



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

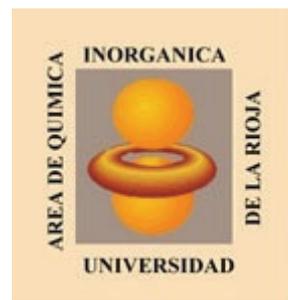
TESIS DOCTORAL

Título
Estudio de complejos de oro(I) y ligandos nucleobase hidrosolubles: propiedades ópticas e hidrogelificación
Autor/es
Daniel Blasco Santana
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



Estudio de complejos de oro(I) y ligandos nucleobase hidrosolubles: propiedades ópticas e hidrogelificación, tesis doctoral de Daniel Blasco Santana, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz (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.

© El autor
© Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2021
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

***ESTUDIO DE COMPLEJOS DE ORO(I) Y LIGANDOS
NUCLEOBASE HIDROSOLUBLES: PROPIEDADES ÓPTICAS E
HIDROGELIFICACIÓN.***

Memoria presentada en el Departamento de Química

de la Universidad de La Rioja para optar al

Grado de Doctor en Química

por el Máster

Daniel Blasco Santana

JOSÉ M. LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja,

y

MIGUEL MONGE OROZ, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja,

CERTIFICAMOS:

Que la presente memoria, titulada “*Estudio de complejos de oro(I) y ligandos nucleobase hidrosolubles: propiedades ópticas e hidrogelificación*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección, por el Máster Daniel Blasco Santana, y que autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

En Logroño, a 6 de mayo de 2021

Prof. Dr. José M. López de Luzuriaga
Fernández

Dr. Miguel Monge Oroz

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	xi
ABREVIATURAS	xiii
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I.1. Interacciones débiles y oro	1
I.2. Geles supramoleculares y oro	6
I.3. Objetivos	13
CAPÍTULO 1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS HIDROMETALOGES BASADOS EN MONOFOSFINO DERIVADOS DE ORO(I) Y ADENINA	15
1.1. Introducción	15
1.2. Derivado [Au(⁹ N-adeninato)(PMe ₃)] (1)	19
1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	19
1.2.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X	21
1.2.3. Estudio teórico de la fortaleza de las interacciones	24
1.2.4. Estudio de las propiedades ópticas	29
1.2.5. Estudio de la agregación en disolución acuosa	31
1.2.6. Formación del hidrometalogel	44
1.2.6.1. Estudio de las propiedades ópticas del hidrometalogel de 1	45
1.2.6.2. Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de 1	49
1.2.6.3. Estudio de la morfología del hidrometalogel de 1 por técnicas de microscopía electrónica	53
1.3. Derivado [Au(⁹ N-adenina)(PMe ₃)](CF ₃ CO ₂) (2)	58
1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	58
1.3.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X	61
1.3.3. Estudio teórico de la fortaleza de las interacciones	66
1.3.4. Estudio de las propiedades ópticas	75
1.3.5. Formación del hidrometalogel	77
1.3.5.1. Estudio de la agregación en disolución acuosa mediante ¹ H PGSE RMN	83

1.3.5.2.	Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de 2	85
1.3.5.3.	Estudio de la morfología del hidrometalogel de 2 por técnicas de microscopía electrónica.....	87
1.4.	Derivados [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) y [Au(⁹⁹ N-adeninato)(DAPTA)] (6).....	89
1.4.1.	Síntesis y caracterización espectroscópica.....	89
1.4.2.	Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) y [Au(⁹⁹ N-adeninato)(DAPTA)] (6).....	95
1.4.3.	Estudio de la dependencia temporal en las propiedades ópticas de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) y [Au(⁹⁹ N-adeninato)(DAPTA)] (6) en disolución acuosa.....	102
1.4.4.	Estudio de la reorganización molecular de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) en disolución acuosa a lo largo del tiempo por ¹ H RMN y ¹ H PGSE RMN.....	109
1.4.5.	Estudio computacional de la reorganización molecular de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) en disolución acuosa.....	113
1.4.6.	Estudio de la incorporación de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5) en el hidrometalogel de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PMe ₃)] (1) en proporción variable.....	117
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DE DIFOSFINO DERIVADOS DINUCLEARES DE ORO(I) Y ADENINA. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE AGREGACIÓN EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....		125
2.1.	Introducción.....	125
2.2.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [(AuCl) ₂ (μ-diphos)] (diphos = <i>dmpe</i> (7), <i>dmpm</i> (8), <i>depe</i> (9)).....	131
2.3.	Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [(AuCl) ₂ (μ-depe)] (9).....	133
2.4.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [{Au(⁹⁹ N-adeninato)] ₂ (μ-diphos)] (diphos = <i>dmpe</i> (10), <i>dmpm</i> (11), <i>depe</i> (12)) y [Au ₂ (μ- ³ N, ⁹⁹ N-adeninato)(μ-dmpm)](CF ₃ CO ₂) (13).....	135
2.5.	Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [{Au(⁹⁹ N-adeninato)] ₂ (μ-dmpe)] (10) y [Au ₂ (μ- ³ N, ⁹⁹ N-adeninato)(μ-dmpm)](CF ₃ CO ₂) (13).....	142
2.6.	Estudio de las propiedades ópticas de los derivados 10-13	151

2.7.	Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas de [$\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})$] (10) y [$\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N-adeninato})(\mu\text{-dmpm})(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (13)	158
2.8.	Formación del hidrometalogel de 10	173
2.8.1.	Estudio de las propiedades ópticas del hidrometalogel de 10	175
2.8.2.	Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de 10	177
2.8.3.	Estudio de la morfología del hidrometalogel de 10 por técnicas de microscopía electrónica	179
2.9.	Estudio y comparativa de la dinámica de los hidrometalogeles de 1 y 10 por dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS).....	182
2.9.1.	Introducción y fundamentación teórica.....	182
2.9.2.	Discusión de resultados.....	186
CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DEL ORO(I) A LAS NUCLEOBASES TIOLADAS 2-TIOCITOSINA Y 6-METIL-2-TIOURACILO. GENERACIÓN DE DIAURACICLOS FOTOEMISIVOS EN DISOLUCIÓN.....		
3.1.	Introducción.....	193
3.2.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [$\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)$] (14), [$\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)$] (15), [$\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilato})(\text{PMe}_3)$] (16), [$\text{Au}(\text{S-2-tiocitosina})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (17), [$\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (18), [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S-2-tiocitosinato})(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (19) y [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-N},\text{S-6-metil-2-tiouracilato})(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (20).....	199
3.3.	Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [$\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)$] (15), [$\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilato})(\text{PMe}_3)$] (16), [$\text{Au}(\text{S-2-tiocitosina})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (17), [$\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (18) y [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S-2-tiocitosinato})(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (19).....	206
3.4.	Estudio de las propiedades ópticas en fase sólida de los derivados 15-20	217
3.5.	Estudio computacional de las propiedades ópticas en estado sólido de [$\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)$] (15) y [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S-2-tiocitosinato})(\text{CF}_3\text{CO}_2)$] (19)	222

3.6.	Estudio de las propiedades ópticas en disolución acuosa de los derivados [Au(<i>S</i> -2-tiocitosina)(PMe ₃)](CF ₃ CO ₂) (17) y [{Au(PMe ₃)} ₂ (μ- ¹ N, <i>S</i> -2-tiocitosinato)](CF ₃ CO ₂) (19).....	232
CONCLUSIONES		247
SECCIÓN EXPERIMENTAL		249
E.1.	Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos.....	249
E.1.1.	Análisis elemental CHNS.....	249
E.1.2.	Espectroscopia de infrarrojo.....	249
E.1.3.	Espectroscopia de resonancia magnética multinuclear	249
E.1.4.	Espectrometría de masas	250
E.1.5.	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible en disolución.....	250
E.1.6.	Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible en estado sólido	250
E.1.7.	Espectroscopia de fotoluminiscencia, determinación de rendimientos cuánticos y de tiempos de vida de emisión	251
E.1.8.	Determinación de estructuras por difracción de rayos-X de monocristal	251
E.1.9.	Medidas de conductividad molar en disolución.....	252
E.1.10.	Ensayos reológicos.....	252
E.1.11.	Microscopía electrónica de transmisión TEM y <i>cryo</i> -STEM	252
E.1.12.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	252
E.1.13.	Dispersión cuasi-elástica de neutrones.....	253
E.2.	Síntesis de precursores de reacción	254
E.3.	Síntesis de nuevos compuestos	255
E.3.1.	Síntesis y caracterización de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PMe ₃)] (1)	255
E.3.2.	Síntesis y caracterización de [Au(⁹⁹ N-adenina)(PMe ₃)](CF ₃ CO ₂) (2).....	258
E.3.3.	Síntesis y caracterización de [Au(acac)(PTA)] (3)	261
E.3.4.	Síntesis y caracterización de [Au(acac)(DAPTA)] (4)	264
E.3.5.	Síntesis y caracterización de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(PTA)] (5)	267
E.3.6.	Síntesis y caracterización de [Au(⁹⁹ N-adeninato)(DAPTA)] (6).....	270

E.3.7.	Síntesis y caracterización de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = <i>dmpe</i> (7), <i>dmpm</i> (8))	273
E.3.8.	Síntesis y caracterización de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-depe})]$ (9).....	278
E.3.9.	Síntesis y caracterización de $[\{\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = <i>dmpe</i> (10), <i>dmpm</i> (11), <i>depe</i> (12))	281
E.3.10.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},{}^9\text{N-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (13)	289
E.3.11.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (14).....	292
E.3.12.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(S\text{-}2\text{-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)]$ (15).....	295
E.3.13.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilato})(\text{PMe}_3)]$ (16)	298
E.3.14.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(S\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (17)	301
E.3.15.	Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilo})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (18)	304
E.3.16.	Síntesis y caracterización de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (19)	307
E.3.17.	Síntesis y caracterización de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}N,S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (20).....	310
E.4.	Detalles de la toma de datos y refinamiento de las estructuras cristalinas	313
E.5.	Detalles computacionales	342
BIBLIOGRAFÍA	345

AGRADECIMIENTOS

A través de estas palabras quiero dejar constancia de mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones, por su imprescindible participación en el exitoso desarrollo y consecución de la presente Tesis Doctoral:

Al Prof. Dr. José M. López de Luzuriaga Fernández y al (futuro Prof.) Dr. Miguel Monge Oroz, por la tutela y dirección de Tesis Doctoral, la tutela de las prácticas docentes asociadas al programa de la beca FPU y, más importante, por haber hecho prender en mí la pasión hacia el mundo de la Investigación Química, del que espero poder construir mi futuro y profesión, lo que será, en definitiva, mi vida;

A la Prof. Dra. M. Elena Olmos Pérez, a la Dra. María Rodríguez Castillo, a (la futura Dra.) Sonia Moreno Infantes y al Dr. David Pascual García, por la meritoria selección de monocristales, toma de datos y resolución de estructuras por difracción de rayos-X;

