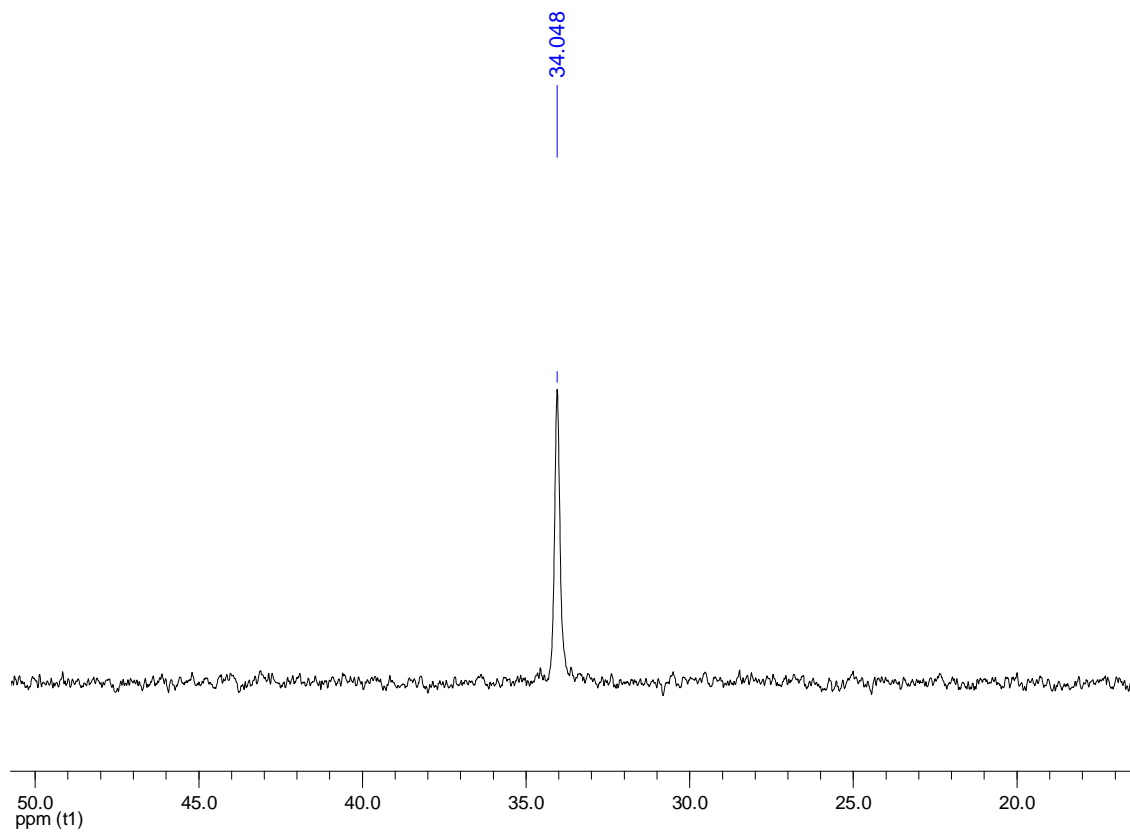
Espectro de IR de 39



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 39



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **39**



Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **39**

3.28. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1$ (40), 2 (41), 5 (42)) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (43).

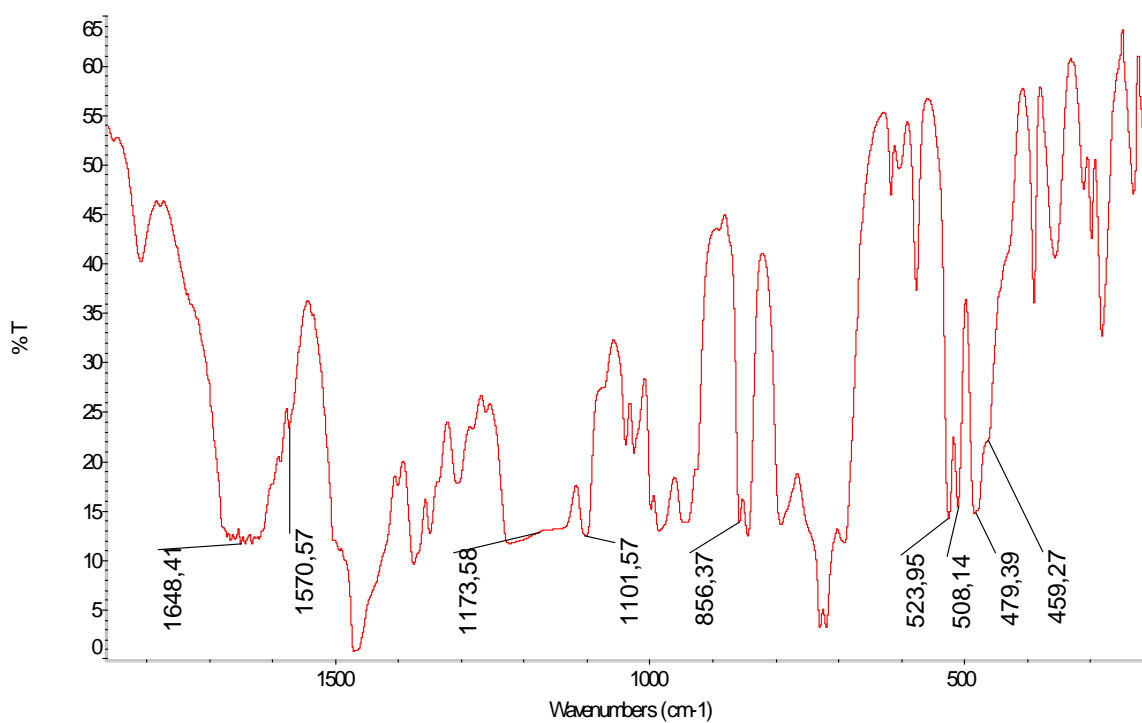
Sobre una disolución de 0.068 mmol de $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ (0.105 g, $n = 1$ (32) y $n = 2$ (33); 0.108 g, $n = 5$ (34)) o $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-1,2-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (0.108 g (35)) en diclorometano (20 mL) se añade AgCF_3CO_2 (0.030 g, 0.136 mmol). Tras 1 h. de agitación, se concentra mediante vacío (5 mL). Finalmente, la adición de n-hexano (5 mL) conduce a la precipitación de un sólido amarillo pálido (40-43).

$[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ (40)

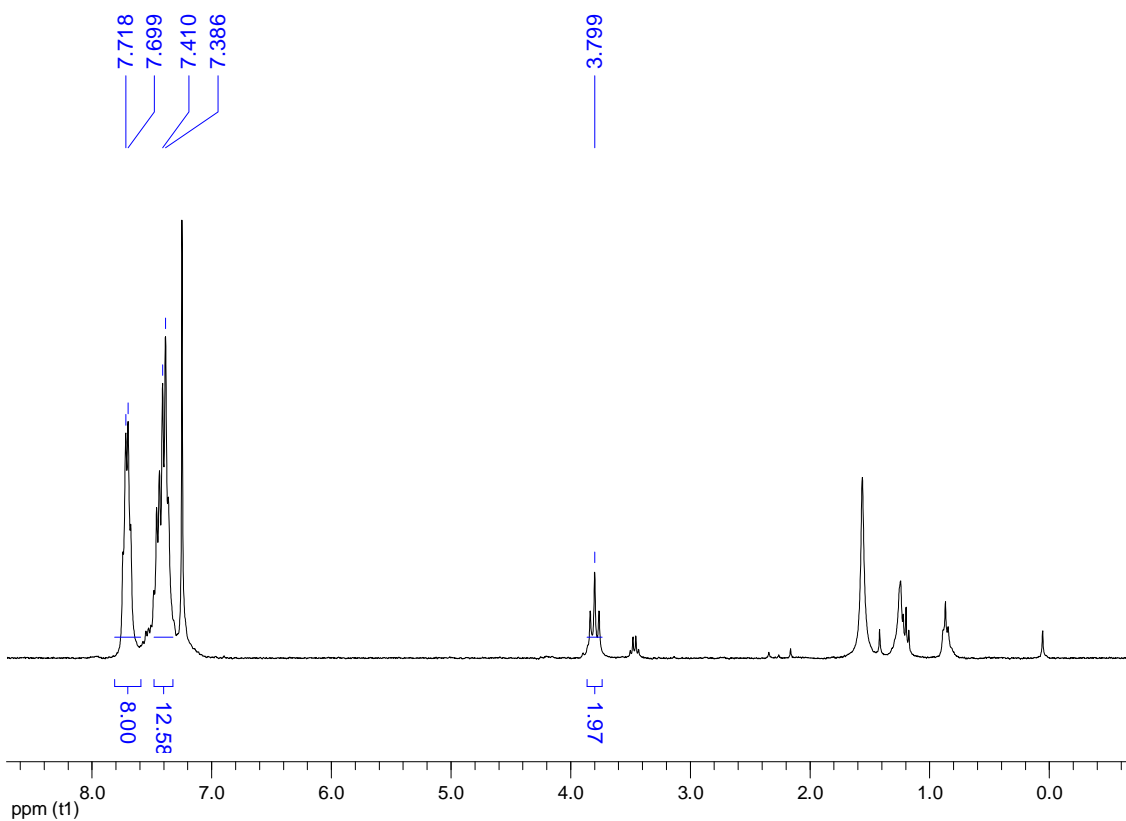
Rendimiento: 65%.

Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{53}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{F}_{22}$ (PM = 1972.146 g/mol): C 32.32%, H 1.12%. Obtenidos: C 32.40%, H 1.15%.

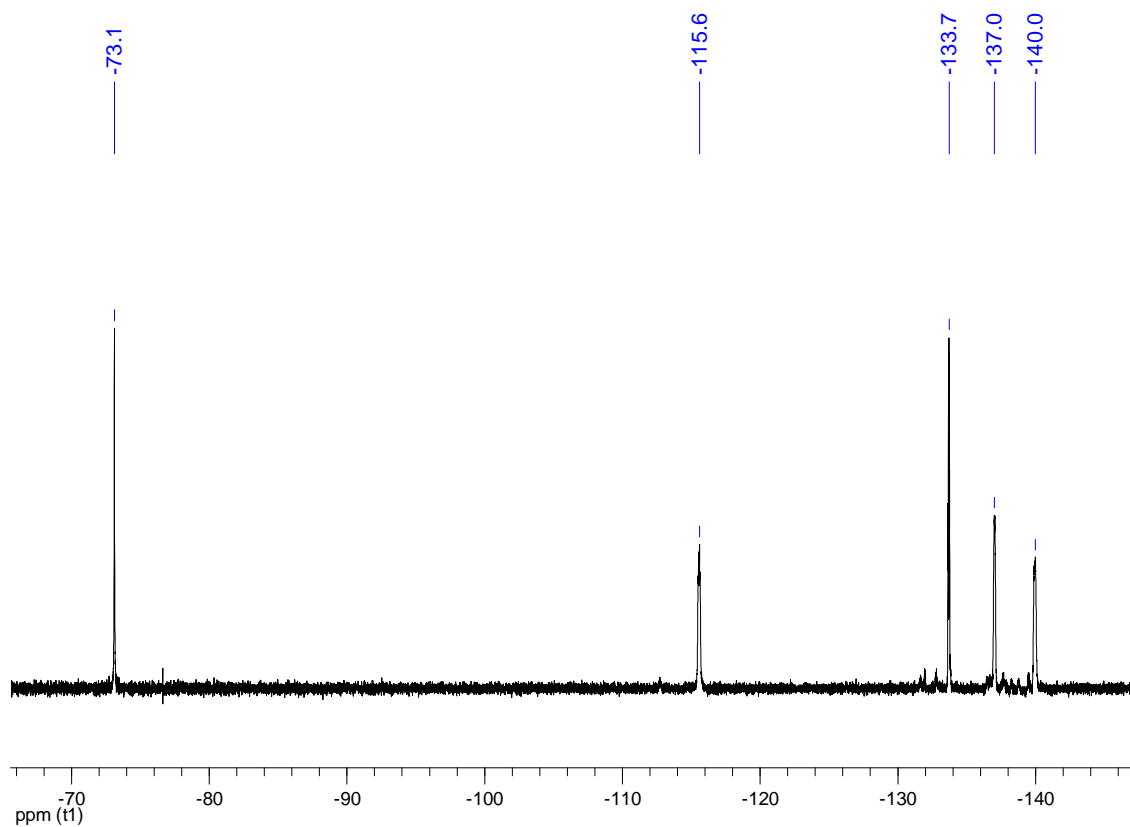
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1065 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (50), 1639 $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (25).



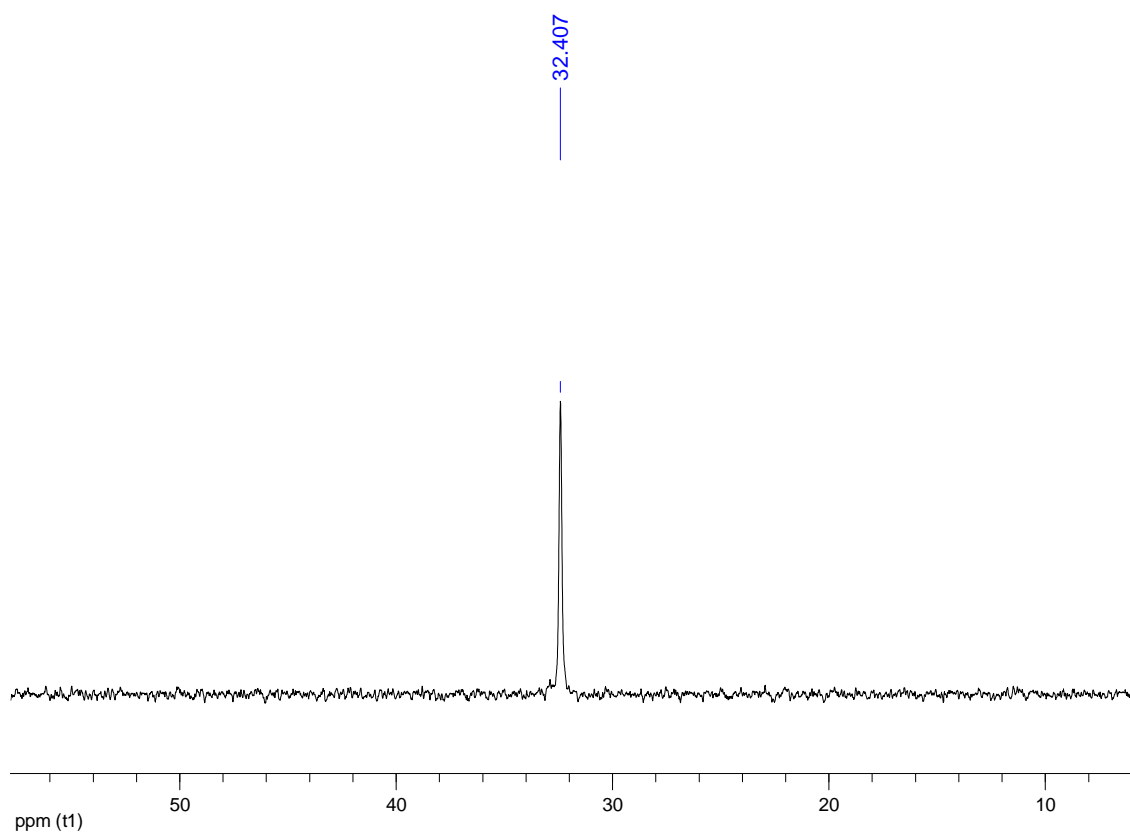
Espectro de IR de 40



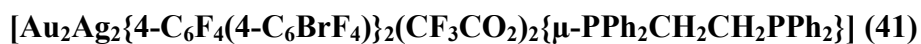
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 40



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **40**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **40**

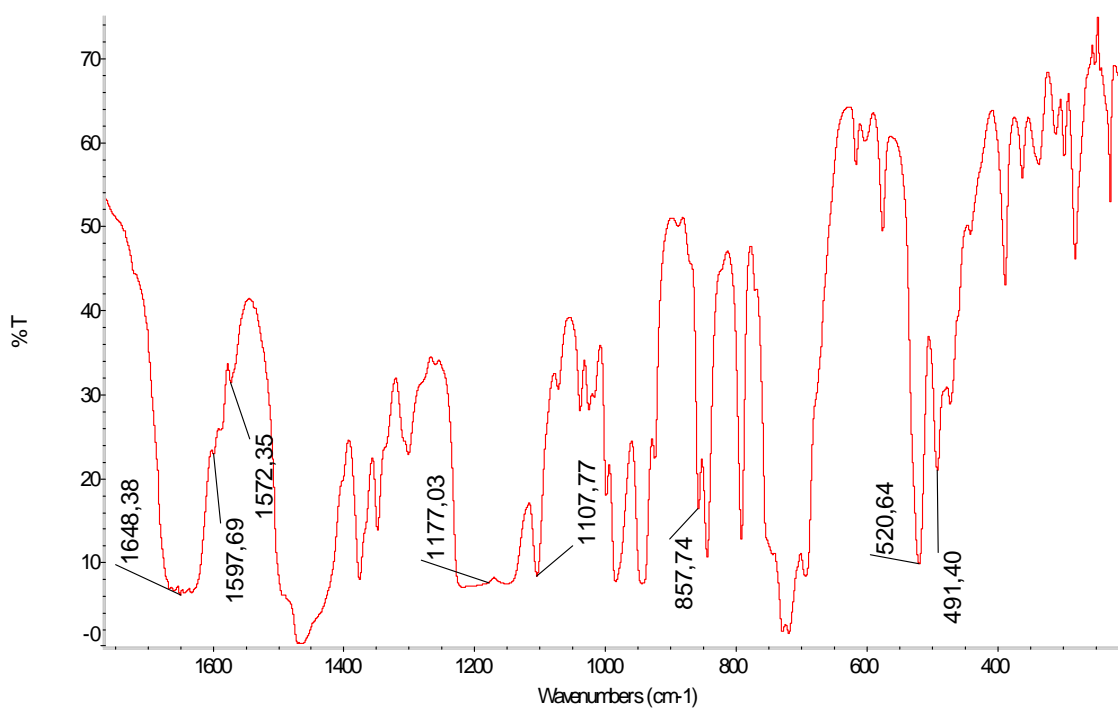


Rendimiento: 80%.