Al Dr. Mario Mora Alfonso y al Dr. Hippolyte Amaveda (Universidad de Zaragoza), por su amabilidad y colaboración en la realización de los ensayos reológicos oscilatorios;

A la Dra. Victoria García Sakai y al Dr. José Ángel Martínez González (*ISIS Neutron and Muon Source*), por su colaboración en las medidas de dispersión cuasi-elástica de neutrones y su amable acogida en Oxford (Reino Unido) y el antedicho centro;

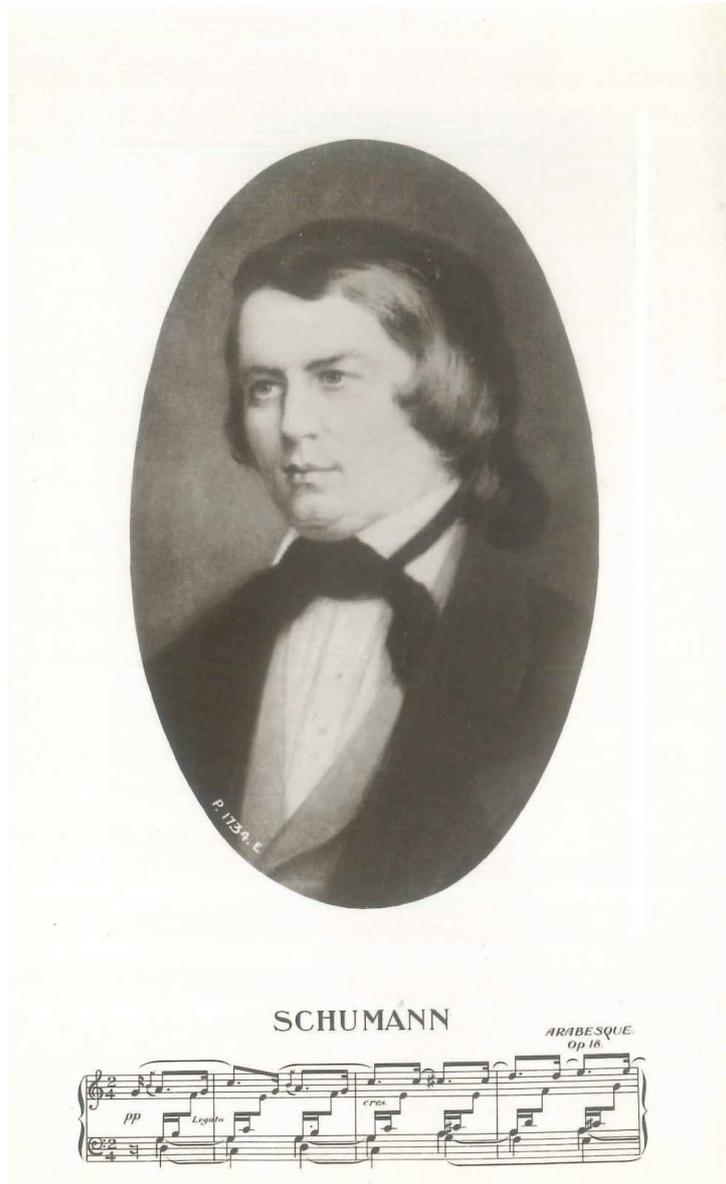
A todos mis compañeros predoctorales, así como al demás personal docente e investigador y de administración y servicios de la Universidad de La Rioja. En particular, quiero agradecer y reconocer a los miembros, en activo o no, del Grupo de Estudio de las Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones (GEIMA): Dra. María Rodríguez Castillo, Dra. María Gil Moles, Dr. Mattia Nieddu, Dra. Sábel Santibáñez Vallejo, Dra. Rocío Donamaría Sáez, y los futuros doctores Sonia Moreno Infantes, Marta Jiménez Salcedo, Javier Quintana Vázquez, Inés Soldevilla Garrido, Laura C. Coconubo Guio y Alba Sorroche Ezquerro.

Al Ministerio de Universidades (extinto Ministerio de Educación, Cultura y Deporte) por la concesión de una beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU).

A mi familia, por su apoyo incondicional durante el transcurso de esta Tesis Doctoral.

A aquellos que han orientado mi camino hacia el estudio de la Química y, en especial, al Dr. Ángel F. Sáenz de la Torre García. Juzgue el lector al final de este trabajo si aquella decisión académica en detrimento de la Matemática fue acertada.

Y, ¿por qué no?, a la intervención divina de San Judas Tadeo en algunos de los momentos científicos más desesperados. En fin, toda ayuda, incluida la sobrenatural, aporta...



65. *Ohne Enthusiasmus wird nichts
Rechtes in der Kunst zu Webe gebracht*

[...]

70. *Es ist des Lernens kein Ende*

65. Nada bueno puede venir de una obra de
Arte sin entusiasmo

[...]

70. No hay fin para el estudio

ROBERT SCHUMANN (Zwickau, 1810 – Endenich, 1856)
en *Musikalische Haus- und Lebens-Regeln*
(aparecido originalmente en *Album für die Jugend*, Op. 68)

RESUMEN

El presente trabajo está dedicado a la síntesis, caracterización espectroscópica, descripción estructural, y estudio de las propiedades y su interpretación computacional, de complejos mono- y dinucleares de oro(I) y la nucleobase natural adenina o las nucleobases tioladas artificiales 2-tiocitosina o 6-metil-2-tiouracilo, estabilizados con ligandos auxiliares de tipo fosfina. Se ha analizado con especial detenimiento la capacidad de hidrogelificación de los mismos y sus propiedades fotofísicas. El estudio se ha dividido en tres capítulos:

El primero está dedicado a la síntesis de complejos mononucleares de oro(I) y la nucleobase natural adenina, enlazados a diferentes ligandos fosfina. Se han obtenido los derivados de fórmula general $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PR}_3)]$, para los que PR_3 es trimetilfosfina (PMe_3) o las fosfinas hidrosolubles PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) o DAPTA (3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-fosfaadamantano). Estos compuestos son capaces de auto-ensamblarse tanto por interacciones aurofílicas, poco impedidas por el pequeño tamaño de los ligandos, como por numerosos enlaces de hidrógeno de diversa naturaleza e interacciones iónicas, alcanzándose de esta forma un nivel de orden supramolecular tal que permite a algunos de ellos formar hidrometalogeles.

En el segundo capítulo se describe la síntesis de complejos dinucleares de oro(I) y adenina gracias al empleo de las α,ω -difosfinas alquílicas de puente corto 1,2-bis(dimetilfosfina)etano (*dmpe*), bis(dimetilfosfina)metano (*dmpm*) o 1,2-bis(dietilfosfina)etano (*depe*). Estos ligandos ditópicos de pequeño tamaño fuerzan la aproximación de los átomos de oro(I) dando lugar a fotoemisores eficientes de luz azul e hidrometalogelificantes. Este estudio se ha completado con la medida de la dispersión cuasi-elástica de neutrones de las moléculas de agua retenidas en los hidrometalogeles descubiertos.

En el tercer capítulo, por último, se refiere la síntesis secuencial de derivados mono- y dinucleares de oro(I) con las nucleobases 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo. La funcionalización con un grupo tiol de la posición ${}^2\text{C}$ de éstas aumenta sus posibilidades coordinativas como ligandos frente al oro(I), y, así, pueden actuar como tiolatos o tionas frente a la coordinación de un único fragmento $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, o como puentes entre dos fragmentos $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ incorporados en dos reacciones sucesivas de coordinación y desprotonación. Los compuestos obtenidos son interesantes fotoemisores en fase sólida,

Resumen

habiéndose propuesto un origen para la emisión a partir de cálculos computacionales DFT y TD-DFT. Por último, se ha estudiado en profundidad el proceso de redistribución de ligandos que experimenta el derivado $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ en disolución acuosa mediante medidas resueltas en el tiempo de espectrofotometría UV-Vis, ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, espectrometría ESI-MS(+) y espectrofluorimetría.

ABREVIATURAS

GENERALES		
<i>c</i>	Constante de la velocidad de la luz	<i>Speed of light constant</i>
χ_P	Electronegatividad (según L. Pauling)	<i>Electronegativity (according to L. Pauling)</i>
L	Ligando neutro dador de dos electrones	<i>Two-electron donor neutral ligand</i>
L ^Λ L	Ligando neutro puente dador de dos electrones	<i>Two-electron donor bridging neutral ligand</i>
X	Ligando aniónico dador de dos electrones	<i>Two-electron donor anionic ligand</i>
LMWG	Gelificante de bajo peso molecular	<i>Low-Molecular-Weight Gelator</i>
SAFiN	Red fibrilar auto-ensamblada	<i>Self-Assembled Fibrillar Network</i>
MW	Masa molecular	<i>Molecular Weight</i>
<i>cgc</i>	Concentración crítica de gelificación	<i>Critical Gelation Concentration</i>
ADN	Ácido desoxirribonucleico	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
ARN	Ácido ribonucleico	<i>Ribonucleic acid</i>
PMe ₃	Trimetilfosfina	<i>Trimethylphosphine</i>
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano	<i>1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane</i>
DAPTA	3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-fosfaadamantano	<i>3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphaadamantane</i>
<i>diphos</i>	α,ω -difosfina	<i>α,ω-diphosphine</i>
<i>dmpe</i>	1,2-bis(dimetilfosfina)etano	<i>1,2-bis(dimethylphosphine)ethane</i>
<i>dmpm</i>	Bis(dimetilfosfina)metano	<i>Bis(dimethylphosphine)methane</i>
<i>depe</i>	1,2-bis(dietilfosfina)etano	<i>1,2-bis(diethylphosphine)ethane</i>
tht	Tetrahidrotiofeno	<i>Tetrahydrothiophene</i>
THF	Tetrahidrofurano	<i>Tetrahydrofuran</i>
dmsO	Dimetilsulfóxido	<i>Dimethylsulfoxide</i>
tpy	Terpiridina	<i>Terpyridine</i>
UNW	Nanohilo ultrafino	<i>Ultra-thin NanoWire</i>
UNP	Nanopartícula ultrapequeña	<i>Ultra-small NanoParticle</i>
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA		
UATR	Reflectancia total atenuada universal	<i>Universal Attenuated Total Reflectance</i>
ν	Vibración de tensión	<i>Stretching vibration</i>
ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR		
s, bs, ps	Singlete, singlete ancho, pseudo-singlete	<i>Singlet, broad singlet, pseudo-singlet</i>
d	Doblete	<i>Doublet</i>
t	Triplete	<i>Triplet</i>
q	Cuadruplete	<i>Quadruplet</i>
m	Multiplete	<i>Multiplet</i>
PGSE	Eco de <i>spin</i> por gradiente de campo pulsado	<i>Pulsed-field Gradient Spin-Echo</i>
ESPECTROMETRÍA DE MASAS		
ESI	Ionización por electrospray	<i>Electro Spray Ionisation</i>
ESPECTROSCOPIA UV-Vis, DRUV-Vis Y ESPECTROFLUORIMETRÍA		
ϵ	Coefficiente de absorción molar	<i>Molar Absorption Coefficient</i>

Abreviaturas

λ	Longitud de onda	<i>Wavelength</i>
τ	Tiempo de vida	<i>Lifetime</i>
ϕ	Rendimiento cuántico	<i>Quantum Yield</i>
IL	Transferencia de carga intraligando	<i>Intraligand Charge Transfer</i>
MC	Transferencia de carga centrada en el metal	<i>Metal-Centered Charge Transfer</i>
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando	<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>
LMCT	Transferencia de carga ligando-metal	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
LMMCT	Transferencia de carga ligando-metal...metal	<i>Ligand-to-Metal...Metal Charge Transfer</i>
S	Singlete	<i>Singlet</i>
T	Triplete	<i>Triplet</i>
CÁLCULOS COMPUTACIONALES		
MO	Orbital molecular	<i>Molecular Orbital</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía	<i>Highest energy Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía	<i>Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital</i>
RHF	Hartree-Fock restringido	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
MP2	Möller-Plesset de segundo orden	<i>Second-order Möller-Plesset</i>
DFT	Teoría del funcional de la densidad	<i>Density Functional Theory</i>
TD-DFT	DFT dependiente del tiempo	<i>Time-Dependent DFT</i>
D3	Tercera corrección a la dispersión por Grimme	<i>Third dispersion correction by Grimme</i>
BSSE	Error de superposición de conjuntos de base	<i>Basis Set Superposition Error</i>
cp	Corrección de <i>counterpoise</i>	<i>Counterpoise correction</i>
COSMO		<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
REOLOGÍA		
G'	Módulo de almacenaje	<i>Storage modulus</i>
G''	Módulo de pérdida	<i>Loss modulus</i>
τ	Tensión	<i>Strain</i>
γ	Deformación	<i>Deformation</i>
η	Viscosidad newtoniana	<i>Newtonian viscosity</i>
f	Frecuencia	<i>Frequency</i>
ω	Frecuencia angular	<i>Angular frequency</i>
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA		
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
STEM		<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
HAADF		<i>High Angle Annular Dark Field</i>
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
DISPERSIÓN CUASI-ELÁSTICA DE NEUTRONES		
QENS	Dispersión cuasi-elástica de neutrones	<i>Quasi-Elastic Neutron Scattering</i>
Q	Vector de dispersión	<i>Wavevector transfer</i>
ε	Transferencia de energía	<i>Energy transfer</i>

INTRODUCCIÓN GENERAL

I.1. Interacciones débiles y oro.

Las **fuerzas de van der Waals**, de entre las que destacan los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de dispersión o de London, conducen, más allá del enlace químico convencional, al nivel más alto de organización de la materia. Así, estas fuerzas débiles de atracción, cuya intensidad depende del inverso de la sexta potencia de la distancia intermolecular r (r^{-6}) son responsables, entre otros muchos fenómenos, de la cohesión en líquidos y en sólidos covalentes moleculares. El origen de estas fuerzas procede de la distribución desigual, permanente o momentánea, de la densidad electrónica dentro de átomos o moléculas de capa completa, formando dipolos permanentes o inducidos, respectivamente.¹

Los **enlaces de hidrógeno**, representados como A-H...B (A, B = N, O, F, etc.), son interacciones direccionales de inusitada fortaleza entre dipolos permanentes, formados por un átomo de hidrógeno enlazado a otro átomo más electronegativo que éste (A-H, dador), y un segundo átomo o anión que posea un par de electrones no compartidos, y que sea también lo suficientemente electronegativo (B, aceptor). En la práctica, la energía promedio de un enlace de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo simple ($> 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), y por ello tienen un marcado efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos, dominando sobre el resto de las interacciones moleculares. Como ejemplo clásico, la temperatura de ebullición del agua es anormalmente elevada respecto a la de los demás hidruros del grupo 16 como consecuencia de la mayor fortaleza de estos enlaces.¹⁻³

Las **fuerzas de dispersión** (o fuerzas de London) proceden de la inducción de dipolos transitorios por las fluctuaciones en las posiciones instantáneas de los electrones dentro de los átomos o moléculas. Por ello, cuantos más electrones posea el átomo o molécula, o más difusa sea su nube de densidad electrónica, más polarizable será la entidad en cuestión y, así, tanto más intensas serán las fuerzas dispersivas.¹

De entre las fuerzas con una alta componente dispersiva existe una que destaca tanto por lo inesperado de su aparición como por su gran fortaleza. Así, la **atracción aurofílica** (o aurofilia, $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$) se manifiesta entre centros dicoordinados lineales de oro(I) con carga formal +1 -que responde a la configuración electrónica de capa cerrada $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$ -,

contraviniendo en apariencia la teoría clásica del enlace de valencia y la ley de Coulomb.^{4,5} Esta atracción da lugar a que, tanto en moléculas o iones mononucleares como en entidades polinucleares flexibles, los centros de oro(I) se aproximen en sus estructuras cristalinas de forma perpendicular a su eje molecular a distancias menores al doble de su radio de van der Waals ($< 2 \cdot 1.62 \text{ \AA}$).⁶ La energía asociada a esta atracción se ha calculado repetidamente mediante diferentes métodos, obteniéndose valores que la sitúan en el campo de las fuerzas débiles ($30\text{-}50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), siendo comparable en términos de energía a enlaces de hidrógeno moderados y muy superior a las fuerzas de van der Waals corrientes. De hecho, la fortaleza de esta interacción es tal que compite con los enlaces de hidrógeno en la determinación de las estructuras cristalinas.⁷

El origen de esta atracción se adscribe a los fenómenos dispersivos ya descritos, incluyendo sus términos iónicos, y aparece amplificada por acción de los efectos de contracción relativista, que alcanzan el máximo local de su periodo en el oro.^{8,9} El movimiento de los electrones a velocidades próximas a c ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) en las proximidades del núcleo atómico da lugar a un aumento relativista de su masa y, dado que la expresión del radio de Bohr depende de forma inversa de la masa del electrón, a la estabilización y contracción de los orbitales s (los orbitales p experimentan un efecto similar en menor medida; *contracción relativista directa*). Por su parte, los orbitales d y f , apantallados ahora más eficientemente por los orbitales s y p contraídos, sufren una desestabilización y expansión concomitante (*expansión relativista indirecta*).¹⁰ Además de favorecer el establecimiento de las interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$, los efectos relativistas, junto con el efecto de contracción lantánida, otorgan al oro sus demás propiedades características, como su color amarillo (absorbe radiación desde 2.4 eV),¹¹ su gran inercia química, su elevada electronegatividad ($\chi_{\text{P}} = 2.54$, la mayor de entre los elementos metálicos)¹² o su tendencia a la dicoordinación en el estado de oxidación +1 (por su facilidad para formar hibridaciones s/d o s/p).

Esta tendencia de los centros de oro(I) hacia la generación de interacciones aurofílicas da lugar a una gran diversidad estructural, en la que pueden encontrarse numerosos complejos homometálicos de nuclearidad y estructuras variadas. Así, son muy frecuentes las especies dicoordinadas de oro(I) asociadas en forma de dímeros donde varía la posición relativa de los sustituyentes, presentando una orientación paralela (**Figura I.1a**) o antiparalela (**Figura I.1b**)

de los dipolos, o incluso girados entre sí en un determinado ángulo para minimizar el impedimento estérico entre los sustituyentes (**Figura I.1c**). En ocasiones, estas interacciones se asisten (soportan) por el uso de ligandos puente que incluso pueden aumentar la nuclearidad de los derivados obtenidos (**Figura I.1d-f**).

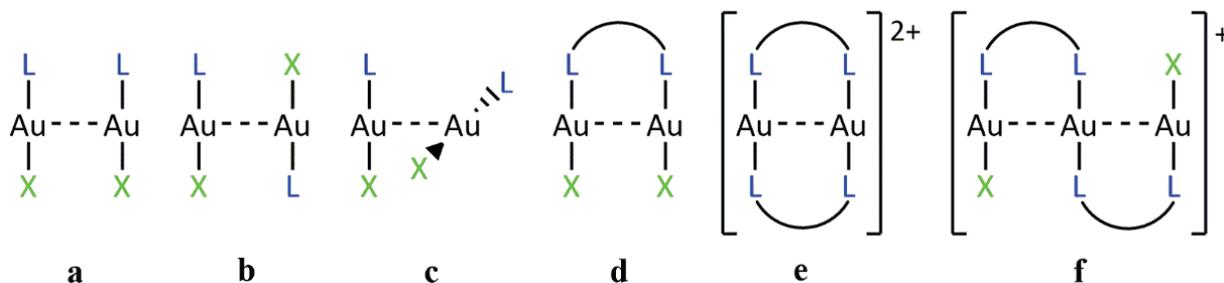


Figura I.1. Ejemplos de disposiciones estructurales habituales de complejos $[\text{AuLX}]$, $[\text{Au}_2(\text{L}^{\wedge}\text{L})_2]^{2+}$ y $[\text{Au}_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})_2\text{X}_2]^+$ (L = ligando neutro, X = ligando aniónico, $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ = ligando neutro puente) asociados a través de interacciones aurofílicas.

Además, la atracción aurofílica no solo resulta interesante desde un punto de vista exclusivamente estructural, ya que da lugar habitualmente a la aparición de nuevas propiedades fotofísicas.¹³ La explicación propuesta en su día por J. P. Fackler, Jr.¹⁴ a este hecho se basaba en que la aproximación en el espacio de los centros de oro(I) conduce a la formación de los orbitales frontera HOMO ($d\sigma^*$) y LUMO ($p\sigma$) localizados a lo largo del eje de interacción (eje z), compuestos a partir de los orbitales atómicos $5d_{z^2}$ y $6p_z$ que suministra cada centro metálico. La separación energética de estos nuevos orbitales es menor que en el átomo de oro(I) aislado, permitiendo mediante excitación óptica el salto electrónico HOMO-LUMO y la posterior emisión luminiscente. Cuanto mayor sea la nuclearidad de los compuestos y, por tanto, mayor sea el número de interacciones aurofílicas, menor será la separación energética HOMO-LUMO y la emisión correspondiente se desplazará hacia el rojo (**Figura I.2**). Aunque puede haber diferentes orígenes para la emisión luminiscente de los complejos de coordinación, tales como transiciones electrónicas intraligando (IL), transferencias de carga de ligando a metal o de metal a ligando (LMCT, MLCT), o transiciones centradas en el metal (MC). La emisión luminiscente de muchos complejos de oro(I) se ha relacionado con la presencia de interacciones aurofílicas en sus estructuras.