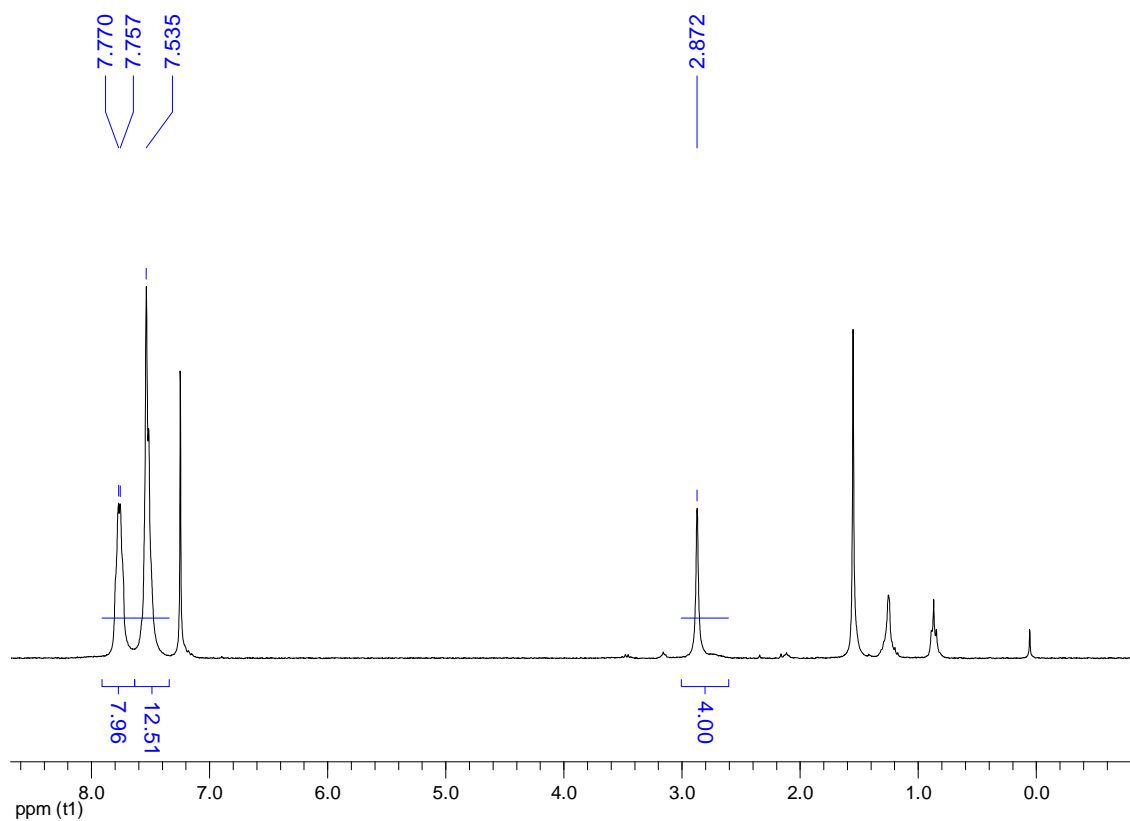
Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{54}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{F}_{22}$ (PM = 1986.173 g/mol):

C 32.65%, H 1.22%. Obtenidos: C 32.87%, H 1.27%.

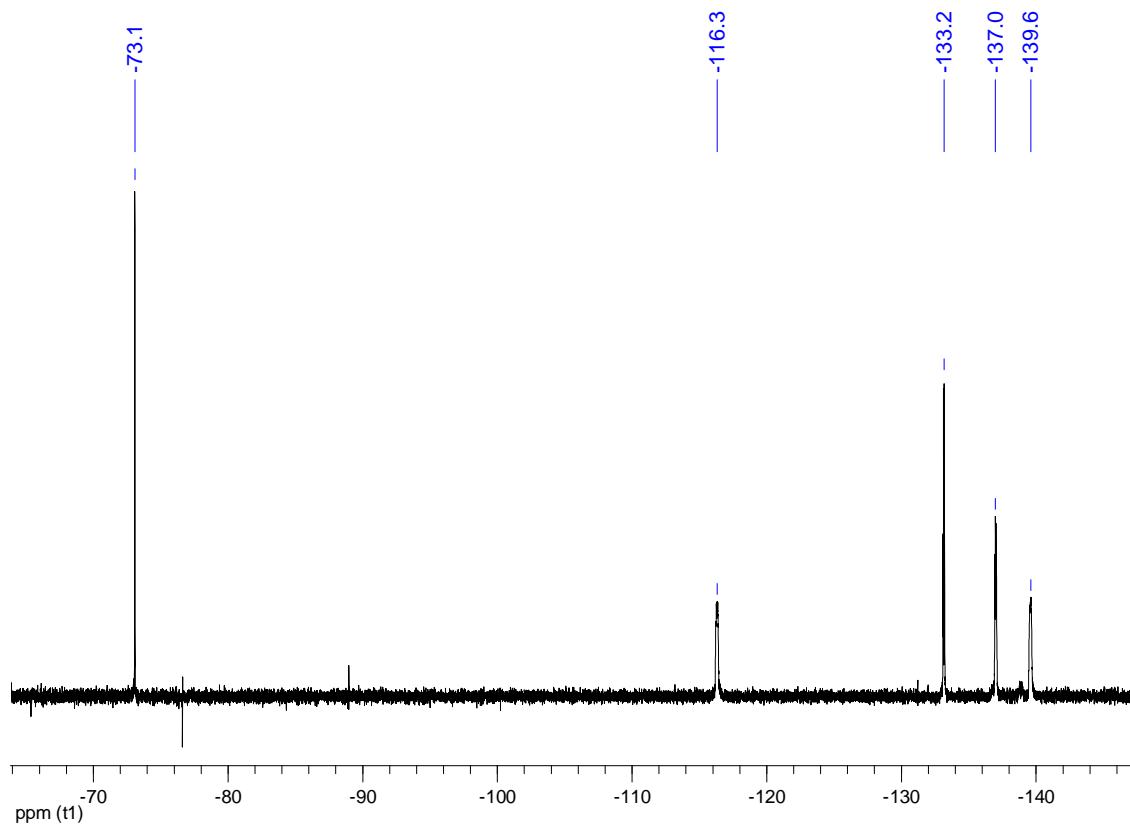
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1079 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (85), 1169 $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]^+$ (70).



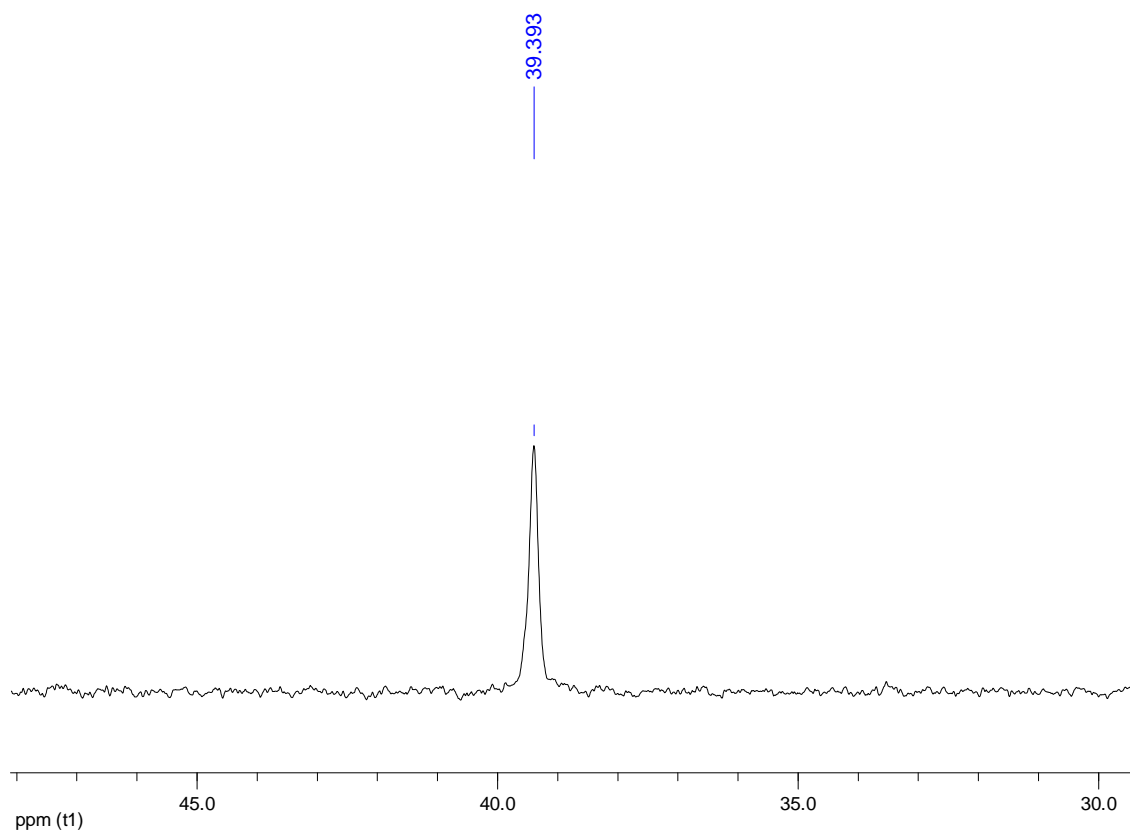
Espectro de IR de 41



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **41**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **41**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **41**

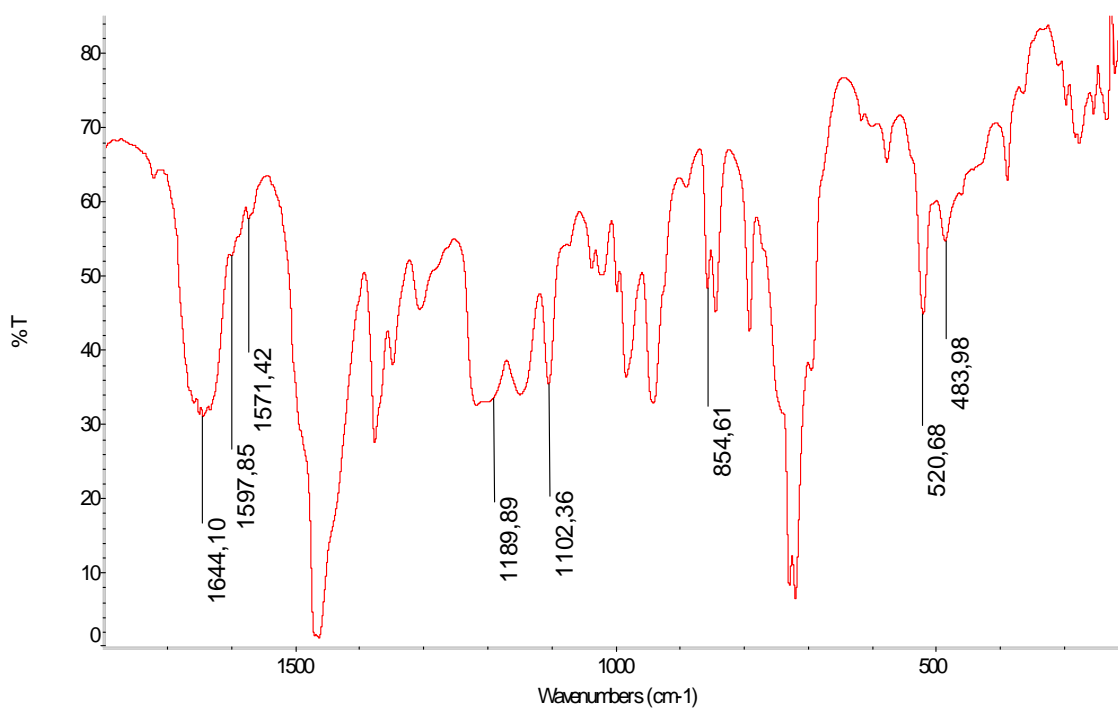
$[\text{Au}_2\text{Ag}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}]$ (42**)**

Rendimiento: 65%.

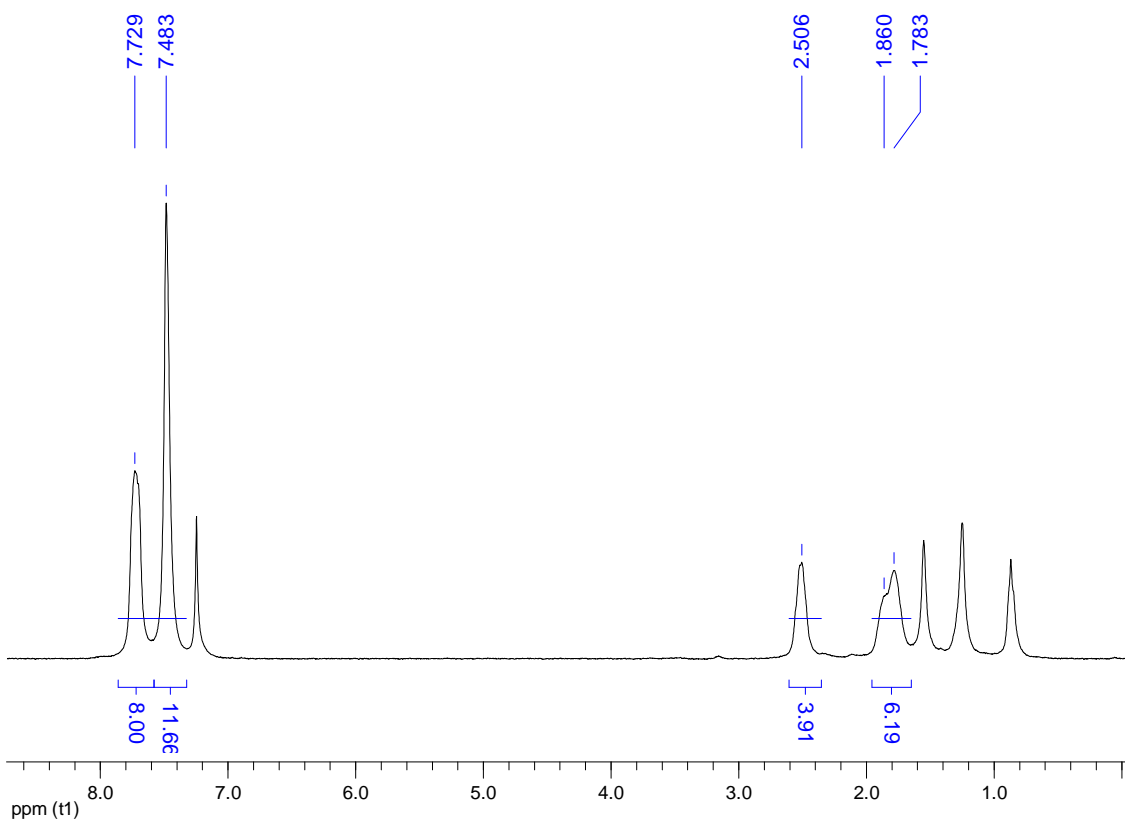
Análisis elemental: Calculados para $\text{C}_{57}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{F}_{22}$ (PM = 2028.254 g/mol):

C 33.75%, H 1.49%. Obtenidos: C 33.15%, H 1.42%.

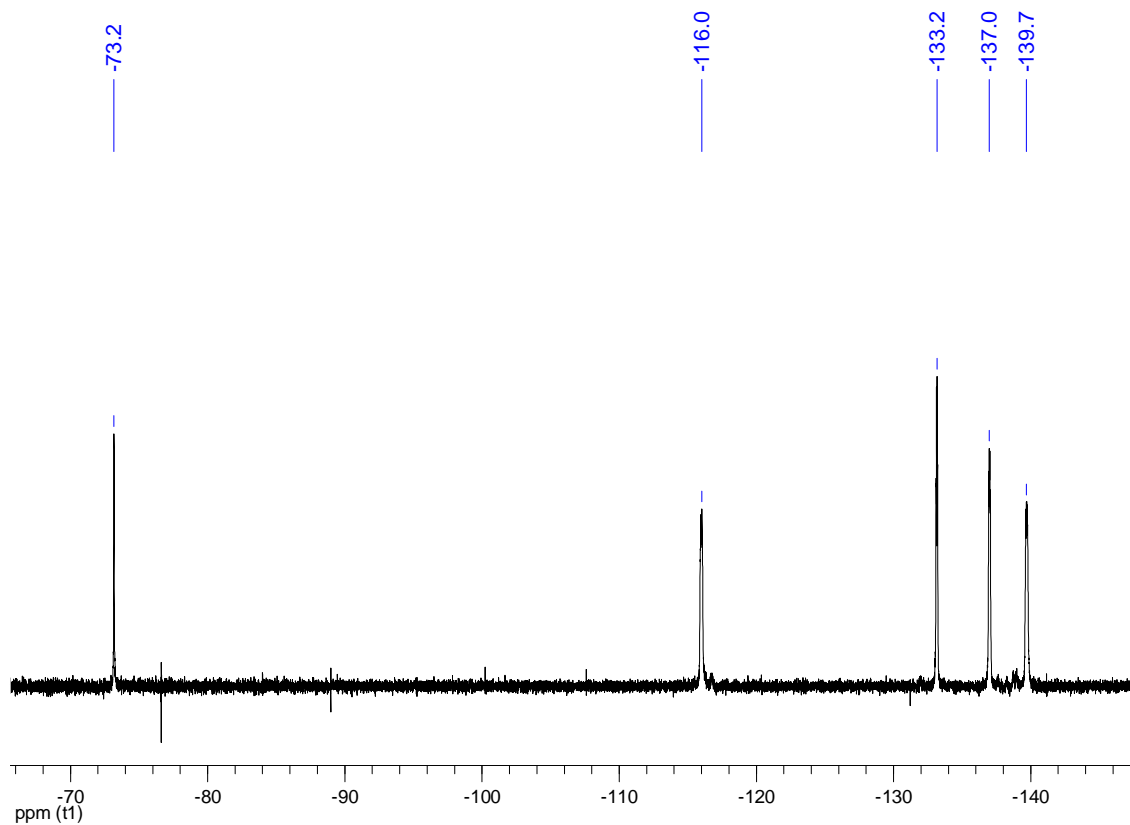
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (+) m/z (%): 1121 $[\text{AuAg}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}]^+$ (5), 1211 $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}]^+$ (50). MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 333 $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^-$ (50).



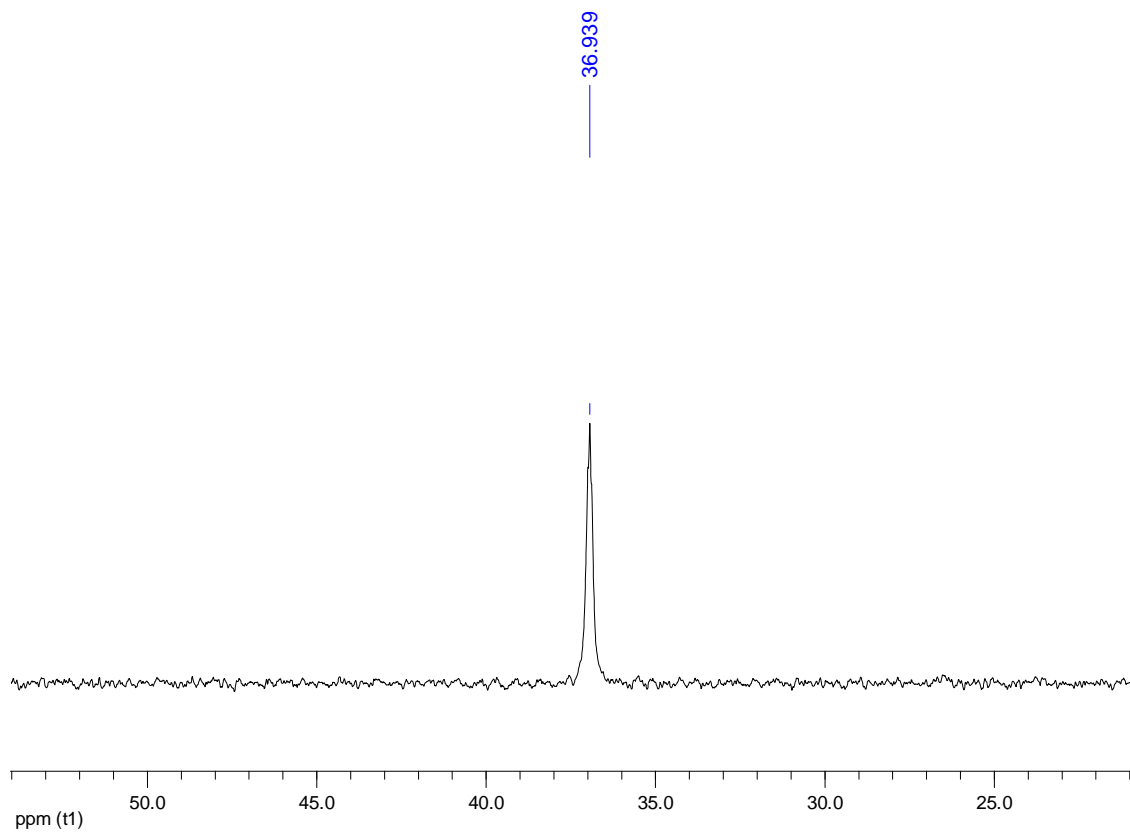
Espectro de IR de 42



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de 42



Espectro de RMN de ¹⁹F en CDCl₃ de **42**



Espectro de RMN de ³¹P {¹H} en CDCl₃ de **42**

[Au₂Ag₂{4-C₆F₄(4-C₆BrF₄)₂(CF₃CO₂)₂{μ-1,2-C₆H₄(PPh₂)₂}]} (43)

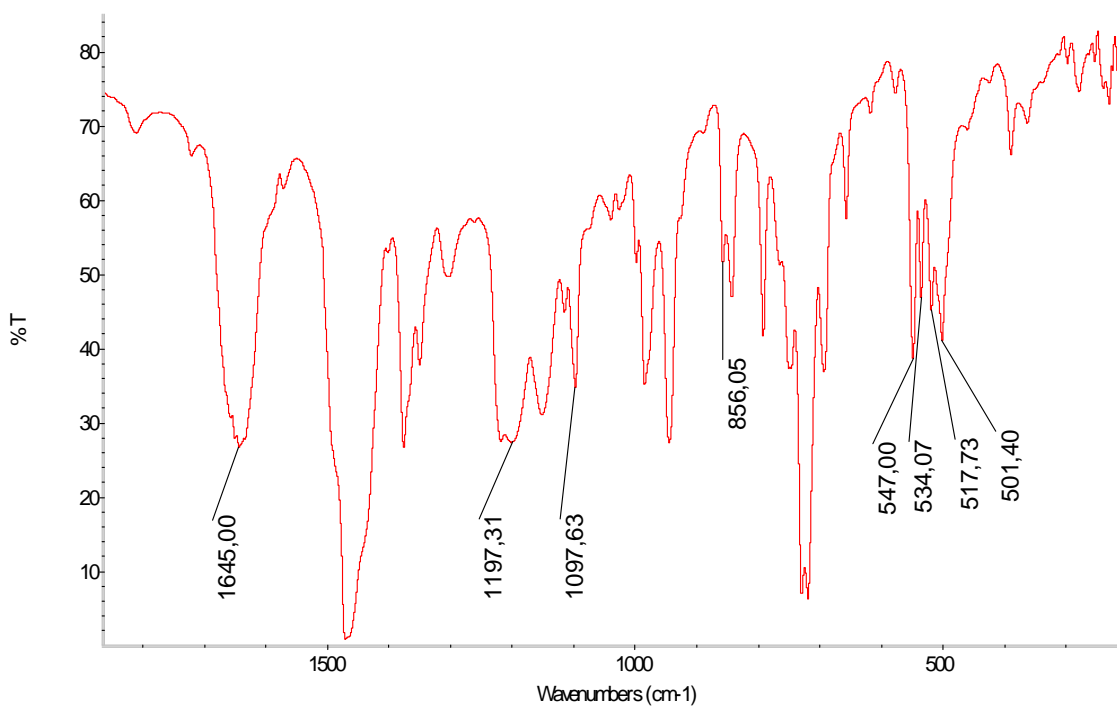
Rendimiento: 65%.

Análisis elemental: Calculados para C₅₃H₂₂Au₂Ag₂Br₂P₂O₄F₂₂ (PM = 1972.146 g/mol):

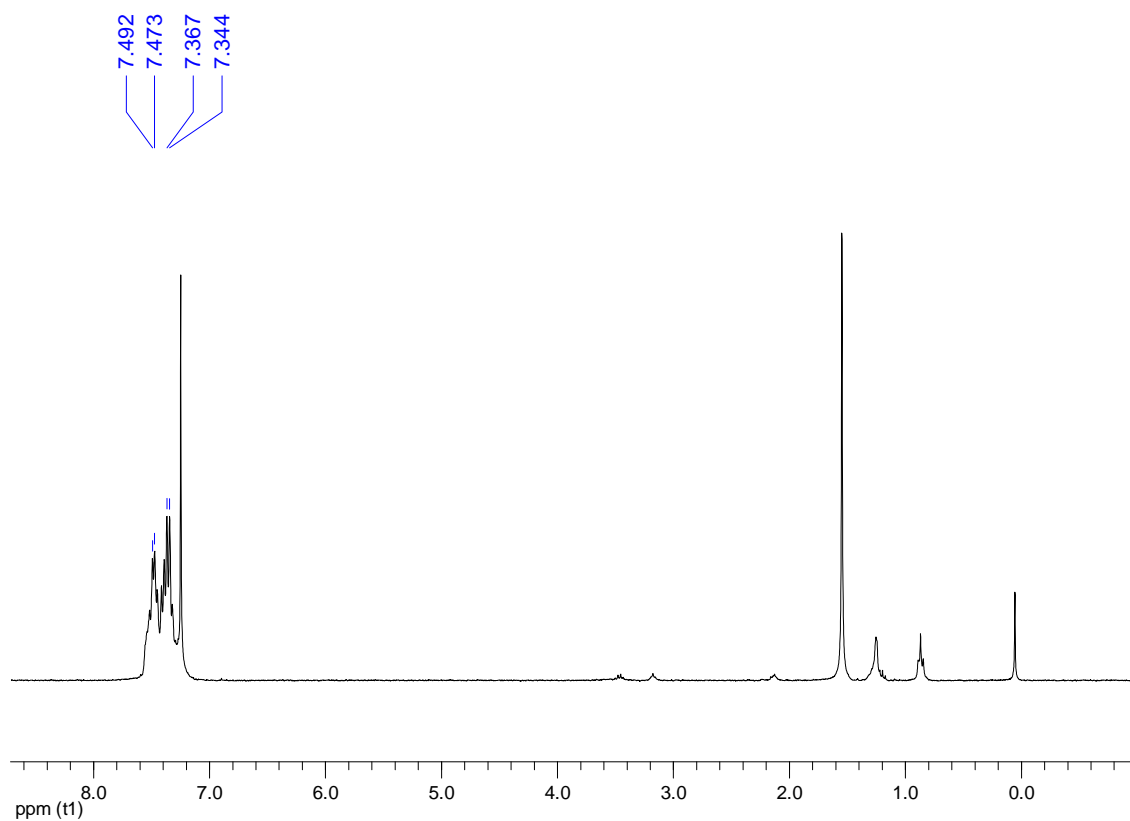
C 32.32%, H 1.12%. Obtenidos: C 32.45%, H 1.18%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT) (-) m/z (%): 333 [Ag(CF₃CO₂)₂]⁻ (100),

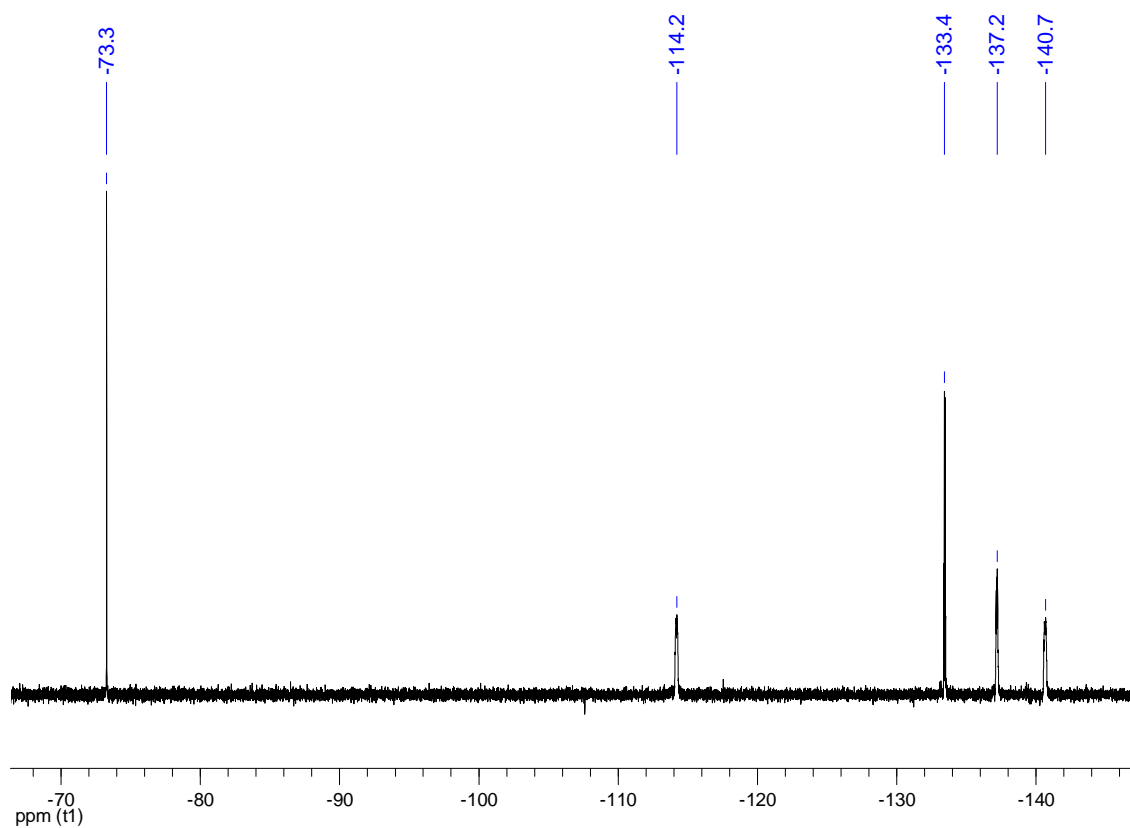
555 [Ag₂(CF₃CO₂)₃]⁻ (25).