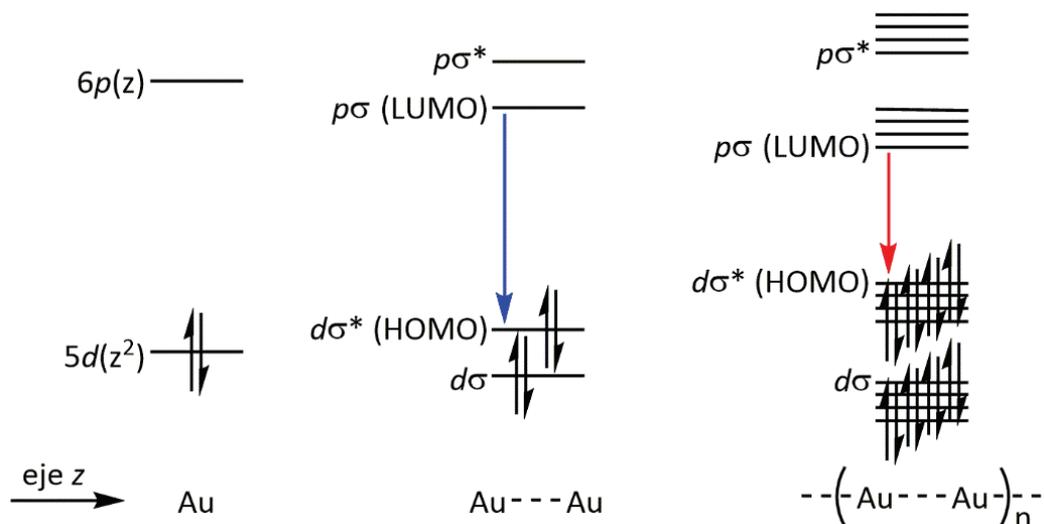
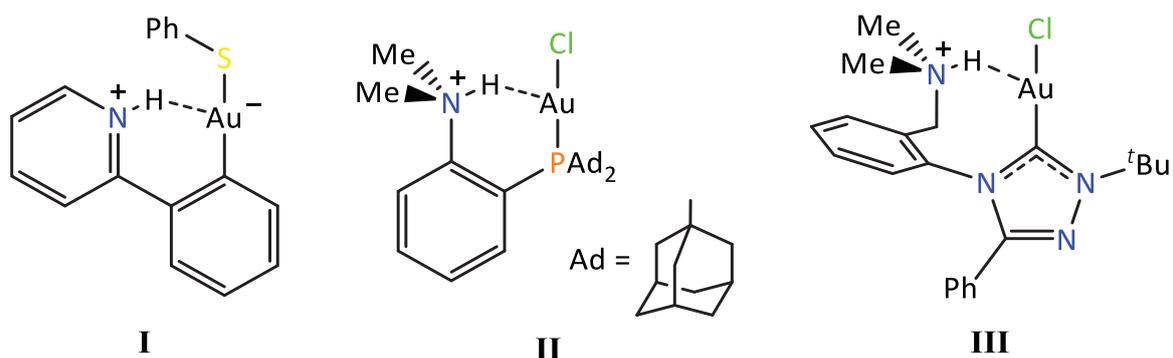


Figura I.2. Variación energética entre los orbitales HOMO y LUMO de oro(I) por el establecimiento de interacciones aurofílicas.

La atracción aurofílica no es además la única interacción “débil” en la que pueden participar los centros de oro(I). Se ha formalizado muy recientemente la posibilidad de que los núcleos de oro, en cualquiera de sus estados de oxidación (-1, 0, +1, +3), sean capaces de actuar como aceptores en enlaces de hidrógeno no convencionales ($X-H\cdots Au$; $X = C, N, O$; $E_{int} < 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), tal como se ha demostrado para otros metales de transición ricos en electrones (como Pt y Co).^{15,16} La existencia de estos enlaces se infiere a partir de la observación de distancias $Au\cdots H$ en estado sólido más cortas que la suma de sus radios de van der Waals ($< 2.86 \text{ \AA}$ para $Au^I\cdots H$),⁶ aunque este hecho por sí mismo no es suficiente para su autenticación: la proximidad entre oro e hidrógeno en las estructuras cristalinas puede ser resultado de atracciones catión-anión, efectos de empaquetamiento, etc. a diferencia de las interacciones aurofílicas, por lo que su naturaleza atractiva debe ser probada mediante técnicas experimentales y/o computacionales adicionales. Así, H. Schmidbaur, una de las autoridades mundiales en la química del oro, considera que la prueba de concepto de esta interacción se ha encontrado para complejos en los que un fragmento de oro(I) se encuentra enlazado a un ligando ditópico (**I-III**), en el que su posición vacante, un átomo de nitrógeno, es susceptible de ser protonado formando el respectivo catión amonio.¹⁶⁻¹⁹ En éste, la proximidad espacial del átomo de hidrógeno ácido con respecto al centro de oro(I) facilita la interacción $N-H\cdots Au^I$, traducándose en el desplazamiento a menores energías de la vibración

de tensión $\nu(\text{N-H})$ y en el desapantallamiento de la señal del protón ácido en ^1H RMN, respecto del catión amonio libre. Los parámetros estructurales de ángulo de enlace $\text{X-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ muestran valores que son, salvo excepciones, menores que el valor óptimo de 180° para enlaces de hidrógeno y mucho mayores que el valor de 120° establecido para enlaces agósticos, lo que los sitúa entre ambos modelos.



Mientras aún se debate el papel estructural y catalítico, incluso la existencia, de los enlaces de hidrógeno a oro, la química de la atracción aurofílica se encuentra plenamente establecida como disciplina dentro de la química supramolecular; o la generalización del fenómeno conocido como metalofilia ($\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{M}$; M = metal de capa cerrada s^2d^{10} o s^2d^8).²⁰ Situaciones que dan lugar a materiales con propiedades ópticas novedosas y sorprendentes. Queda así por tanto demostrada la importancia de la atracción aurofílica para el diseño y desarrollo de materiales supramoleculares.^{4,5,21}

I.2. Geles supramoleculares y oro.

Los **geles supramoleculares** o de bajo peso molecular (*Low-Molecular-Weight Gels*, LMWGs; MW < 3000 Da) son sustancias que poseen una estructura microscópica continua de dimensiones macroscópicas permanente en el tiempo, y comportamiento reológico similar al de los sólidos a pesar de ser mayoritariamente líquidos. Estas características se logran por el autoensamblado espontáneo y ordenado en disolución de moléculas pequeñas, dando estructuras supramoleculares, comúnmente fibras, de marcado carácter anisotrópico. Estas fibras son capaces de entrecruzarse formando una red rígida que retiene al disolvente por efecto de la tensión superficial y la capilaridad.²² Como la cohesión de estos materiales depende tan solo de la acción de fuerzas de interacción débil (apilamiento π - π , enlace de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, fuerzas de London, etc.), su entrecruzamiento puede ser revertido o modificado por estímulos externos de naturaleza física o química, produciéndose así una respuesta macroscópica. Esta capacidad de respuesta hace que estos materiales sean de gran interés académico e industrial dadas sus amplias aplicaciones, desde productos comerciales de uso diario a aplicaciones en alta tecnología,^{23,24} química de los materiales,²⁵⁻²⁷ captación de luz,²⁸ como sensores,²⁹ o en catálisis.³⁰

En general, se asume que la formación de los geles supramoleculares transcurre a través de una serie de etapas secuenciales comunes a todos ellos (**Figura I.3**).^{22,31} En primer lugar, se necesita que las moléculas gelificantes se encuentren perfectamente disueltas en el disolvente de interés, habitualmente asistiéndose por calentamiento. Si su concentración es superior al valor de concentración de gelificación crítica para ese disolvente (*critical gelation concentration*, cgc), estas moléculas comenzarán a auto-agregarse formando puntos de nucleación monodimensionales. Estos núcleos se asociarán a su vez dando agregados de mayor tamaño y fibras, que pueden entrecruzarse y ramificar. Por último, el entrecruzamiento de esas fibras forma una red tridimensional referida normalmente como SAFiN (*Self-Assembled Fibrillar Network*).



Figura I.3. Etapas secuenciales en la formación de un gel (adaptado de la referencia 22).

Sin embargo, este mecanismo de formación que les otorga sus fascinantes propiedades hace también que su diseño y comprensión sean extremadamente complejos, y que su producción suponga para el investigador un gran esfuerzo sintético, basado en la mayor parte de los casos en la prueba empírica. No es superficial, pues, indicar que para obtener un gel supramolecular se debe sintetizar una molécula en la que se favorezca su auto-agregación en una dimensión determinada, lo que requiere de un correcto balance de la totalidad de interacciones débiles que puede establecer esa molécula tanto consigo misma como con las moléculas del disolvente elegido.

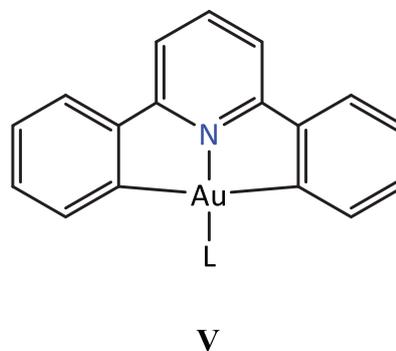
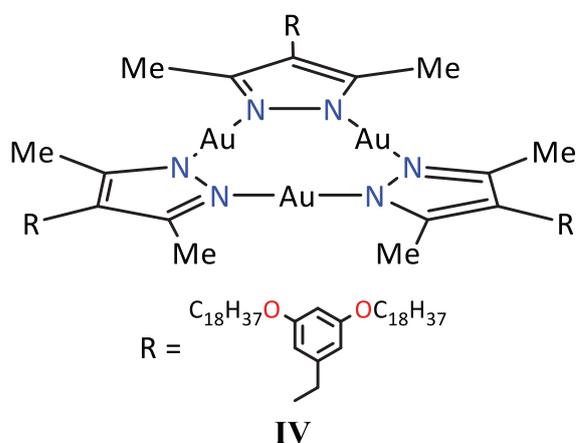
De esto se deduce que las propiedades del disolvente son también determinantes en el éxito de una molécula como gelificante supramolecular. La naturaleza del disolvente permite establecer una primera clasificación de los geles entre **organogeles**, cuando el disolvente sea un líquido orgánico (*n*-hexano, dimetilsulfóxido o metanol, entre otros), o **hidrogeles**, cuando dicho disolvente sea agua.