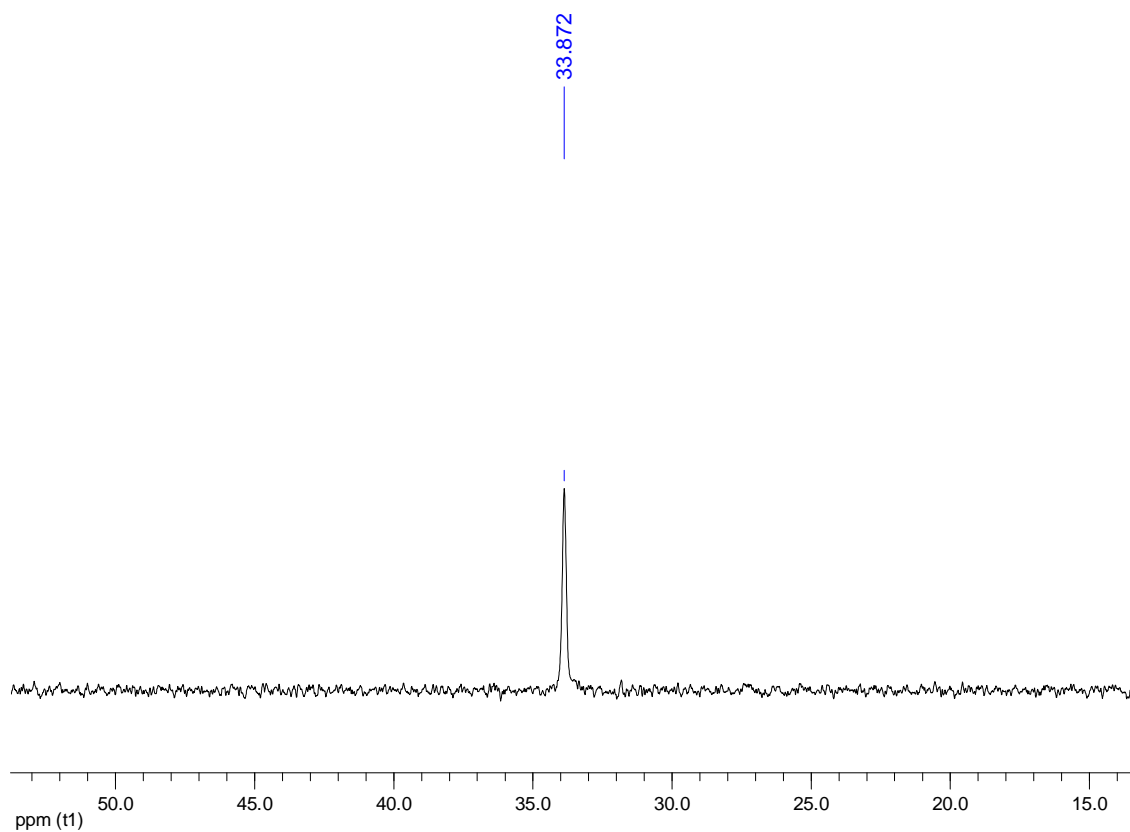
Espectro de IR de 43



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de **43**



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de **43**



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de **43**

4. TABLAS DE DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla D1. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de $2 \cdot \text{NBu}_4\text{ClO}_4 \cdot \text{THF}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{F}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Peso molecular	2429.38
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 16.6596(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.6740(10)^\circ$ $b = 16.7480(5) \text{ \AA}$ $\beta = 84.7830(10)^\circ$ $c = 30.2716(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 61.2300(10)^\circ$
Volumen (Å ³)	7338.9(3)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.199
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.358
F(000)	4592
Tamaño del cristal (mm ³)	0.30 x 0.20 x 0.10
Rango de θ	0.68 - 27.46°
Reflexiones recogidas	114109
Reflexiones independientes	33207 ($R_{\text{int}} = 0.0783$)
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	33207 / 20 / 1718
Goof	1.058
Indices R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0672$, $wR^2 = 0.1863$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.1038$, $wR^2 = 0.2381$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	5.323 y -5.297

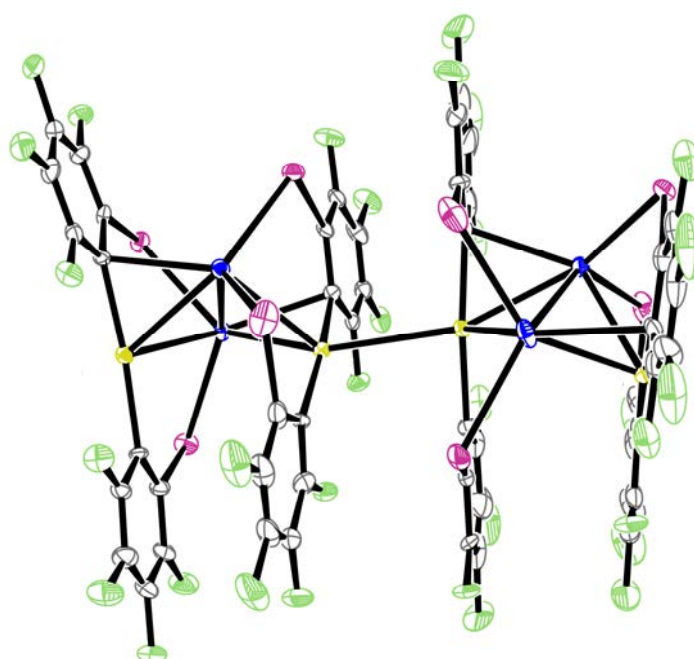


Tabla D2. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de 2·NBu₄ClO₄·THF.

Au(1)-C(1)	2.075(12)	Au(3)-C(31)	2.067(13)
Au(1)-C(7)	2.081(12)	Au(3)-C(25)	2.091(14)
Au(2)-C(19)	2.074(13)	Au(4)-C(37)	2.080(18)
Au(2)-C(13)	2.090(15)	Au(4)-C(43)	2.10(2)
Au(1)-Ag(2)	2.7894(11)	Au(3)-Ag(4)	2.7622(11)
Au(1)-Ag(1)	2.8362(11)	Au(3)-Ag(3)	2.8665(11)
Au(2)-Ag(1)	2.7431(11)	Au(4)-Ag(3)	2.7968(14)
Au(2)-Ag(2)	2.8866(11)	Au(4)-Ag(4)	2.8302(11)
Ag(1)-C(13)	2.520(13)	Ag(3)-C(37)	2.545(14)
Ag(2)-C(1)	2.554(13)	Ag(4)-C(25)	2.519(14)
Ag(1)-I(6)	2.7985(14)	Ag(3)-I(21)	2.794(2)
Ag(1)-I(1)	2.8061(13)	Ag(3)-I(26)	2.7951(16)
Ag(2)-I(16)	2.8125(15)	Ag(4)-I(36)	2.8060(14)
Ag(2)-I(11)	2.8177(14)	Ag(4)-I(31)	2.8106(13)
Ag(1)-Ag(2)	3.0380(14)	Ag(3)-Ag(4)	3.0395(14)
Au(2)-Au(3)	3.0196(7)		
C(1)-Au(1)-C(7)	174.7(5)	C(31)-Au(3)-C(25)	172.0(6)
C(19)-Au(2)-C(13)	169.0(6)	C(37)-Au(4)-C(43)	174.2(8)
Ag(2)-Au(1)-Ag(1)	65.37(3)	Ag(4)-Au(3)-Ag(3)	65.34(3)
Ag(1)-Au(2)-Ag(2)	65.26(3)	Ag(3)-Au(4)-Ag(4)	65.38(3)
I(6)-Ag(1)-I(1)	108.80(4)	I(21)-Ag(3)-I(26)	117.64(5)
I(16)-Ag(2)-I(11)	117.32(5)	I(36)-Ag(4)-I(31)	111.37(4)
Au(2)-Ag(1)-Au(1)	95.14(3)	Au(4)-Ag(3)-Au(3)	90.95(4)
Au(1)-Ag(2)-Au(2)	93.02(3)	Au(3)-Ag(4)-Au(4)	92.43(3)

Tabla D3. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **5**.

Fórmula empírica	$C_{14}H_3AgAuF_8I_2N$
Peso molecular	895.81
Temperatura (K)	293
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnnn
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 7.6950(16) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.938(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16.894(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2071.9(9)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.872
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	11.065
F(000)	1592
Tamaño del cristal (mm ³)	0.10 x 0.04 x 0.03
Rango de θ	3.18 - 26.23°
Reflexiones recogidas	6741
Reflexiones independientes	2080 ($R_{int} = 0.0292$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	2080 / 0 / 122
Goof	1.052
Indíces R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0283$, $wR^2 = 0.0746$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0398$, $wR^2 = 0.0820$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	0.977 y -0.856

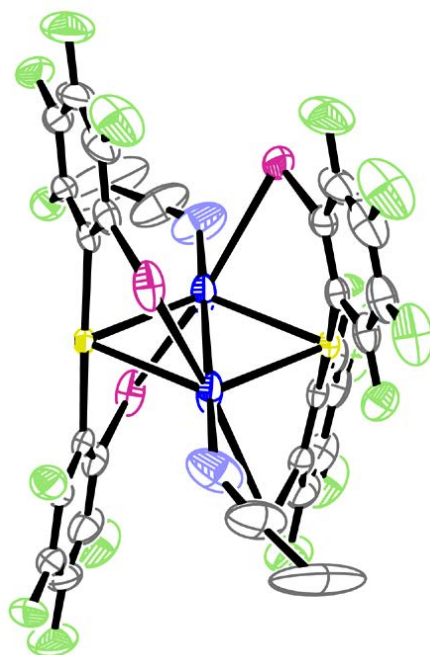


Tabla D4. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **5**.

Au(1)-C(1)	2.071(3)	Ag(2)-I(1)#2	3.2263(10)
Au(1)-Ag(2)	2.7551(7)	Ag(2)-Ag(2)#3	2.9185(17)
Au(1)-Au(1)#4	3.0212(8)		
C(1)-Au(1)-C(1)#2	178.6(2)	Ag(2)-Au(1)-Au(1)#4	148.018(16)
Ag(2)#3-Au(1)-Ag(2)	63.96(3)	Au(1)#3-Ag(2)-Au(1)	116.04(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#2 $x, -y+1/2, -z+3/2$ #3 $-x-1/2, -y+1/2, z$ #4 $-x+1/2, -y+1/2, z$

Tabla D5. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de 7.

Fórmula empírica	$C_{36}H_{24}Ag_2Au_2F_{16}I_4O_4$
Peso molecular	1941.82
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 30.984(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.2879(6) \text{ \AA}$ $\beta = 104.397(5)^\circ$ $c = 21.4868(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	4699.5(6)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.745
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.773
F(000)	3520
Tamaño del cristal (mm ³)	0.10 x 0.05 x 0.05
Rango de θ	5.15 - 25.67°
Reflexiones recogidas	26561
Reflexiones independientes	4331 ($R_{\text{int}} = 0.0582$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	4331 / 86 / 294
GooF	0.979
Indíces R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0678$, $wR^2 = 0.1609$
Indíces R finales (todos los datos)	$R_1 = 0.1409$, $wR^2 = 0.2026$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	5.883 y -2.820

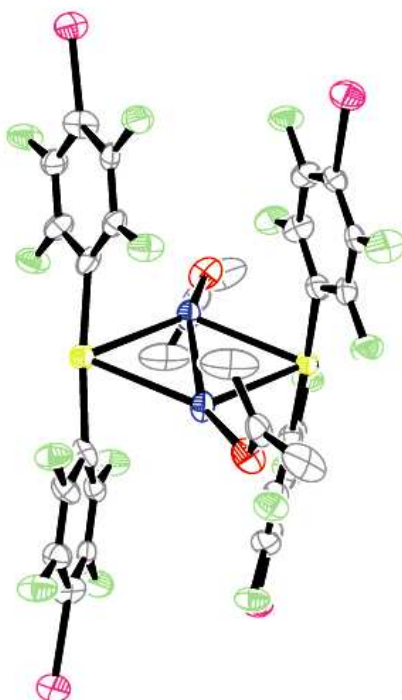


Tabla D6. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de 7.

Au(1)-Au(2)#2	2.7853(14)	Au(1)-C(1)	2.04(2)
Au(1)-Ag	2.6814(16)	Au(2)-C(11)	2.068(19)
Au(2)-Ag	2.7105(16)	Ag-O(1)	2.248(12)
Ag-Ag#1	2.966(3)	Ag-C(1)	2.563(15)
C(1)#1-Au(1)-C(1)	175.3(8)	C(1)-Ag-Au(1)	45.8(4)
Ag-Au(1)-Ag#1	67.16(6)	O(1)-Ag-Au(2)	106.2(4)
Ag-Au(1)-Au(2)#2	146.42(3)	Au(1)-Ag-Au(2)	113.25(5)
C(11)-Au(2)-C(11)#1	177.5(8)	O(1)-Ag-Ag#1	158.8(4)
Ag#1-Au(2)-Ag	66.35(6)	C(1)-Ag-Ag#1	90.2(4)
Ag-Au(2)-Au(1)#3	146.83(3)	Au(1)-Ag-Ag#1	56.42(3)
O(1)-Ag-Au(1)	138.2(4)	Au(2)-Ag-Ag#1	56.83(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,y,-z+1/2 #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z

Tabla D7. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **8a**·THF.

Fórmula empírica	$C_{32}H_{16}Ag_2Au_2F_{16}I_4O_2 \cdot OC_4H_8$
Peso molecular	1897.77
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 46.2308(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.7634(6) \text{ \AA}$ $\beta = 122.483(2)^\circ$ $c = 31.4991(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	18135.4(11)
Z	16
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.780
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	10.125
F(000)	13696
Tamaño del cristal (mm ³)	0.200 x 0.075 x 0.050
Rango de θ	5.10 - 27.46°
Reflexiones recogidas	47823
Reflexiones independientes	20196 ($R_{int} = 0.0851$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	20196 / 212 / 1021
GooF	1.010
Indíces R finales [$ >2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0770$, $wR^2 = 0.1591$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.1641$, $wR^2 = 0.1968$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	3.482 y -2.262

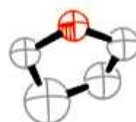
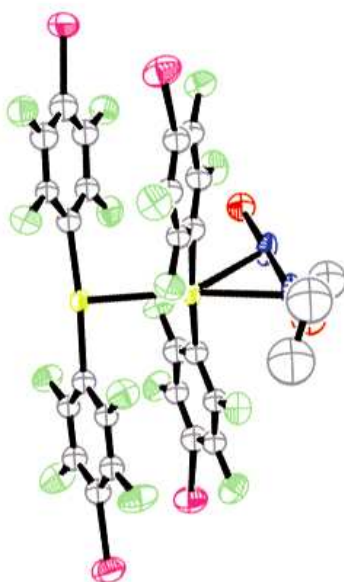


Tabla D8. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **8a**·THF.

Au(1)-C(11)	2.039(16)	Au(5)-Ag(4)	2.7339(14)
Au(1)-C(1)	2.067(16)	Au(5)-Ag(4)#2	2.7339(14)
Au(1)-Ag(2)	2.6884(15)	Au(5)-Au(4)#4	2.8986(12)
Au(1)-Ag(1)	2.7253(14)	Au(6)-C(71)	2.096(16)
Au(1)-Au(2)	2.8738(9)	Au(6)-C(71)#2	2.096(16)
Au(2)-C(21)	2.037(18)	Au(6)-Ag(4)	2.7401(14)
Au(2)-C(31)	2.071(17)	Au(6)-Ag(4)#2	2.7401(14)
Au(2)-Ag(2)#1	2.6607(15)	Ag(1)-O(1)	2.190(11)
Au(2)-Ag(1)#1	2.7504(14)	Ag(1)-Au(2)#5	2.7504(14)
Au(3)-C(41)	2.068(18)	Ag(1)-Ag(2)	2.8123(18)
Au(3)-C(41)#2	2.068(18)	Ag(2)-O(2)	2.218(12)
Au(3)-Ag(3)	2.8314(15)	Ag(2)-Au(2)#5	2.6607(15)
Au(3)-Ag(3)#2	2.8314(14)	Ag(2)-C(11)	2.707(18)
Au(3)-Au(6)	2.8989(12)	Ag(3)-O(3)	2.287(13)
Au(4)-C(51)	2.047(14)	Ag(3)-C(51)	2.489(15)
Au(4)-C(51)#2	2.047(14)	Ag(3)-C(41)	2.495(16)
Au(4)-Ag(3)	2.8178(14)	Ag(4)-O(4)	2.263(18)
Au(4)-Ag(3)#2	2.8178(14)	Ag(4)-C(71)	2.521(16)
Au(4)-Au(5)#3	2.8986(12)	Ag(4)-C(61)	2.526(16)
Au(5)-C(61)#2	2.051(16)	Ag(4)-Ag(4)#2	2.889(2)
Au(5)-C(61)	2.051(16)		
C(11)-Au(1)-C(1)	175.4(7)	C(31)-Au(2)-Ag(2)#1	79.0(5)
C(11)-Au(1)-Ag(2)	68.3(5)	C(21)-Au(2)-Ag(1)#1	84.2(4)
C(1)-Au(1)-Ag(2)	107.3(5)	C(31)-Au(2)-Ag(1)#1	94.2(5)
C(11)-Au(1)-Ag(1)	92.9(5)	Ag(2)#1-Au(2)-Ag(1)#1	62.60(4)
C(1)-Au(1)-Ag(1)	83.6(4)	C(21)-Au(2)-Au(1)	94.0(4)
Ag(2)-Au(1)-Ag(1)	62.59(4)	C(31)-Au(2)-Au(1)	88.6(5)
C(11)-Au(1)-Au(2)	93.1(5)	Ag(2)#1-Au(2)-Au(1)	153.14(4)
C(1)-Au(1)-Au(2)	90.9(4)	Ag(1)#1-Au(2)-Au(1)	142.88(4)
Ag(2)-Au(1)-Au(2)	132.48(4)	C(41)-Au(3)-C(41)#2	177.8(10)
Ag(1)-Au(1)-Au(2)	164.91(4)	C(41)-Au(3)-Ag(3)	58.8(5)
C(21)-Au(2)-C(31)	177.3(7)	C(41)#2-Au(3)-Ag(3)	123.2(5)
C(21)-Au(2)-Ag(2)#1	98.3(5)	C(41)-Au(3)-Ag(3)#2	123.2(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ #2 $-x, y, -z+1/2$ #3 $x, y+1, z$

#4 $x, y-1, z$ #5 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$

Tabla D9. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **8b**.

Fórmula empírica	$C_{32}H_{16}Ag_2Au_2F_{16}I_4O_2$
Peso molecular	1853.72
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10.1196(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 65.682(2)^\circ$ $b = 10.5757(6) \text{ \AA}$ $\beta = 72.493(3)^\circ$ $c = 10.6529(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 84.767(3)^\circ$
Volumen (Å ³)	990.11(9)
Z	1
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	3.109
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	11.585
F(000)	832
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 x 0.20 x 0.15
Rango de θ	2.93 - 30.52°
Reflexiones recogidas	19196
Reflexiones independientes	5999 ($R_{\text{int}} = 0.0350$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	5999 / 84 / 262
Goof	1.120
Indices R finales [$ \gt 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0318$, $wR^2 = 0.0783$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.346$, $wR^2 = 0.798$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.088 y -2.341

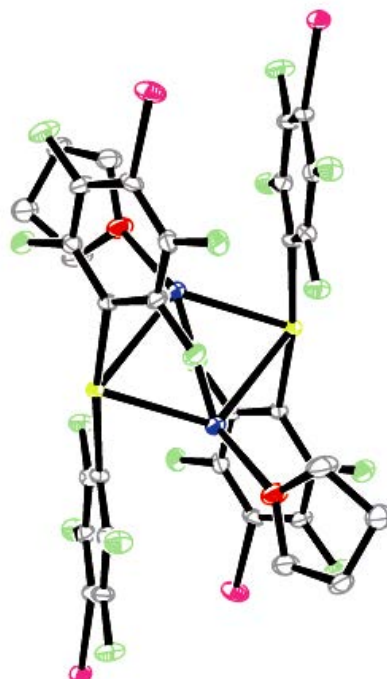


Tabla D10. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **8b**.

Au-C(1)	2.062(5)	Ag-O	2.266(4)
Au-C(11)	2.060(5)	Ag-C(1)#1	2.493(5)
Au-Ag	2.6922(4)	Ag-C(11)	2.621(5)
Au-Ag#1	2.7893(4)	Au-I8#2	3.3420(5)
Ag-Ag#1	2.8799(7)	Au-I3#3	3.4474(5)
C(11)-Au-C(1)	171.32(18)	O-Ag-Au#1	110.83(12)
Ag-Au-Ag#1	63.358(14)	Au-Ag-Au#1	116.642(14)
O-Ag-Au	116.49(12)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y,-z #2 -x+1,-y-1,-z #3 -x,-y,-z

Tabla D11. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **9**.

Fórmula empírica	$C_{28}H_6Ag_2Au_2F_{16}I_4N_2$
Peso molecular	1791.62
Temperatura (K)	293
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 17.4331(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.6926(5) \text{ \AA}$ $\beta = 109.0900(10)^\circ$ $c = 14.7773(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	3820.31(19)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	3.115
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	12.002
F(000)	3184
Tamaño del cristal (mm ³)	0.135 x 0.067 x 0.056
Rango de θ	2.93 - 30.52°
Reflexiones recogidas	48782
Reflexiones independientes	5578 ($R_{int} = 0.0403$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	5578 / 0 / 240
GooF	1.050
Indíces R finales [$ >2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0329$, $wR^2 = 0.0827$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0372$, $wR^2 = 0.0860$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	3.138 y -2.254

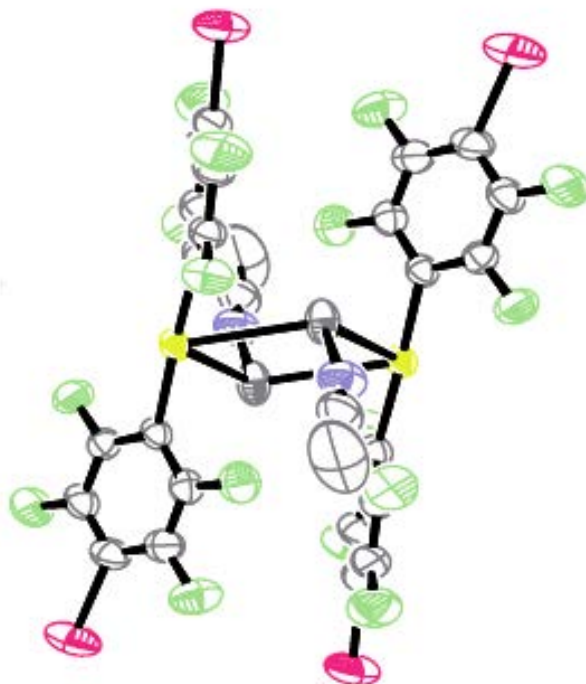


Tabla D12. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **9**.

C(1)-Au(1)	2.063(5)	Ag(2)-N(1)	2.242(6)
C(1)-Ag(2)	2.675(5)	Ag(2)-C(7)#1	2.558(5)
C(7)-Au(1)	2.064(5)	Ag(2)-Au(1)#1	2.7376(5)
C(7)-Ag(2)#1	2.558(5)	Ag(2)-Ag(2)#1	3.1385(9)
Au(1)-Ag(2)#1	2.7376(5)		
Au(1)-Ag(2)	2.7579(5)		
Au(1)-Au(1)#2	2.9481(3)		
Au(1)-C(7)-Ag(2)#1	71.76(15)	N(1)-Ag(2)-Au(1)#1	114.92(17)
C(1)-Au(1)-Ag(2)#1	113.10(14)	C(7)#1-Ag(2)-Au(1)#1	45.71(11)
C(7)-Au(1)-Ag(2)#1	62.53(13)	C(1)-Ag(2)-Au(1)#1	131.38(12)
C(1)-Au(1)-Ag(2)	65.58(14)	N(1)-Ag(2)-Au(1)	99.56(16)
C(7)-Au(1)-Ag(2)	112.35(14)	C(7)#1-Ag(2)-Au(1)	132.76(13)
Ag(2)#1-Au(1)-Ag(2)	69.652(16)	C(1)-Ag(2)-Au(1)	44.60(11)
C(1)-Au(1)-Au(1)#2	98.27(14)	Au(1)#1-Ag(2)-Au(1)	110.348(16)
C(7)-Au(1)-Au(1)#2	85.74(13)	N(1)-Ag(2)-Ag(2)#1	120.89(15)
Ag(2)#1-Au(1)-Au(1)#2	145.240(13)	C(7)#1-Ag(2)-Ag(2)#1	89.29(12)
Ag(2)-Au(1)-Au(1)#2	141.012(10)	C(1)-Ag(2)-Ag(2)#1	87.19(11)
N(1)-Ag(2)-C(7)#1	126.7(2)	Au(1)#1-Ag(2)-Ag(2)#1	55.478(13)
N(1)-Ag(2)-C(1)	110.7(2)	Au(1)-Ag(2)-Ag(2)#1	54.870(13)
C(7)#1-Ag(2)-C(1)	113.79(17)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y+2,-z #2 -x,y,-z+1/2

Tabla D13. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **10**.

Fórmula empírica	$C_{60}H_{72}Ag_2Au_2F_{22}I_4N_2O_4$
Peso molecular	2420.47
Temperatura (K)	173
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 26.1743(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.2424(5) \text{ \AA}$ $\beta = 98.1540(10)^\circ$ $c = 29.4693(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	14692.4(6)
Z	8
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.189
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.288
F(000)	9120
Tamaño del cristal (mm ³)	0.20 x 0.15 x 0.10
Rango de θ	0.70 - 28.17°
Reflexiones recogidas	207181
Reflexiones independientes	35334 ($R_{\text{int}} = 0.1340$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	35334 / 387 / 1721
Goof	1.011
Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0583$, $wR^2 = 0.0726$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.1540$, $wR^2 = 0.0917$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	1.685 y -1.644

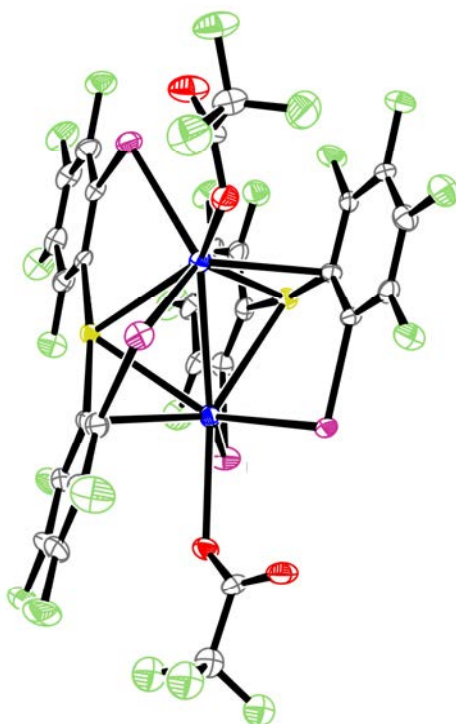


Tabla D14. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **10**.

Au(1)-C(7)	2.049(7)	Au(3)-C(25)	2.046(8)
Au(1)-C(1)	2.077(8)	Au(3)-C(31)	2.074(7)
Au(2)-C(19)	2.068(7)	Au(4)-C(43)	2.056(8)
Au(2)-C(13)	2.070(8)	Au(4)-C(37)	2.091(8)
Au(1)-Ag(1)	2.8282(7)	Au(3)-Ag(4)	2.7738(7)
Au(1)-Ag(2)	2.8874(7)	Au(3)-Ag(3)	2.9478(7)
Au(2)-Ag(2)	2.8070(7)	Au(4)-Ag(3)	2.8250(7)
Au(2)-Ag(1)	2.9269(7)	Au(4)-Ag(4)	2.9178(7)
Ag(1)-O(1)	2.555(6)	Ag(3)-O(5)	2.531(6)
Ag(2)-O(3)	2.524(6)	Ag(3)-I(26)	2.8396(8)
Ag(1)-I(16)	2.8401(8)	Ag(3)-I(21)	2.8465(8)
Ag(1)-I(11)	2.8607(8)	Ag(4)-I(36)	2.7987(9)
Ag(2)-I(1)	2.9011(9)	Ag(4)-I(31)	2.8225(9)
Ag(2)-I(6)	2.8188(9)	Ag(3)-Ag(4)	3.1094(9)
Ag(1)-Ag(2)	3.1491(9)	Ag(3)-C(37)	2.549(8)
Ag(2)-C(19)	2.527(8)	Ag(4)-C(31)	2.520(8)
Ag(1)-C(1)	2.555(8)	Ag(4)-O(7A)	2.645(11)
C(7)-Au(1)-C(1)	171.5(3)	C(25)-Au(3)-C(31)	172.3(3)
C(7)-Au(1)-Ag(1)	123.4(2)	C(25)-Au(3)-Ag(4)	118.5(2)
C(1)-Au(1)-Ag(1)	60.5(2)	C(31)-Au(3)-Ag(4)	60.6(2)
C(7)-Au(1)-Ag(2)	92.9(2)	C(25)-Au(3)-Ag(3)	92.8(2)
C(1)-Au(1)-Ag(2)	95.7(2)	C(31)-Au(3)-Ag(3)	93.5(2)
Ag(1)-Au(1)-Ag(2)	66.857(19)	Ag(4)-Au(3)-Ag(3)	65.755(19)
C(19)-Au(2)-C(13)	172.0(3)	Ag(3)-Au(4)-Ag(4)	65.541(19)
C(19)-Au(2)-Ag(2)	60.2(2)	C(43)-Au(4)-C(37)	173.3(3)
C(13)-Au(2)-Ag(2)	118.4(2)	C(43)-Au(4)-Ag(3)	122.5(2)
C(19)-Au(2)-Ag(1)	93.3(2)	C(37)-Au(4)-Ag(3)	60.3(2)
C(13)-Au(2)-Ag(1)	93.1(2)	C(43)-Au(4)-Ag(4)	92.6(2)
Ag(2)-Au(2)-Ag(1)	66.59(2)	C(37)-Au(4)-Ag(4)	94.1(2)

Tabla D15. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **11**.

Fórmula empírica	$C_{32}H_{36}Ag_2AuF_{14}I_2NO_4$
Peso molecular	1431.12
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Fddd
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 20.2644(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.0073(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 31.8207(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	16125.4(5)
Z	16
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.358
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.225
F(000)	10752
Tamaño del cristal (mm ³)	0.35 x 0.30 x 0.30
Rango de θ	3.45 - 28.14°
Reflexiones recogidas	59056
Reflexiones independientes	4902 ($R_{int} = 0.0654$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	4902 / 0 / 320
GooF	1.140
Indices R finales [$ >2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0301$, $wR^2 = 0.0699$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0372$, $wR^2 = 0.0726$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.238 y -1.010

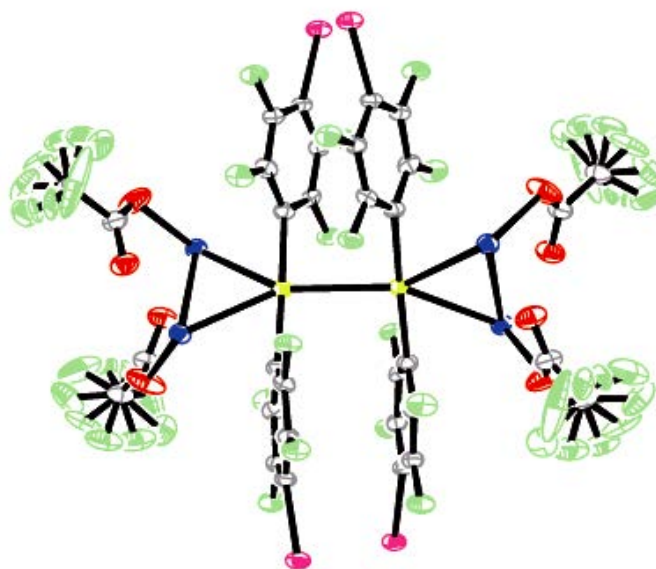


Tabla D16. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **11**.