La formación de geles supramoleculares no está tan solo limitada a determinadas moléculas orgánicas “afortunadas”. En la última década ha crecido el interés en el empleo de complejos metálicos como gelificantes, ya que la incorporación de centros metálicos, en especial de los bloques *d* y *f*, abre la posibilidad de formar los llamados **metalogeles**, con interesantes propiedades ópticas, catalíticas y magnéticas difícilmente reproducibles por moléculas puramente orgánicas.³² A la luz de todo lo expuesto anteriormente, resulta evidente que el oro, en especial en su estado de oxidación +1, será un excelente candidato frente a los demás metales para la preparación de complejos gelificantes, por la posibilidad única que presenta de establecer interacciones fuertes $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ y contactos $\text{X-H} \cdots \text{Au}^1$, que colaborarán

previsiblemente con las demás fuerzas débiles en la construcción de supraestructuras anisotrópicas.³³

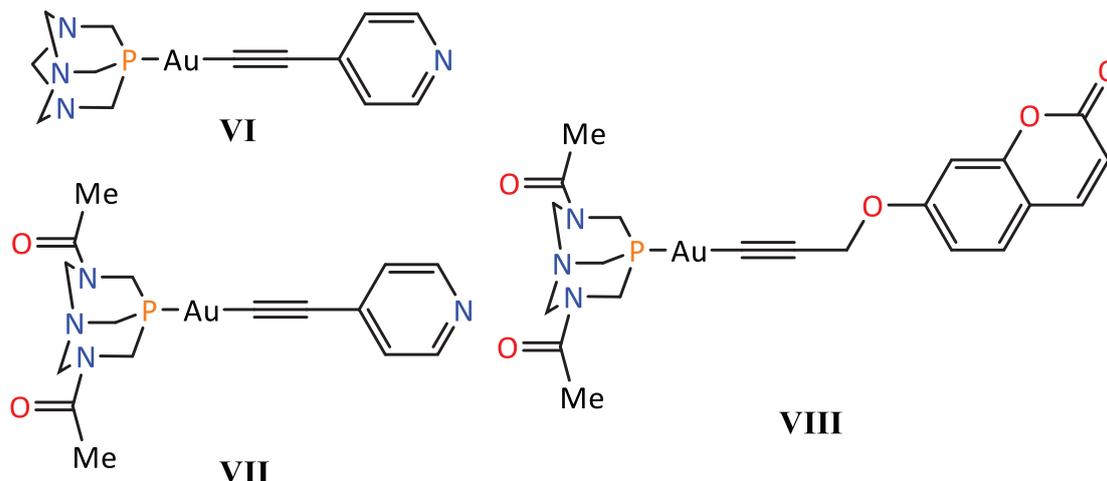
A pesar de esto, la química del oro está pobremente representada en esta área de la ciencia frente a otros metales con una química más establecida en el tiempo. No fue hasta el año 2005 cuando T. Aida y colaboradores desarrollaron el primer organogel de oro(I) a partir de un pirazolato trinuclear que incorpora cadenas alquílicas largas en su estructura (**IV**). Este complejo es capaz de formar un metalogel opaco fosforescente rojo en *n*-hexano por combinación de la atracción aurofílica, y fuerzas de dispersión (hidrofóbicas) entre las cadenas alquílicas. Además, este gel presenta una atractiva respuesta fotofísica reversible a estímulos físicos y químicos, modificándose el color de su emisión del rojo ($\lambda_{em} = 640$ nm) al azul ($\lambda_{em} = 458$ nm) por adición de $Ag(OSO_2CF_3)$ -se establecen interacciones metalofílicas $Au^I \cdots Ag^I$ entre los triauraciclos-, y revirtiendo al rojo por abstracción de los iones Ag^+ con iones Cl^- provenientes de CTAC (cloruro de cetiltrimetilamonio).³⁴

A partir de este ejemplo se han reportado otros complejos organogelificantes de oro en sus estados de oxidación $+1$ ³⁵⁻³⁷ y $+3$, mostrando especial relevancia la doble ortometalación de oro(III) con el ligando 2,6-difenilpiridina (**V**),^{38,39} o con derivados modificados de esa estructura.⁴⁰ En ambos casos, las fuerzas directoras de la gelificación son las interacciones de apilamiento $\pi-\pi$ entre los ligandos bis(ciclometalados), los enlaces de hidrógeno mediados por los ligandos auxiliares coordinados a la posición vacante de oro(III), o las interacciones hidrofóbicas y de dispersión entre las cadenas alquílicas largas.



Los ejemplos de hidrometalogeles de oro son aún más escasos que los de organogeles, y se encuentran limitados a complejos neutros de oro en su estado de oxidación +1. En 2007, I. Odriozola y colaboradores reportaron que la reacción entre AuCl_3 y el tripéptido natural glutationa (GSH) forma un gel transparente capaz de retener 100 veces su peso de agua.^{41,42} Los autores proponen la formación de un polímero bidimensional estabilizado por interacciones aurofílicas como origen de la estructura del hidrogel. Sin embargo, en un sentido estricto, este hidrogel no es un material supramolecular como los ejemplos antes descritos por su carácter polimérico.

Por ello, el primer ejemplo real de hidrogel de oro(I) basado en la agregación por interacciones débiles de moléculas pequeñas es el formado por el complejo $[\text{Au}(4\text{-piridiletinilo})(\text{PTA})]$ (**VI**),⁴³ al que siguieron los análogos $[\text{Au}(4\text{-piridiletinilo})(\text{DAPTA})]$ (**VII**)⁴⁴ y $[\text{Au}(\text{propargiloxicumarina})(\text{DAPTA})]$ (**VIII**),⁴⁵ todos ellos desarrollados en el laboratorio de L. Rodríguez entre 2013 y 2015. En los tres casos, los complejos se agregan en disolución acuosa a muy bajas concentraciones dando fibras de gran longitud (hasta varios milímetros), y finalmente hidrogeles luminiscentes. La simplicidad estructural de los derivados permitió además a los autores analizar con gran detenimiento el proceso de autoensamblado,⁴⁶ observando la participación de interacciones de apilamiento π - π entre los grupos etinilo, asistidas por enlaces de hidrógeno en **VII** y **VIII**, junto con el papel clave de la atracción aurofílica en la formación de los tres hidrogeles. Asimismo, ilustraron de forma inequívoca la gran importancia de los pequeños cambios estructurales en las propiedades reológicas, ya que mientras $[\text{Au}(4\text{-piridiletinilo})(\text{PTA})]$ (**VI**) forma un hidrogel, el análogo $[\text{Au}(2\text{-piridiletinilo})(\text{PTA})]$ es insoluble en agua.⁴⁷



Tal como ponen de manifiesto todos los ejemplos anteriores, la elección de los ligandos coordinados al centro de oro es de crucial importancia para la obtención de metalogeles; especialmente para oro(III), donde la atracción aurofílica no es frecuente. En este sentido, una de las estrategias más inmediatas, pero sorprendentemente sin explotar para este metal, consistiría en la coordinación de fragmentos de oro(I) a ligandos que, o bien sean capaces de gelificar en su estado libre, o bien promuevan un patrón de fuerzas intermoleculares robusto capaz de inducir la gelificación al unirse al metal. Para este segundo propósito las **nucleobases** (o bases nitrogenadas) serían idóneas: estos compuestos heterocíclicos nitrogenados, componentes fundamentales del ADN y el ARN, han sido optimizados naturalmente para el auto-reconocimiento y la interacción específica con otras moléculas a través de enlaces de hidrógeno múltiples. Como además son anillos aromáticos planos, pueden asociarse de forma perpendicular al plano molecular, que contiene los enlaces de hidrógeno, a través de interacciones de apilamiento π - π . Este control direccional de las interacciones entre bases permite la construcción de estructuras tridimensionales bien definidas.^{48,49}

Las nucleobases se clasifican en dos grupos atendiendo a la estructura de su heterociclo parental. **Adenina** y **guanina**, que derivan de la estructura de la purina, se denominan bases purínicas; por su parte, **timina** (5-metiluracilo, en ADN), **uracilo** (en ARN) y **citocina**, que lo hacen de la pirimidina, se denominan bases pirimidínicas. En la **Figura I.4** se muestran sus estructuras moleculares junto con las posiciones que participan en la formación de enlaces de hidrógeno.

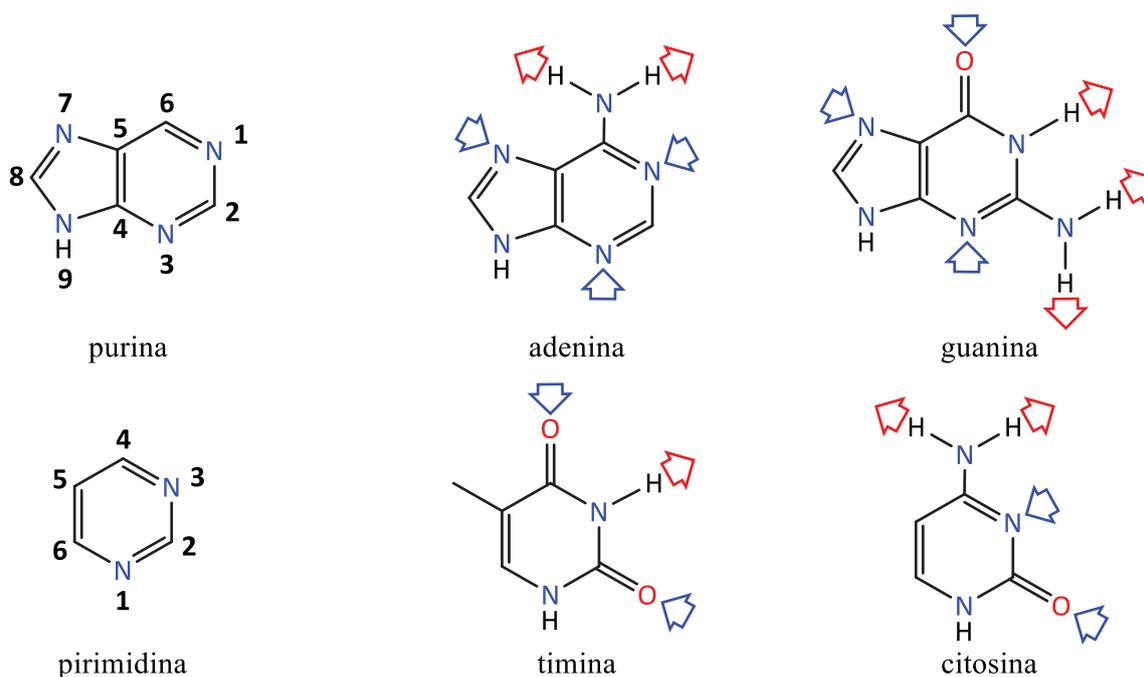


Figura I.4. Estructuras moleculares de purina, pirimidina, y las bases nitrogenadas naturales mayoritarias presentes en el ADN, junto con la numeración canónica de sus posiciones atómicas. Las flechas indican las posiciones aceptoras (azul) y dadoras (rojo) de enlaces de hidrógeno.