Au-C(1)	2.068(4)	Ag-O(2)#1	2.323(3)
Au-Ag	2.8068(4)	Ag-C(1)	2.551(4)
Au-Au#2	2.9816(4)	Ag-Ag#1	2.9360(6)
Ag-O(1)	2.266(3)	Ag-I(3)#3	2.9993(4)
C(1)-Au-C(1)#1	178.4(2)	O(2)#1-Ag-C(1)	141.25(12)
Ag#1-Au-Ag	63.068(13)	O(1)-Ag-Au	115.81(11)
O(1)-Ag-O(2)#1	114.52(15)	Ag#1-Ag-I(3)#3	141.821(17)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $x, -y+1/4, -z+1/4$ #2 $-x+5/4, -y+1/4, z$ #3 $-x+3/2, -y+1/2, -z$

Tabla D17. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **16**.

Fórmula empírica	$C_{64}H_{72}Ag_4Au_2Br_4F_{28}N_2O_8$
Peso molecular	2674.29
Temperatura (K)	203
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Fddd
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 20.3052(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.1243(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 31.3997(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	16018.7(6)
Z	8
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.218
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.720
F(000)	10176
Tamaño del cristal (mm ³)	0.50 x 0.45 x 0.25
Rango de θ	5.13 - 26.37°
Reflexiones recogidas	608870
Reflexiones independientes	4071 ($R_{\text{int}} = 0.0480$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	4071 / 12 / 293
Goof	1.003
Indíces R finales [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0209$, $wR^2 = 0.0534$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0252$, $wR^2 = 0.0556$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	0.584 y -0.722

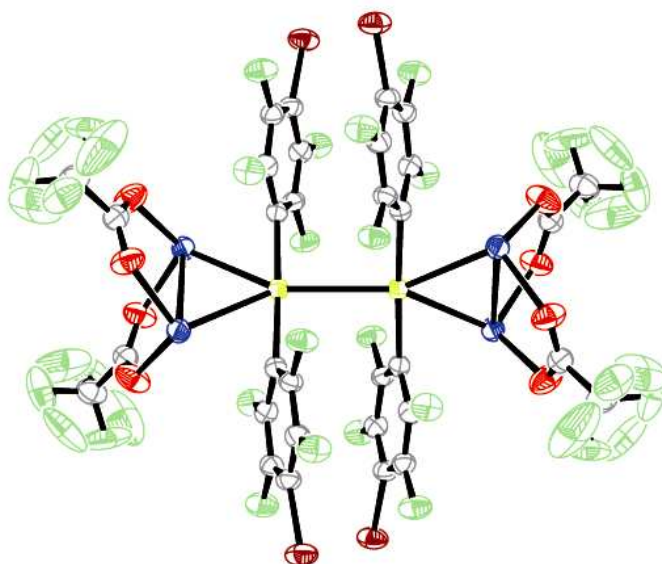


Tabla D18. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **16**.

Au-C(1)	2.066(3)
Au-Ag	2.8022(3)
Au-Au#2	2.9743(3)
Ag-O(1)	2.270(3)
Ag-O(2)#1	2.278(2)
Ag-C(1)	2.541(3)
Ag-Ag#1	2.9121(5)
Ag-Br#3	3.0337(4)
C(1)-Au-C(1)#1	177.74(15)
Ag-Au-Ag#1	62.612(10)
Ag-Au-Au#2	148.694(5)
Ag#1-Au-Au#2	148.694(5)
O(1)-Ag-O(2)#1	113.82(11)
Au-Ag-Ag#1	58.694(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $x, -y+1/4, -z+1/4$ #2 $-x+1/4, -y+1/4, z$ #3 $-x+1/2, -y+1/2, -z$

Tabla D19. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **17**.

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₀ BrF ₄ P
Peso molecular	413.14
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 17.1299(9) Å α = 90° b = 5.5122(2) Å β = 114.130(1)° c = 18.4555(9) Å γ = 90°
Volumen (Å ³)	1590.36(13)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	1.725
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.724
F(000)	816
Tamaño del cristal (mm ³)	0.40 x 0.30 x 0.15
Rango de θ	0.21 - 30.03°
Reflexiones recogidas	26561
Reflexiones independientes	4614 (R _{int} = 0.0062)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	4614 / 33 / 257
Goof	1.057
Indices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0796
Indices finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.0547, wR ² = 0.0867
ρ _e residual máxima (e.Å ⁻³)	0.762 y -0.531

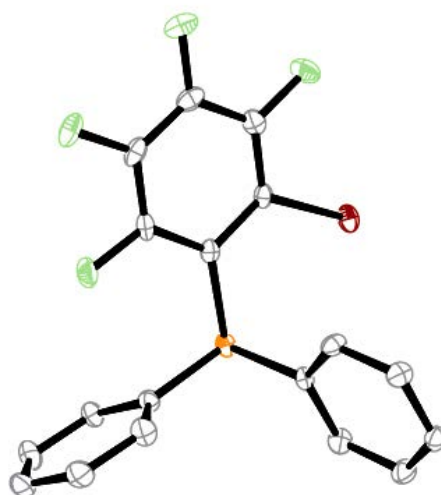


Tabla D20. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **17**.

P-C(21)	1.831(2)	C(3)-F(1)	1.341(3)
P-C(11)	1.833(2)	C(3)-C(4)	1.379(4)
P-C(1)	1.855(2)	C(4)-F(2)	1.339(3)
C(1)-C(6)	1.394(3)	C(4)-C(5)	1.374(4)
C(1)-C(2)	1.411(3)	C(5)-F(3)	1.340(3)
C(2)-C(3)	1.381(3)	C(5)-C(6)	1.384(4)
C(2)-Br	1.890(2)	C(6)-F(4)	1.339(3)
C(21)-P-C(11)	101.61(10)	C(11)-P-C(1)	101.52(10)
C(21)-P-C(1)	104.39(10)		

Tabla D21. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **19**.

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₀ BrF ₉ P
Peso molecular	777.17
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.2291(4) Å α = 97.207(2) ^o b = 10.3340(6)(2) Å β = 100.171(3) ^o c = 10.9749(6) Å γ = 99.729(3) ^o
Volumen (Å ³)	1110.96(10)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.323
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	8.579
F(000)	728
Tamaño del cristal (mm ³)	0.10 x 0.25 x 0.35
Rango de θ	3.17 - 27.49 ^o
Reflexiones recogidas	17510
Reflexiones independientes	5040 (R _{int} = 0.0575)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5040 / 97 / 325
Goof	1.035
Indíces R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0340, wR ² = 0.0843
Indíces finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.0394, wR ² = 0.0869
ρ _e residual máxima (e.Å ⁻³)	1.332 y -2.566

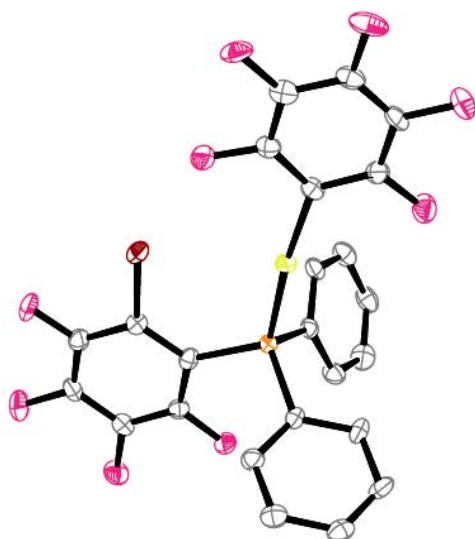


Tabla D22. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **19**.

Au-C(1)	2.046(4)
Au-P	2.2766(12)
C(1)-Au-P	173.69(13)

Tabla D23. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **24**.

Fórmula empírica	$C_{52}H_{20}Ag_2Au_2Br_2F_{24}O_4P_2$
Peso molecular	1996.11
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 14.2861(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.2301(6) \text{ \AA}$ $\beta = 97.263(3)^\circ$ $c = 20.9972(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2746.5(3)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.414
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.669
F(000)	1864
Tamaño del cristal (mm ³)	0.35 x 0.25 x 0.20
Rango de θ	1.63 - 27.44°
Reflexiones recogidas	19739
Reflexiones independientes	6191 ($R_{\text{int}} = 0.0670$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	6191 / 87 / 397
GooF	1.034
Indices R finales [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0445$, $wR^2 = 0.0722$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0860$, $wR^2 = 0.0828$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.615 y -2.064

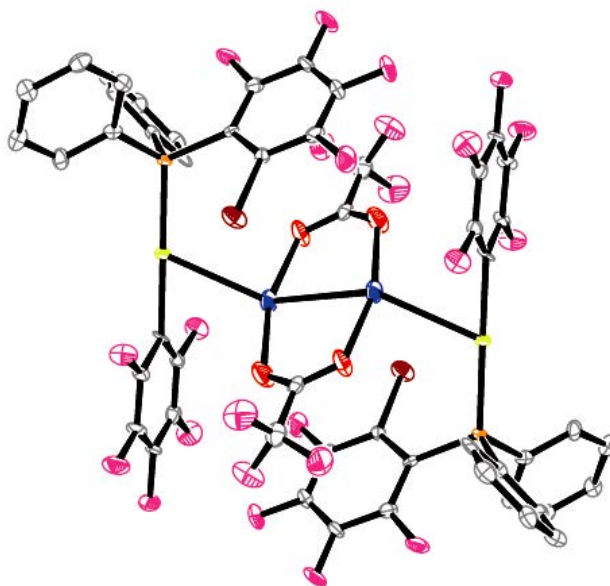


Tabla D24. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **24**.

Au-C(1)	2.064(6)	Ag-O(1)	2.188(5)
Au-P	2.2857(16)	Ag-O(2)	2.198(6)
Au-Ag	2.8275(6)	Ag-Ag#1	2.8630(11)
C(1)-Au-P	177.3(2)	Au-Ag-Ag#1	142.13(3)
O(1)-Ag-O(2)	162.22(18)		

Tabla D25. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **26**.

Fórmula empírica	$C_{30}H_{15}AuBrF_8P$
Peso molecular	835.27
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13.0758(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.3546(8) \text{ \AA}$ $\beta = 117.181(2)^\circ$ $c = 14.1269(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2687.4(2)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.064
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.096
F(000)	1584
Tamaño del cristal (mm ³)	0.20 x 0.15 x 0.05
Rango de θ	3.36 - 28.17°
Reflexiones recogidas	24980
Reflexiones independientes	6323 ($R_{int} = 0.0550$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	6323 / 144 / 370
Goof	1.032
Indíces R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0369$, $wR^2 = 0.0630$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0572$, $wR^2 = 0.0689$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.059 y -1.127

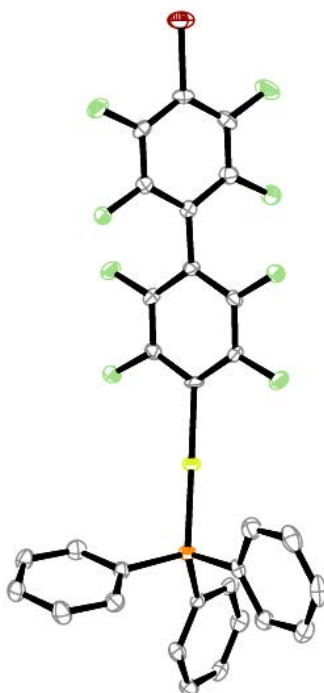


Tabla D26. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **26**.

Au-C(1)	2.056(4)
Au-P	2.2833(11)
C(1)-Au-P	169.08(13)

Tabla D27. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **27**.

Fórmula empírica	$C_{29}H_{14}AuBrF_8NP$
Peso molecular	836.26
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 19.1617(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.0318(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102.059(2)^\circ$ $c = 16.0922(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	5437.5(4)
Z	8
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.043
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.016
F(000)	3168
Tamaño del cristal (mm ³)	0.38 x 0.20 x 0.15
Rango de θ	2.17 - 27.87°
Reflexiones recogidas	13534
Reflexiones independientes	6117 ($R_{\text{int}} = 0.0451$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	6117 / 139 / 370
Goof	1.070
Indíces R finales [$ >2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0555$, $wR^2 = 0.1348$
Indíces finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0660$, $wR^2 = 0.1450$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	4.202 y -4.054

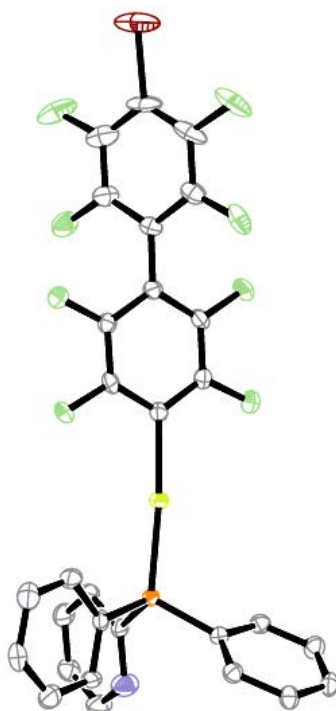


Tabla D28. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **27**.

Au-C(1)	2.063(8)
Au-P	2.2772(19)
C(1)-Au-P	174.41(17)

Tabla D29. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **29**·H₂O.

Fórmula empírica	C ₅₈ H ₂₈ AgAu ₂ Br ₂ ClF ₁₆ N ₂ O ₄ P ₂ ·H ₂ O
Peso molecular	1895.84
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 15.2945(5) Å α = 66.185(2) ^o b = 19.7282(6) Å β = 86.102(2) ^o c = 22.6500(4) Å γ = 85.317(2) ^o
Volumen (Å ³)	6226.9(3)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.022
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.486
F(000)	3584
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 x 0.10 x 0.05
Rango de θ	5.10 - 26.73 ^o
Reflexiones recogidas	99670
Reflexiones independientes	26239 (R _{int} = 0.0780)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	26239 / 308 / 1478
GooF	1.154
Indíces R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0842, wR ² = 0.2060
Indíces finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.1093, wR ² = 0.2189
ρ _e residual máxima (e·Å ⁻³)	4.202 y -4.054

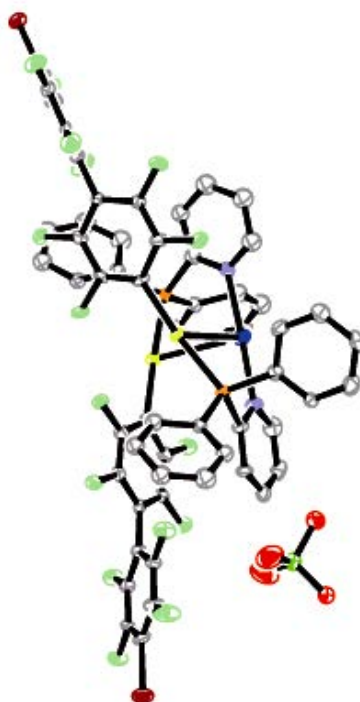


Tabla D30. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **29·H₂O**.

Au(1)-C(1)	2.066(16)	Au(1)-Ag(1)	3.0008(15)
Au(2)-C(21)	2.057(14)	Au(2)-Ag(1)	2.9971(14)
Au(3)-C(101)	2.056(16)	Au(3)-Ag(2)	2.9194(14)
Au(4)-C(121)	2.047(16)	Au(4)-Ag(2)	2.9731(14)
Au(1)-P(1)	2.281(4)	Ag(1)-O(1)	2.583(15)
Au(2)-P(2)	2.305(4)	Ag(1)-N(2)	2.197(14)
Au(3)-P(3)	2.295(4)	Ag(1)-N(1)	2.207(14)
Au(4)-P(4)	2.279(4)	Ag(2)-N(3)	2.221(14)
Au(1)-Au(2)	3.3215(9)	Ag(2)-N(4)	2.241(13)
C(1)-Au(1)-P(1)	171.6(4)	O(1)-Ag(1)-Au(2)	129.7(4)
C(21)-Au(2)-P(2)	169.0(4)	N(2)-Ag(1)-Au(1)	89.0(4)
C(101)-Au(3)-P(3)	168.0(5)	N(1)-Ag(1)-Au(1)	89.4(4)
C(121)-Au(4)-P(4)	171.3(5)	O(1)-Ag(1)-Au(1)	162.8(3)
Ag(1)-Au(1)-Au(2)	56.32(3)	Au(2)-Ag(1)-Au(1)	67.25(3)
Ag(1)-Au(2)-Au(1)	56.43(3)	N(3)-Ag(2)-N(4)	177.4(5)
N(2)-Ag(1)-N(1)	177.5(5)	N(3)-Ag(2)-Au(3)	89.8(4)
N(2)-Ag(1)-O(1)	93.0(5)	N(4)-Ag(2)-Au(3)	92.4(4)
N(1)-Ag(1)-O(1)	89.1(5)	N(3)-Ag(2)-Au(4)	93.4(4)
N(2)-Ag(1)-Au(2)	91.1(4)	N(4)-Ag(2)-Au(4)	88.5(4)
N(1)-Ag(1)-Au(2)	86.5(3)	Au(3)-Ag(2)-Au(4)	70.09(3)

Tabla D31. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **30**.

Fórmula empírica	$C_{52}H_{30}Ag_7AuF_{24}O_{16}P_2$
Peso molecular	2380.76
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 15.3570(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.922(3) \text{ \AA}$ $\beta = 110.281(7)^\circ$ $c = 20.417(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	6447.4(12)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.453
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.530
F(000)	4496
Tamaño del cristal (mm ³)	0.12 x 0.10 x 0.05
Rango de θ	3.15 - 28.20°
Reflexiones recogidas	19661
Reflexiones independientes	7377 ($R_{\text{int}} = 0.0758$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	7377 / 120 / 462
Goof	1.044
Índices R finales [$ \gt 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0601$, $wR^2 = 0.0947$
Índices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.1113$, $wR^2 = 0.1093$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	1.351 y -0.979

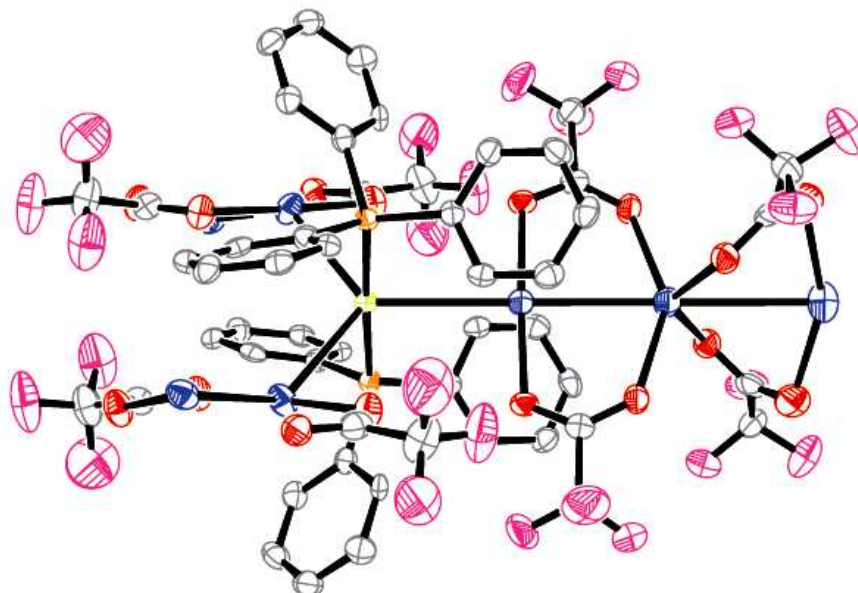


Tabla D32. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **30**.

Au-P	2.316(2)	Ag(5)-O(8)	2.295(6)
Ag(1)-O(1)	2.148(5)	Ag(5)-O(2)#3	2.500(5)
Ag(1)-O(3)	2.134(6)	Au-Ag(1)	2.9789(7)
Ag(2)-O(2)	2.429(6)	Au-Ag(3)	3.1268(11)
Ag(2)-O(4)	2.290(6)	Ag(1)-Ag(2)	2.9339(10)
Ag(2)-O(7)#2	2.384(5)	Ag(3)-Ag(4)	2.9584(14)
Ag(3)-O(5)	2.136(5)	Ag(4)-Ag(5)	3.1462(15)
Ag(4)-O(6)	2.347(5)	Ag(2)-C(5)#1	2.524(7)
Ag(4)-O(7)	2.371(6)	Ag(2)-C(4)#1	2.683(8)
P-Au-P#1	177.89(10)	O(5)-Ag(3)-O(5)#1	177.2(3)
Ag(1)#1-Au-Ag(1)	114.44(3)	O(6)-Ag(4)-O(6)#1	145.2(3)
Ag(1)-Au-Ag(3)	122.781(15)	O(6)-Ag(4)-O(7)#1	90.3(2)
Ag(2)-Ag(1)-Au	135.74(3)	O(6)-Ag(4)-O(7)	103.9(2)
Ag(4)-Ag(3)-Au	180.0	O(7)#1-Ag(4)-O(7)	131.3(3)
Ag(3)-Ag(4)-Ag(5)	180.0	O(8)-Ag(5)-O(8)#1	154.6(3)
O(3)-Ag(1)-O(1)	176.6(2)	O(8)-Ag(5)-O(2)#3	106.35(19)
O(4)-Ag(2)-O(2)	140.8(2)	O(8)-Ag(5)-O(2)#4	79.07(19)
O(4)-Ag(2)-O(7)#2	99.3(2)	O(2)#3-Ag(5)-O(2)#4	155.9(3)
O(7)#2-Ag(2)-O(2)	78.26(19)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,y,-z+1/2 #2 x+1/2,y-1/2,z #3 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #4 x-1/2,y+1/2,z

Tabla D33. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **31**.

Fórmula empírica	$C_{21}H_{14}Ag_2F_6NO_4P$
Peso molecular	705.04
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10.4169(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.3647(10) \text{ \AA}$ $\beta = 96.910(3)^\circ$ $c = 19.491(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2290.6(4)
Z	4
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.044
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.858
F(000)	1368
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 x 0.15 x 0.12
Rango de θ	2.08 - 27.86°
Reflexiones recogidas	11766
Reflexiones independientes	5209 ($R_{int} = 0.0461$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	5209 / 90 / 316
Goof	1.109
Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0672$, $wR^2 = 0.1895$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.1198$, $wR^2 = 0.2547$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.7791 y -2.222

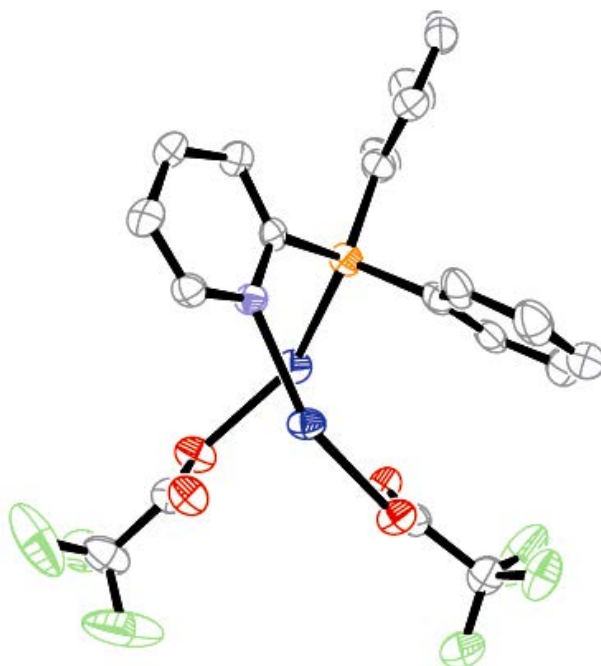


Tabla D34. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **31**.

Ag(1)-P	2.384(3)	Ag(1)-O(4)	2.554(7)
Ag(2)-N	2.245(8)	Ag(2)-O(3)	2.223(7)
Ag(1)-Ag(2)	3.0844(10)	Ag(2)-O(2)	2.488(7)
Ag(1)-O(1)	2.259(7)	Ag(2)-O(2)#2	2.555(7)
Ag(1)-O(4)#1	2.375(7)		
O(1)-Ag(1)-O(4)#1	88.6(2)	O(3)-Ag(2)-N	160.0(3)
O(1)-Ag(1)-P	145.19(19)	O(3)-Ag(2)-O(2)	94.3(3)
O(4)#1-Ag(1)-P	122.73(18)	N-Ag(2)-O(2)	101.3(3)
O(1)-Ag(1)-O(4)	85.6(2)	O(3)-Ag(2)-O(2)#2	100.1(2)
O(4)#1-Ag(1)-O(4)	83.5(2)	N-Ag(2)-O(2)#2	92.4(2)
P-Ag(1)-O(4)	110.72(16)	O(2)-Ag(2)-O(2)#2	90.4(2)
O(1)-Ag(1)-Ag(2)	86.25(17)	O(3)-Ag(2)-Ag(1)	89.55(16)
O(4)#1-Ag(1)-Ag(2)	154.73(17)	N-Ag(2)-Ag(1)	83.04(18)
P-Ag(1)-Ag(2)	71.36(6)	O(2)-Ag(2)-Ag(1)	73.40(16)
O(4)-Ag(1)-Ag(2)	71.49(15)	O(2)#2-Ag(2)-Ag(1)	161.84(16)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z

Tabla D35. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **33**·THF.

Fórmula empírica	$C_{50}H_{24}Au_2Br_2F_{16}P_2 \cdot OC_4H_8$
Peso molecular	1616.49
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 17.0354(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.1071(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.291(2)^\circ$ $c = 17.8016(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2750.03(17)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	1.952
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.932
F(000)	1532
Tamaño del cristal (mm ³)	0.35 x 0.20 x 0.10
Rango de θ	3.17 - 28.20°
Reflexiones recogidas	21842
Reflexiones independientes	6429 ($R_{int} = 0.0411$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	6429 / 95 / 365
Goof	1.097
Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0444$, $wR^2 = 0.1068$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0601$, $wR^2 = 0.1145$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	1.744 y -1.740

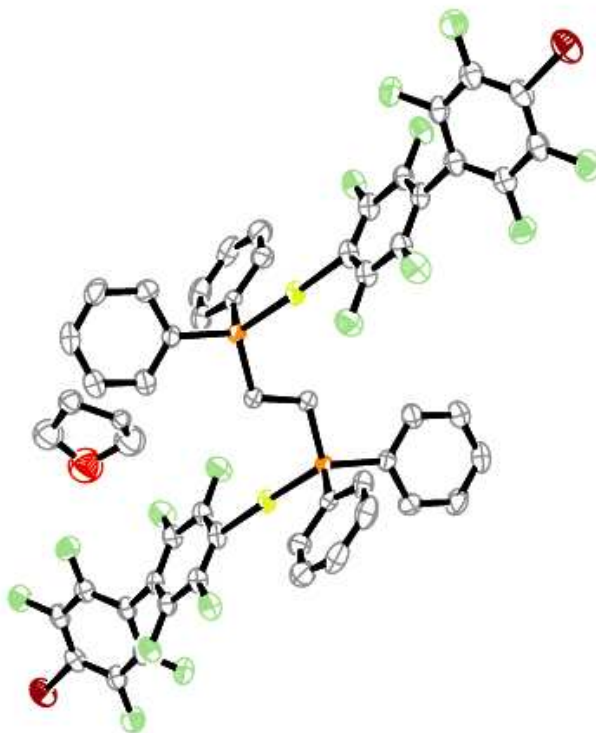


Tabla D36. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **33**·THF.

Au-C(1)	2.066(6)	Au-P	2.2752(16)
C(1)-Au-P	178.0(2)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Tabla D37. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **35**.

Fórmula empírica	$C_{54}H_{24}Au_2Br_2F_{16}P_2$
Peso molecular	1592.43
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 15.3232(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.5150(5) \text{ \AA}$ $\beta = 99.9010(10)^\circ$ $c = 37.5226(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	9920.5(4)
Z	8
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.132
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.683
F(000)	6000
Tamaño del cristal (mm ³)	0.30 x 0.28 x 0.20
Rango de θ	5.10 - 28.28°
Reflexiones recogidas	124465
Reflexiones independientes	23182 ($R_{\text{int}} = 0.0701$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	23182 / 332 / 1369
Goof	1.197
Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0637$, $wR^2 = 0.1177$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0937$, $wR^2 = 0.1259$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	4.599 y -2.779

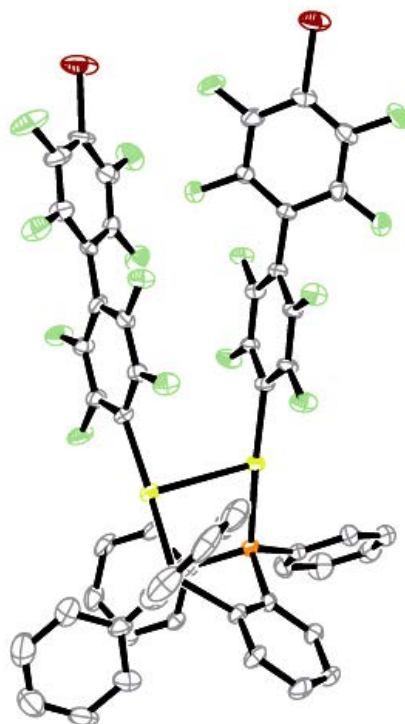


Tabla D38. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **35**.

Au(1)-C(1)	2.058(9)	Au(3)-C(101)	2.063(9)
Au(2)-C(21)	2.045(10)	Au(4)-C(121)	2.053(10)
Au(1)-P(1)	2.277(3)	Au(3)-P(3)	2.272(2)
Au(2)-P(2)	2.295(3)	Au(4)-P(4)	2.278(3)
Au(1)-Au(2)	2.9367(5)	Au(3)-Au(4)	2.9521(5)
C(1)-Au(1)-P(1)	173.8(3)	C(101)-Au(3)-P(3)	173.5(3)
C(21)-Au(2)-P(2)	169.8(3)	C(121)-Au(4)-P(4)	169.3(3)

Tabla D39. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de $40 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{hexano}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{53}\text{H}_{22}\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{Br}_2\text{F}_{22}\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$
Peso molecular	2031.22
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13.0125(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.369(2)^\circ$ $b = 14.8392(5) \text{ \AA}$ $\beta = 110.783(2)^\circ$ $c = 17.5999(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.023(2)^\circ$
Volumen (Å ³)	3172.9(2)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.126
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.637
F(000)	1910
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 x 0.25 x 0.20
Rango de θ	1.81 - 28.11°
Reflexiones recogidas	47997
Reflexiones independientes	14985 ($R_{\text{int}} = 0.0627$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	14985 / 33 / 798
GooF	1.043
Indices R finales [$ \gt 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0576$, $wR^2 = 0.1416$
Indices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0822$, $wR^2 = 0.1558$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	4.815 y -1.604

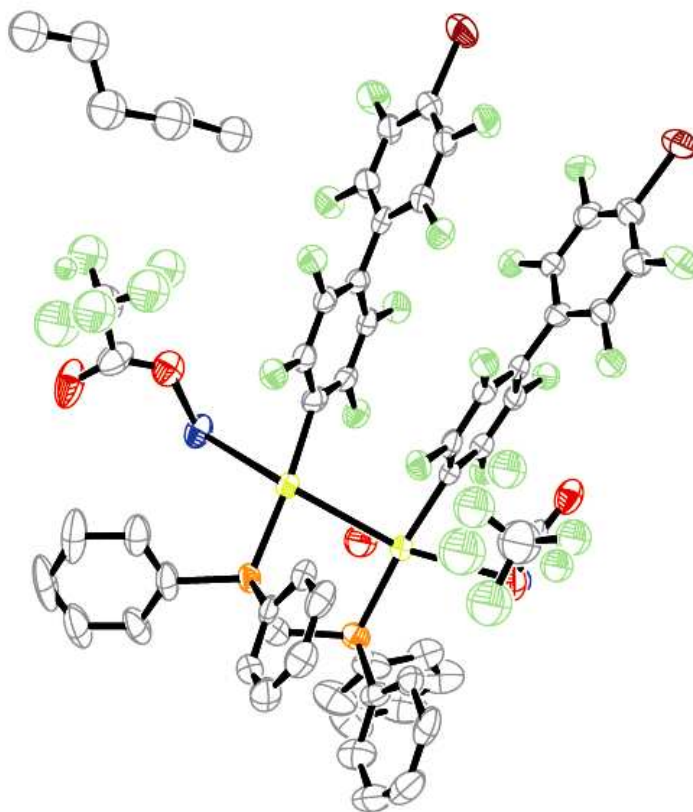


Tabla D40. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **40·H₂O·0.5hexano**.