Las propiedades hidrogelificantes del nucleósido natural derivado de la guanina, la guanosina (y su desoxinucleósido desoxiguanosina), se conocen desde la década de los sesenta.⁵⁰ Esta molécula forma, entre otros motivos estructurales, los tetrámeros-G4 (**Figura I.5**) asociados por ocho enlaces de hidrógeno y estabilizados por la presencia de cationes metálicos de determinado tamaño (Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} ...), que actúan como plantilla. El apilamiento perpendicular por interacciones π - π de los tetrámeros forma los llamados tetraplex-G de guanosina, que dan hidrogeles metaestables frente a la cristalización del monómero.^{49,51}

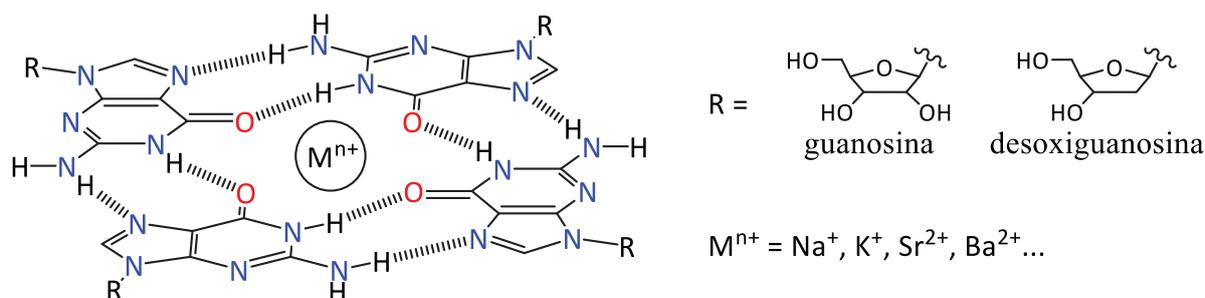


Figura I.5. Formación de tetrámeros-G4 de guanosina y desoxiguanosina, asistido por catión.

Por contra, la hidrogelificación de la segunda base purínica, la adenina, está prácticamente inexplorada. Los primeros ejemplos reportados en la literatura describen la formación de hidrogeles supramoleculares de adenina en presencia de ácidos bencenotricarboxílicos, siendo los enlaces de hidrógeno entre las dos moléculas los responsables de la gelificación.^{52,53} También, H. Liang y colaboradores mostraron que el nucleótido de adenina, adenosina 5'-monofosfato (5'-AMP) coordinado a Zn^{2+} forma un atractivo tipo de hidrogel con propiedades de auto-reparación y encapsulación.⁵⁴

Todo lo anteriormente expuesto muestra el gran potencial que presenta la química de oro(I) y nucleobases para la obtención de nuevos compuestos con propiedades de interés basadas en su autoensamblado. Así, la presencia de centros de oro(I) en los complejos promovería la aparición de propiedades fotofísicas con origen en el metal o en las posibles interacciones aurofílicas, mientras que el fragmento nucleobase permitiría su implementación en medios acuosos y, en determinados casos, la hidrogelificación.

I.3. Objetivos.

La versatilidad manifiesta del oro en su estado de oxidación +1, en el que es capaz de establecer contactos intermetálicos cortos muy estabilizantes y de aceptar enlaces de hidrógeno, hace de este metal el candidato idóneo de entre los demás elementos del bloque *d* para la síntesis de complejos con potencial capacidad gelificante supramolecular.

Por ello, se establece como objetivo principal para la presente Tesis Doctoral la obtención de nuevos ejemplos de hidrometalogeles de oro(I) basados en el auto-ensamblado, por la adecuada combinación de aurofilia y enlaces de hidrógeno, entre otras interacciones secundarias, de complejos de coordinación de oro(I) y ligandos de tipo nucleobase. El diseño de dichos complejos a través de la elección racional de los ligandos enlazados al centro metálico, a saber, nucleobase y fosfina, permitirá establecer un control en el modo y forma del posible auto-ensamblado de los mismos, ya desde la escala molecular.

La presencia de los centros de oro(I) en los hidrometalogeles puede favorecer la manifestación de la fotoluminiscencia en los mismos. En aquellos casos afirmativos, se estudiará la respuesta de su intensidad frente a estímulos de naturaleza física y/o química.

Asimismo, se pretenden subsanar algunas de las carencias científicas de que adolece la bibliografía previa existente sobre esta materia, como, por ejemplo, la ausencia de descripciones computacionales de las interacciones que sustentarían los geles supramoleculares o de estudios de las propiedades mecánicas de los geles, entre otras.

Por último, se justificarán las propiedades ópticas de los nuevos derivados sintetizados en el estado sólido y, si procede, en la forma de hidrometalogel, a partir de cálculos computacionales *ab initio*.

CAPÍTULO 1

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS HIDROMETALOGELÉS BASADOS EN MONOFOSFINO DERIVADOS DE ORO(I) Y ADENINA.

1.1. Introducción.

En la **Introducción General** se indicó que una posible estrategia para la preparación de complejos de oro(I) con capacidad hidrogelificante consistiría en la coordinación del fragmento metálico deseado a una molécula tal, que en su forma libre exhiba un patrón de interacciones secundarias robusto y predecible, que pueda conducir a la hidrogelificación.

En esta misma línea de pensamiento, un concepto de utilidad es la **analogía isolobular** de R. Hoffmann.^{55,56} Según esta propuesta, la reactividad química de los fragmentos organometálicos se puede aproximar a la de funcionalidades orgánicas mínimas, atendiendo a similitudes en número, propiedades de simetría, energía aproximada y forma de los orbitales frontera de las especies orgánica e inorgánica. En particular para el oro(I), esta analogía se ha encontrado exitosa en la aproximación del fragmento catiónico $[\text{AuL}]^+$ (L = ligando neutro dador de dos electrones) con el átomo de hidrógeno (H^+) y diversos carbocationes (R^+),⁵⁷ lo que explicaría, entre otros muchos ejemplos, la formación de clústeres heteropolimetálicos complejos como $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$, del que se conoce el hidruro análogo $[\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}]$.⁵⁸ En nuestro grupo de investigación, esta misma analogía se empleó en la aproximación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ al arilo $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, previendo que en su reacción con $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ se obtuviera un complejo heteropolimetálico sustentado por interacciones no soportadas $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Hg}^{\text{II}}$ e interacciones de apilamiento $\pi-\pi$, de forma similar a cómo $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ forma complejos columnares alternados con otros hidrocarburos aromáticos.⁵⁹⁻⁶¹ Esta analogía se respaldó experimentalmente mediante la determinación de la estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]_2[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ por difracción de rayos-X, con cálculos teóricos de la fortaleza de la interacción entre los fragmentos de Hg^{II} y Au^{I} , y por medidas de supresión de la fluorescencia (*quenching*) de la molécula de naftaleno en disolución de diclorometano.^{62,63}

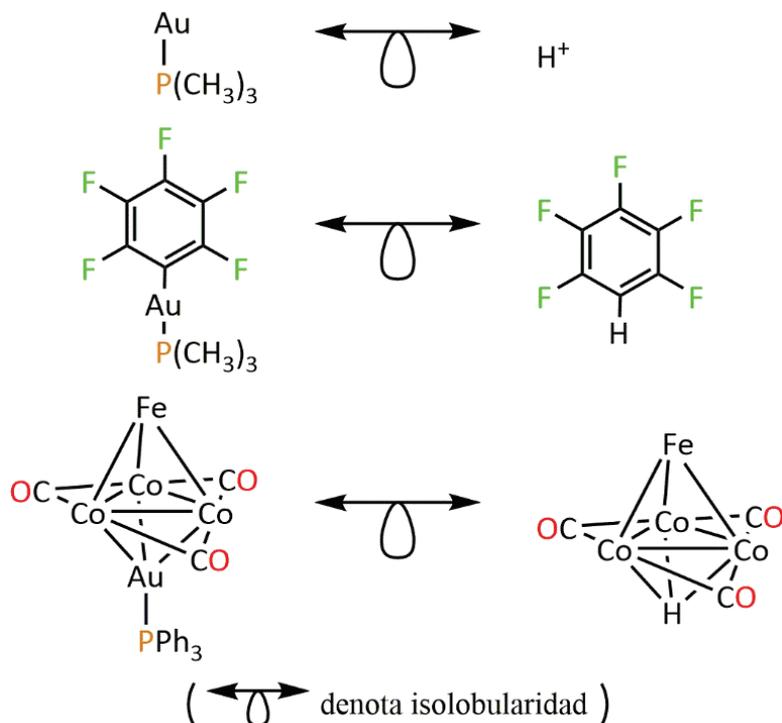


Figura 1.1. Ejemplos de la analogía isolobular del fragmento $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ con el catión hidrógeno. Se han suprimido los ligandos CO terminales en $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$ por claridad.

La molécula que se ha elegido para la preparación de complejos hidrogelificantes de oro(I) es la nucleobase **adenina**, que presenta una gran versatilidad para la formación de estructuras supramoleculares por diversos patrones de enlaces de hidrógeno e interacciones de apilamiento π - π . Así, se ha descrito la formación de homodímeros y homopolímeros de adenina o sus derivados, y de heterodímeros con las restantes bases nitrogenadas; además, dispone de varias posiciones *N*-dadoras susceptibles de coordinarse a iones metálicos.^{48,64,65} Con respecto al oro(I), su química con adenina reportada con anterioridad a la realización de este trabajo muestra que, como era esperable, las diversas unidades $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ (o $[\text{Au}_2(\mu\text{-diphos})]^{2+}$) empleadas ocupan la posición del átomo de hidrógeno ^9NH , que se ha eliminado por desprotonación de la nucleobase. Sin embargo, las estructuras cristalinas determinadas por difracción de rayos-X de estos derivados muestran que sus empaquetamientos supramoleculares son muy dependientes del impedimento estérico que impone cada ligando fosfina. Así, cuando se emplea trietilfosfina, las unidades moleculares $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PEt}_3)]$ se disponen en su ordenamiento cristalino formando una cinta infinita de

adenina sustentada por enlaces de hidrógeno (homopolímero de adenina; **Figura 1.2**, izquierda).⁶⁶ Por el contrario, en la estructura del derivado con trifenilfosfina, mucho más voluminosa que la anterior, esta cinta se interrumpe y solo se observa la asociación de las moléculas en pares por enlaces de hidrógeno (homodímero de adenina; **Figura 1.2**, derecha).⁶⁷