Au(1)-C(1)	2.052(8)	Ag(1)-O(1)	2.184(8)
Au(2)-C(21)	2.047(9)	Ag(1)-O(2)#1	2.181(7)
Au(1)-P(1)	2.287(2)	Ag(2)-O(3)	2.204(8)
Au(2)-P(2)	2.275(2)	Ag(2)-O(4)#2	2.233(9)
Au(1)-Au(2)	2.9830(5)	Ag(2)-C(75)#2	2.666(12)
Au(1)-Ag(1)	2.8377(7)	Ag(1)-Ag(1)#1	2.8214(14)
Au(2)-Ag(2)	2.7984(8)	Ag(2)-Ag(2)#2	2.8860(16)
C(1)-Au(1)-P(1)	174.8(2)	O(2)#1-Ag(1)-O(1)	157.7(2)
C(21)-Au(2)-P(2)	173.9(3)	O(3)-Ag(2)-O(4)#2	160.3(3)
Ag(1)-Au(1)-Au(2)	149.85(2)	Ag(1)#1-Ag(1)-Au(1)	123.30(4)
Ag(2)-Au(2)-Au(1)	139.90(2)	Au(2)-Ag(2)-Ag(2)#2	122.49(4)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x+2,-y+1,-z+1

Tabla D41. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **41**·hexano.

Fórmula empírica	$C_{54}H_{24}Ag_2Au_2Br_2F_{22}O_4P_2 \cdot C_6H_{14}$
Peso molecular	2072.34
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13.7707(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.9900(10)^\circ$ $b = 14.6752(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.1150(10)^\circ$ $c = 16.9340(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 114.1240(10)^\circ$
Volumen (Å ³)	3096.02(13)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.223
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.803
F(000)	1960
Tamaño del cristal (mm ³)	0.5 x 0.3 x 0.2
Rango de θ	1.21 - 28.22°
Reflexiones recogidas	41949
Reflexiones independientes	14697 ($R_{int} = 0.0524$)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	14697 / 193 / 849
Goof	1.061
Índices R finales [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0342$, $wR^2 = 0.0866$
Índices finales R (todos los datos)	$R_1 = 0.0416$, $wR^2 = 0.0913$
ρ_e residual máxima (e.Å ⁻³)	2.504 y -2.743

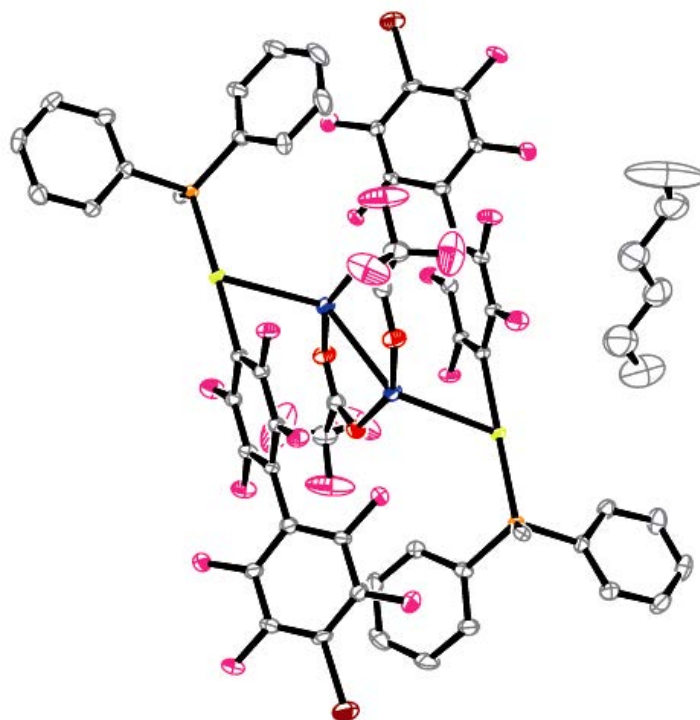


Tabla D42. Distancias [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] seleccionados de **41**·hexano.

Au(1)-C(1)	2.052(5)	Ag(1)-Ag(2)	2.8671(5)
Au(2)-C(21)	2.056(5)	Ag(1)-O(1)	2.189(4)
Au(1)-P(1)	2.2840(12)	Ag(1)-O(3)	2.188(4)
Au(2)-P(2)	2.2862(12)	Ag(2)-O(2)	2.192(4)
Au(1)-Ag(1)	2.8888(4)	Ag(2)-O(4)	2.197(4)
Au(2)-Ag(2)	2.8855(4)	Ag(2)-C(21)	2.704(5)
C(1)-Au(1)-P(1)	175.85(15)	Ag(2)-Ag(1)-Au(1)	125.788(16)
C(21)-Au(2)-P(2)	177.58(14)	O(2)-Ag(2)-O(4)	155.04(14)
O(3)-Ag(1)-O(1)	157.30(15)	Ag(1)-Ag(2)-Au(2)	133.499(16)

Tabla D43. Datos cristalográficos y de la resolución estructural de **43·0.5CH₂Cl₂**.

Fórmula empírica	C ₅₈ H ₂₄ Ag ₂ Au ₂ Br ₂ F ₂₂ O ₄ P ₂ ·0.5CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	2076.67
Temperatura (K)	120
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 12.1335(3) Å α = 102.664(1) ^o b = 15.0322(6) Å β = 91.933(2) ^o c = 18.1077(7) Å γ = 107.338(2) ^o
Volumen (Å ³)	3058.51(19)
Z	2
Densidad (calculada) (Mg/m ³)	2.255
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.929
F(000)	1950
Tamaño del cristal (mm ³)	0.35 x 0.30 x 0.15
Rango de θ	1.16 - 28.14 ^o
Reflexiones recogidas	49615
Reflexiones independientes	14674 (R _{int} = 0.0549)
Método de refin	Mínimos cuadrados de la matriz total de F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	14674 / 190 / 856
Goof	1.125
Indíces R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0675, wR ² = 0.1952
Indíces finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.0977, wR ² = 0.2387
ρ _e residual máxima (e·Å ⁻³)	3.430 y -5.739

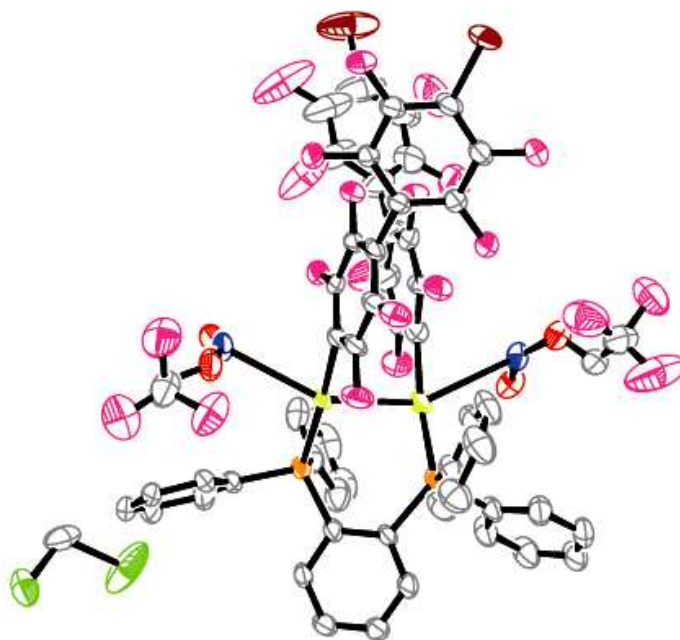











Tabla D44. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados de **43·0.5CH₂Cl₂**.

Au(1)-C(1)	2.079(13)	Ag(1)-Ag(1)#1	2.8605(16)
Au(2)-C(21)	2.044(9)	Ag(2)-Ag(2)#2	2.9293(19)
Au(1)-P(1)	2.268(3)	Ag(1)-O(2)	2.202(9)
Au(2)-P(2)	2.285(2)	Ag(1)-O(1)	2.207(10)
Au(1)-Ag(2)	2.9106(10)	Ag(2)-O(3)	2.213(12)
Au(2)-Ag(1)	2.8532(9)	Ag(2)-O(4)	2.226(12)
Au(1)-Au(2)	2.9884(5)	Ag(2)-C(1)	2.698(12)
C(1)-Au(1)-P(1)	173.0(3)	O(2)-Ag(1)-O(1)	163.6(3)
C(21)-Au(2)-P(2)	175.6(3)	O(3)-Ag(2)-O(4)	157.0(4)
Ag(2)-Au(1)-Au(2)	149.66(3)	Au(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	133.47(5)
Ag(1)-Au(2)-Au(1)	145.08(3)	Au(1)-Ag(2)-Ag(2)#2	114.05(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y,-z

CÓDIGO DE COLORES

	Au
	Ag
	C, H
	Br
	Cl
	F
	N
	O
	P

5. DETALLES COMPUTACIONALES

Los cálculos mostrados en el capítulo 1 se han llevado a cabo empleando el paquete de programas TURBOMOLE,⁷ mientras que para los descritos en el capítulo 4 se ha utilizado Gaussian09.⁸ Las geometrías de los modelos moleculares se han obtenido a partir de las estructuras cristalinas determinadas mediante difracción de Rayos X.

Para los cálculos realizados con TURBOMOLE se han empleado los conjuntos de base split-valence (SVP) de Karlsruhe para C, F, N y H,⁹⁻¹⁰ mientras que los metales se han descrito empleando los potenciales de núcleo efectivo 19-VE de Stuttgart¹¹ y sus correspondientes conjuntos de base.

Por su parte, para los cálculos realizados con Gaussian09, se han empleado los potenciales de núcleo efectivo 19-VE de Stuttgart para los metales, y sus correspondientes conjuntos de base aumentados con 2 funciones de polarización f.¹² Los átomos restantes se trataron también con los potenciales de núcleo efectivo de Stuttgart¹³ incluyendo sólo los orbitales de valencia para cada átomo aumentados con una función de polarización d.¹⁴

Las energías de excitación se han obtenido empleando el nivel de cálculo DFT con el funcional B3-LYP¹⁵⁻¹⁷ mediante la aproximación perturbacional dependiente del tiempo TDDFT.¹⁸⁻²²

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Throckmorton, W. H.; Hutton, G. H. *Anal. Chem.* **1952**, 2003.
- [2] Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [3] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [4] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 85.
- [5] Fernández, E. J.; Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Montiel, M.; Olmos, M. E. *Organometallics* **2008**, 27, 2971.
- [6] Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *J. Soc., Chem. Commun* **1976**, 353.
- [7] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kömel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [8] Gaussian 09, Revision **A.1**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

- [9] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [10] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [11] Andrae, D.; Häusserman, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [12] Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.
- [13] Bergner, A.; Dolg, M.; Külchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [14] Huzinaga, S. In *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, **1984**, p. 16.
- [15] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 215.
- [16] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [17] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *B 37*, 785.
- [18] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- [19] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.
- [20] Bauernschmitt, R.; Häser, M.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573.
- [21] Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Advan. Quantum. Chem.* **1990**, *21*, 255.
- [22] Casida, M. E. In *Recent advances in density functional methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific, **1995**; Vol. 1.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Las reacciones entre $[\text{AuR}_2]^+$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$, $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$, $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$) y AgOCIO_3 conducen a derivados de tipo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]$ en los que los átomos de yodo o bromo presentes en los arilos estabilizan las posiciones vacantes de los centros de plata(I) a través de interacciones $\text{Ag}\cdots\text{I}$ ó $\text{Ag}\cdots\text{Br}$, mientras que los átomos de fósforo del arilo $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ también producen estabilización a través de enlaces Ag-P . De este modo, por primera vez en este tipo de compuestos, no se requieren ligandos externos dadores para completar la esfera de coordinación de los centros de plata. Además, la posición relativa que presenta el átomo de yodo o bromo en el arilo respecto al centro de oro(I) ejerce un papel fundamental en la estructura y propiedades de los compuestos. Así, cuando el sustituyente está en posición *orto* respecto al centro de oro(I), la estabilización de los átomos de plata a través de interacciones $\text{Ag}\cdots\text{I}$ ó $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ es de carácter intramolecular, si bien en el caso de hallarse en posición *para*, estas interacciones son de tipo intermolecular.
2. El estudio de RMN y de las propiedades fotofísicas de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]$ ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ y $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$) revela que las interacciones intermetálicas $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ se mantienen en disolución, mientras que se rompen en el caso de los derivados de yodo.

3. La determinación de las estructuras cristalinas de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}$ (**7**), THF (**8**), MeCN (**9**)) revela distancias $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ inferiores a las encontradas en derivados de C_6F_5 , lo que pone de manifiesto la mayor fortaleza de dichas interacciones en los derivados de tetrafluoroyodofenilo que en los de pentafluorofenilo.
4. El estudio de luminiscencia del isómero cinéticamente más estable del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{THF})_2]_n$, que tiene estructura monómera, revela que al disolverlo y aumentar su concentración, se transforma gradualmente en el isómero termodinámicamente más estable, que es un polímero. Esta transformación implica el cambio de interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{I}$ por el establecimiento de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$.
5. El empleo de la sal ácida AgCF_3CO_2 permite sintetizar derivados de mayor nuclearidad en los que, generalmente, la unidad dímica $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ se conserva. No obstante, en el caso del compuesto $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**), los átomos de yodo en posición *orto* respecto a oro(I) provocan que los aniones CF_3CO_2^- actúen como ligandos monodentados en lugar de como ligandos bidentados puente. Además, en su reactividad frente a AgCF_3CO_2 , los precursores AuR_2 con sustituyentes en *orto* ($\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $o\text{-C}_6\text{BrF}_4$) dan lugar a especies de proporción molar $\text{Au}:\text{Ag}$ 1:1, $\text{NBu}_4[\text{AuAgR}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$, mientras que los precursores con sustituyentes en *para* ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$, $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$) generan derivados con relaciones $\text{Au}:\text{Ag}$ 1:2, $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2\text{R}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$.

6. Los compuestos $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**10**) y $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**11**) son capaces de reaccionar con vapores de compuestos orgánicos que presentan grupos funcionales dadores. El proceso es reversible en derivados que presentan arilos con yodo en posición *orto* respecto a los centros de oro (I), puesto que la estabilización $\text{Ag}\cdots\text{I}^{\text{orto}}$ permite la formación de un intermedio necesario para el proceso. Sin embargo, en derivados con yodo en *para* respecto a los centros de oro(I), el proceso es irreversible como consecuencia de la ausencia de un intermedio semejante.
7. Los compuestos neutros mononucleares $[\text{AuR}(\text{PPh}_2\text{R}')] (R = \text{C}_6\text{F}_5, R' = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**19**); $R = 4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4), R' = \text{Ph}$ (**26**), Py (**27**)) actúan como bases de Lewis frente a AgOClO_3 , dando lugar a especies tetranucleares de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_2(\text{OClO}_3)_2(\text{PPh}_2\text{R}')_2]$ ($R = \text{C}_6\text{F}_5, R' = o\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**23**); $R = 4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4), R' = \text{Ph}$ (**28**)) o trinucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\text{OClO}_3)(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})_2]$ (**29**), en las que los aniones perclorato completan la esfera de coordinación de los átomos de plata. Sin embargo, la reacción de los compuestos $[\text{Au}\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Py}$) con AgCF_3CO_2 conduce a mezclas de productos.
8. Los compuestos dinucleares $[\text{Au}_2\{4\text{-C}_6\text{F}_4(4\text{-C}_6\text{BrF}_4)\}_2(\mu\text{-L-L})]$ ($\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dpppe}$ o dppb) presentan distintas disposiciones estructurales en función de la longitud de la cadena alquílica de la difosfina o de la rigidez de la misma (dppb), permitiendo o no la formación de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$, lo que resulta determinante en las propiedades fotofísicas y estructurales de sus derivados heteronucleares de oro y plata (**36-39, 40-43**).

9. Las longitudes de onda de emisión de los compuestos descritos en esta memoria abarcan un amplio rango del espectro visible, desde 485 nm, valor observado para el derivado $\text{NBu}_4[\text{AuAg}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (**16**), hasta 680 nm, valor correspondiente al compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4(\text{MeCN})_2]$ (**9**). Estos resultados muestran que, en función del ligando dador y de la posición del sustituyente empleado en el arilo, se ve modificada la preferencia por interacciones aurofílicas y enlaces con halógeno y, en consecuencia, el color de la emisión puede modularse desde azul a través de verde, amarillo y naranja hasta rojo, corroborando el papel fundamental que ambos tipos de interacciones ejercen en la fotoluminiscencia. Estas observaciones permitirían enfocar estos compuestos como una nueva estrategia para sintonizar la luminiscencia.