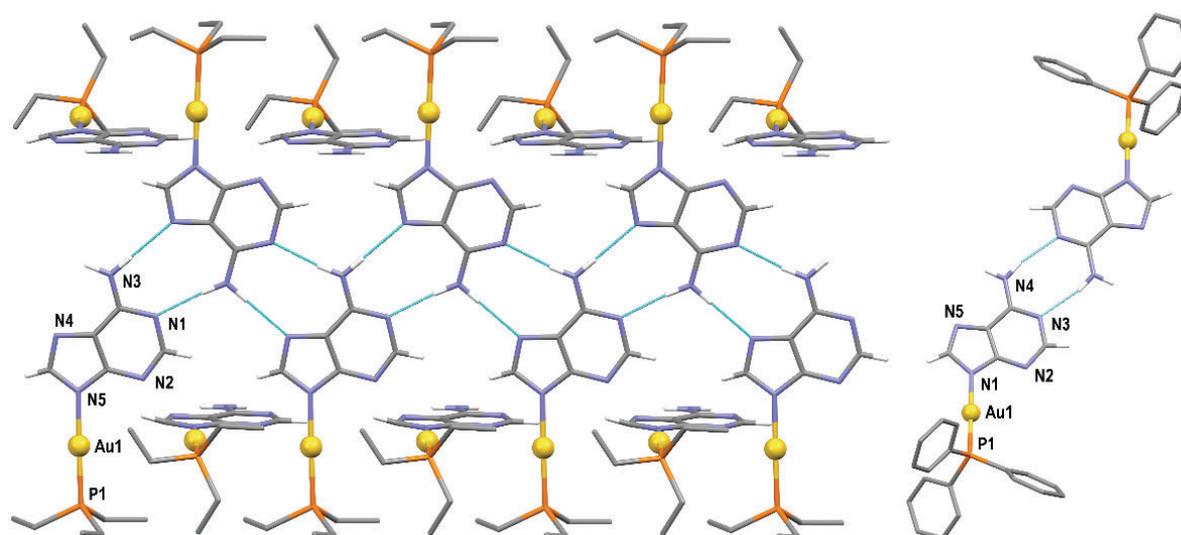
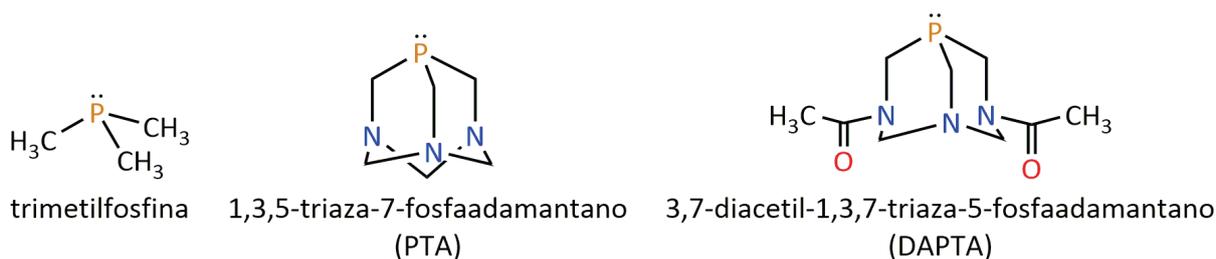


Figura 1.2. Expansión por enlaces de hidrógeno entre los ligandos adeninato (línea discontinua azul) de las estructuras cristalinas de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$ (izquierda), PPh_3 (derecha)). Se han omitido los átomos de hidrógeno de los ligandos fosfina por claridad. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

A la vista de lo expuesto, se espera que la sustitución del átomo de hidrógeno ácido de la adenina por una unidad $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ poco voluminosa y soluble en agua, la cual, como se ha explicado, es isolobular con el átomo de hidrógeno que reemplazará, de lugar a supraestructuras similares a las observadas en adenina por acción única de los enlaces de hidrógeno, junto con la posible formación adicional de interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ no soportadas por los ligandos. Para este propósito, se van a estudiar las fosfinas que se presentan en el **Esquema 1.1**, a saber, trimetilfosfina (PMe_3), 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA) y 3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-fosfaadamantano (DAPTA), presentando las tres un ángulo cónico menor que las empleadas en los ejemplos anteriores.

Esquema 1.1. Fosfinas consideradas para la síntesis de derivados mononucleares de oro(I) y adenina.



El estudio de los escasos ejemplos reportados de LMWGs de oro(I) funcionales en agua muestra la importancia -imprescindible- de la acción de los enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares (aurofilia, apilamiento π - π , etc.) para que se produzca la gelificación, observándose además una diferenciación clara en la disposición relativa de dichas fuerzas en las tres direcciones del espacio. Así, se alcanza una suerte de jerarquización entre ellas y, con ello, una preferencia por un crecimiento “anisotrópico” de las estructuras supramoleculares que, intuitivamente, se trasladaría a las fibras del estado de gel. La doble posibilidad de los monofosfino derivados de oro(I) y adenina de auto-ensamblarse, por enlaces de hidrógeno en cualquiera de los múltiples patrones descritos, por una parte, y por interacciones aurofílicas poco impedidas por los ligandos fosfina seleccionados, por otra, los convertiría en buenos candidatos para la formación de hidrometalogeles.

Así, a continuación, se presenta la síntesis y caracterización de diversos derivados monometálicos de oro(I) y adenina, en los que se estudia el impacto directo de las propiedades y características del ligando fosfina considerado tanto en las estructuras cristalinas como en el variado comportamiento en disolución acuosa que se observa. En especial, se estudiarán con detenimiento las propiedades ópticas de los derivados preparados en fase sólida, en disolución acuosa y, si procede, en forma de hidrometalogel. En aquellos casos en que la disolución del complejo en agua conduzca a la formación de un hidrometalogel estable, dicho análisis se completará con la determinación de su nanoestructura por técnicas de microscopía electrónica TEM y *cryo*-STEM, y de sus propiedades mecánicas mediante ensayos reológicos oscilatorios de barrido de tensiones y frecuencias. Por último, en los casos en que se considere apropiado, se realizarán cálculos teóricos de fortaleza de interacción entre fragmentos con el fin de profundizar en la naturaleza de las interacciones presentes en las estructuras cristalinas (y, presumiblemente, en los hidrometalogeles) de los nuevos complejos sintetizados.

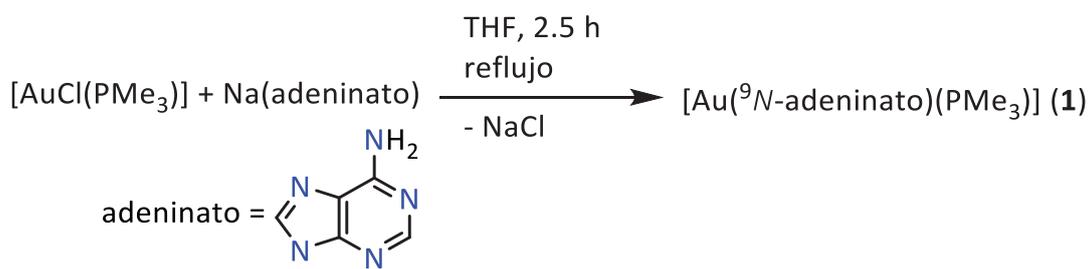
1.2. Derivado [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**).

La primera estrategia sintética seguida ha consistido en la coordinación del fragmento [Au(PMe₃)]⁺, proveniente del complejo [AuCl(PMe₃)], al anión obtenido por desprotonación de la adenina (en adelante, anión adeninato), para la formación del compuesto neutro de oro(I) [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**).

1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

La síntesis de [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**) se ha adaptado a partir del procedimiento reportado en la bibliografía por H. Raubenheimer y colaboradores.⁶⁸ En aquel, la caracterización de **1** es correcta y suficiente, pero no describe ni sus propiedades ópticas y reológicas ni su estructura cristalina, detalles que en este trabajo sí se presentan. Para su preparación, se hace reaccionar [AuCl(PMe₃)] en disolución de tetrahidrofurano con una cantidad equimolecular de adeninato de sodio, a la temperatura de reflujo. Al término de la reacción, se elimina el disolvente a presión reducida, se extrae el producto de interés en etanol absoluto, eliminando los subproductos por filtración sobre un lecho de tierra de diatomeas, y se aísla por concentración a vacío y adición de *n*-hexano (**Esquema 1.2**). El sólido blanco así obtenido es soluble en agua, metanol y etanol, parcialmente soluble en diclorometano, cloroformo y tetrahidrofurano, e insoluble en *n*-hexano, dietiléter y diisopropiléter.

Esquema 1.2. Síntesis de [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**).



Los datos analíticos y espectroscópicos de **1** son consistentes con el desplazamiento completo del anión cloruro del precursor de oro(I) por el nuevo ligando adeninato. Así, la desaparición de una banda ancha entre 2791-2690 cm⁻¹ en el espectro UATR-IR de **1** respecto del de la adenina libre, relacionada con la tensión de enlace ν(⁹N-H), evidencia la

desprotonación del ligando, y podría indicar que la unidad $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ se coordina a esa posición vacante tal y como se ha observado en la estructura cristalina de otros derivados análogos.⁶⁶⁻⁶⁸ Además, la observación de las vibraciones de tensión del grupo ${}^6\text{C-NH}_2$ a 3249, 3076 y 2898 cm^{-1} ha sido interpretada previamente como un indicio de que la metalación no sucede en el grupo funcional amino.⁶⁸

El espectro ${}^1\text{H}$ RMN de **1** registrado en cloroformo deuterado muestra las resonancias de los protones del ligando adeninato como singletes, a 8.32 (${}^2\text{CH}$), 7.75 (${}^8\text{CH}$) y 5.33 ppm (NH_2), acompañadas por la señal de los grupos metilo del ligando trimetilfosfina a 1.70 ppm, como doblete (${}^2J_{\text{PH}} = 12\text{ Hz}$) por acoplamiento al átomo de fósforo, en perfecta relación de integrales. Por su parte, el espectro ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ RMN muestra una única resonancia singlete a -11.47 ppm, confirmando la presencia de un solo tipo de átomo de fósforo.

Por último, se han registrado los espectros ESI-MS de **1** en sus modos positivo y negativo. Así, en el modo positivo se detectan tanto el ion molecular protonado $[\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]+\text{H}^+$ (408.1 Da) como las especies de oro(I) $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ (273.0 Da) y $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (349.1 Da), además del ligando adenina protonado (136.1 Da). Por su parte, en el modo negativo se encuentra el anión adeninato (134.1 Da). En todos los casos, las distribuciones isotópicas encontradas experimentalmente son comparables con las simuladas.

1.2.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X.

Se han obtenido monocristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos-X mediante la difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada de **1** en diclorometano a temperatura ambiente. Las principales distancias y ángulos de enlace e interacción, así como los detalles de la toma de datos y el refinamiento de la estructura cristalina se pueden encontrar en el apartado **E.4.** de la **Sección Experimental**.

El complejo **1** cristaliza en el grupo espacial $P 2_12_12_1$, perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico, con una ocupancia de ocho moléculas por celdilla unidad. Así, la unidad asimétrica de repetición de **1** (**Figura 1.3**) está integrada por dos unidades formadas por la coordinación del fragmento $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la posición ^9N del ligando adeninato, en disposición dicoordinada lineal, tal y como sugerían los datos espectroscópicos y el análisis estructural de los análogos con diferentes fosfinas previamente reportados.⁶⁶⁻⁶⁸ Las distancias de enlace Au-P de 2.233(3) y 2.231(3) Å, y Au-N de 2.048(10) y 2.043(10) Å, son comparables a las de los derivados análogos mono- y dinucleares mencionados: $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PEt}_3)]$, Au-P: 2.238(2), Au-N: 2.057(5) Å;⁶⁶ $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PPh}_3)]$, Au-P: 2.240(1), Au-N: 2.038(4) Å;⁶⁷ $[\{\text{Au}(^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dppp})]$, Au-P: 2.2347(11), 2.2361(10), Au-N: 2.040(4), 2.036(6) Å.⁶⁸ Sin embargo, y a diferencia de estos, el complejo **1** muestra un nuevo motivo estructural basado en el establecimiento de interacciones aurofílicas, de 3.2081(6) Å de distancia, entre las moléculas que conforman la unidad asimétrica. De hecho, las moléculas de **1** muestran una leve desviación respecto de la linealidad (ángulos N-Au-P: 175.3(3), 173.4(3)°) en la dirección de aproximación de los centros de oro(I), como una posible consecuencia de ella.

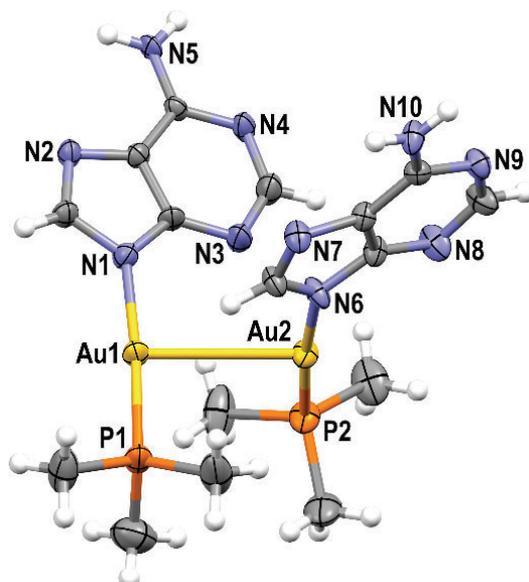


Figura 1.3. Unidad asimétrica de repetición de **1** (elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

La disposición supramolecular de los dímeros aurofílicos de **1** está determinada por la capacidad de la adenina de autoensamblarse por enlaces de hidrógeno. Cada ligando adeninato actúa como dador y aceptor en dos pares de enlaces de hidrógeno entre las posiciones atómicas ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$ y ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, y cuyos parámetros geométricos se indexan en la **Tabla 1.1**. Este patrón de enlaces forma un polímero infinito lineal ya descrito para esta nucleobase (cinta de adenina),⁴⁸ pero, como el complejo **1** incorpora en la posición ${}^9\text{N}$ un fragmento metálico capaz de formar homodímeros (ver **apartado 1.1**), estas cintas se asocian de forma perpendicular a lo largo de su recorrido por interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (ángulo diedro ${}^9\text{N-Au}\cdots\text{Au-}{}^9\text{N}$, 80.845°) dando lugar a una supraestructura en forma de lámina plegada (**Figura 1.4**). Esta estructura será de gran importancia en la descripción de las propiedades de **1** como hidrometalogelificante (ver **Apartado 1.2.6**). En estas láminas, los centros de oro(I) quedan en las líneas de pliegue, con una distancia entre dímeros consecutivos de 4.914 \AA , mostrando que la interacción aurofílica no se extiende entre ellos. La explicación más probable a este hecho es que en esta disposición estructural se maximizaría la formación de enlaces de hidrógeno que, por su número, supondrán una fuente de estabilización mayor que la aurofilia. Se ha descrito recientemente un empaquetamiento estructural en lámina plegada, de gran similitud a **1**, para los complejos organometálicos solubles en agua $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PTA})]$

y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DAPTA})]\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, donde los contactos por enlace de hidrógeno se sustituyen por interacciones π - π entre los anillos pentafluorofenilo.⁶⁹

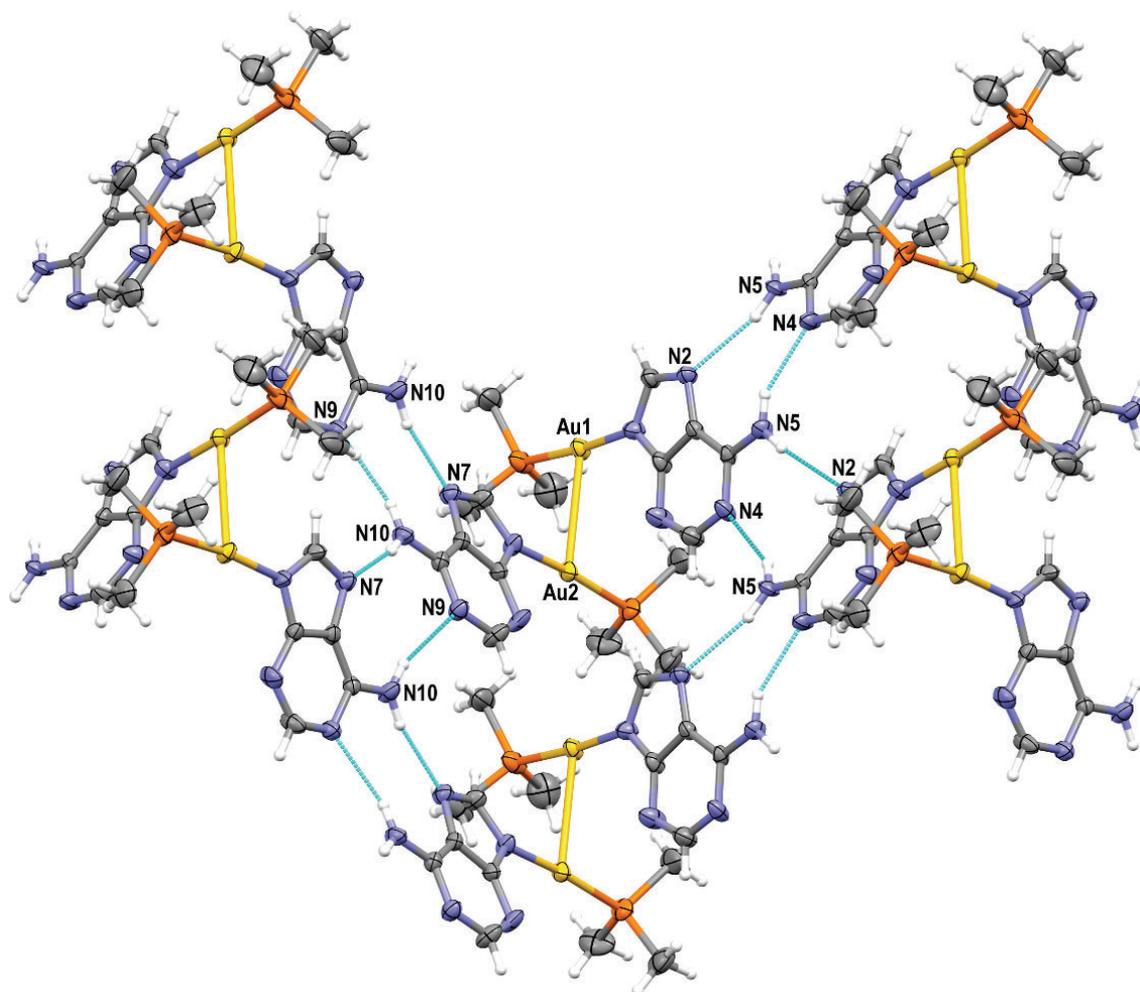


Figura 1.4. Expansión de la estructura cristalina de **1** por enlaces de hidrógeno (línea discontinua azul) e interacciones aurofílicas (enlace sólido amarillo, elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

Tabla 1.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **1**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\theta(\text{D-H}\cdots\text{A})$
N5-H5A...N2 ^{#1}	0.86	2.21	3.051(13)	165.4
N5-H5B...N4 ^{#2}	0.86	2.12	2.913(14)	153.0
N10-H10D...N7 ^{#3}	0.86	2.07	2.909(14)	166.5
N10-H10E...N9 ^{#4}	0.86	2.25	3.083(14)	162.8

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $x + 1/2, -y + 5/2, -z + 1$;

#2: $x - 1/2, -y + 5/2, -z + 1$;

#3: $x + 1/2, -y + 5/2, -z + 2$;

#4: $x - 1/2, -y + 5/2, -z + 2$.

1.2.3. Estudio teórico de la fortaleza de las interacciones.

La descripción y modelado teórico de las interacciones débiles es un aspecto clave para apoyar la correcta caracterización de un sistema gelificante supramolecular, como se deduce del hecho de que la cohesión y existencia de estos materiales dependa tan solo de su acción. Por ello, en este apartado se presenta el estudio teórico a los niveles de cálculo RHF y MP2 de la fortaleza de las dos principales interacciones observadas en la estructura cristalina de **1**, a saber, la interacción aurofílica $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ y los enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H} \cdots {}^7\text{N}$, sobre modelos computacionales construidos para tal propósito. Es importante señalar que ninguna de las publicaciones previas a este trabajo que traten sobre metalogeles de oro, en cualquiera de sus estados de oxidación, +1 o +3, ha profundizado en el análisis computacional de las interacciones que sustenten el material.

La base para la construcción de los modelos es, a su vez, el modelo simplificado $[\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})(\text{PH}_3)]$ en el que, a partir de la estructura de rayos-X de **1**, se han sustituido los grupos metilo de la fosfina por átomos de hidrógeno, tanto para eliminar posibles interacciones secundarias que desvirtuaran el resultado de los cálculos, como para reducir el coste computacional expresado en tiempo de cálculo del mismo. Esta estructura ha sido optimizada sin restricciones geométricas al nivel DFT/PBE, manteniéndose después intacta en la producción de los dos modelos de interacción. El funcional de correlación e intercambio empleado, diseñado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), ha sido ampliamente utilizado desde su publicación en 1996, y proporciona muy buenos resultados en la descripción computacional de las interacciones metalofílicas.⁷⁰

Para la descripción de la atracción aurofílica, exenta de otras, se han dispuesto de forma ortogonal dos unidades $[\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})(\text{PH}_3)]$ (ángulo diedro P-Au^I...Au^I-P, 90.314°) enfrentando sus átomos de oro y respetando la disposición relativa de los ligandos adeninato con respecto a lo observado en la estructura cristalina (modelo **1a**).

Por su parte, la interacción por enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H} \cdots {}^7\text{N}$ se ha evaluado en un modelo en el que se enfrentan dos moléculas $[\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})(\text{PH}_3)]$ a través de sus ligandos adeninato, de tal forma que se da cuenta de dos enlaces de hidrógeno de ese tipo (modelo **1b**).

La distancia entre los centros de oro en **1b** es lo suficientemente larga ($> 12.0 \text{ \AA}$) como para obviar el efecto de la atracción aurofílica en la estabilización energética total de este sistema.

Para cada modelo se ha calculado a diferentes valores de la distancia de interacción (R) la energía de interacción ($V(R)$), como la diferencia entre la energía de la “supermolécula” AB y la de las moléculas A y B por separado, teniendo en cuenta el error de superposición de conjuntos de base con la corrección de *counterpoise*. Para el modelo **1a** la distancia R se corresponde con la medida entre los centros de oro(I) ($\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$), mientras que en **1b**, para modelizar los dos enlaces de hidrógeno simultáneamente, se ha variado la distancia entre los centroides de los anillos de pirimidina de los ligandos adeninato, que después se ha convertido en distancias $\text{H} \cdots \text{N}$. Los puntos de energía así obtenidos se han ajustado a la función de cuatro parámetros de Herschbach-Laurie para derivar las distancias de equilibrio correspondientes al mínimo de energía de la curva (ver el **Apartado E.5.** de la **Sección Experimental**).

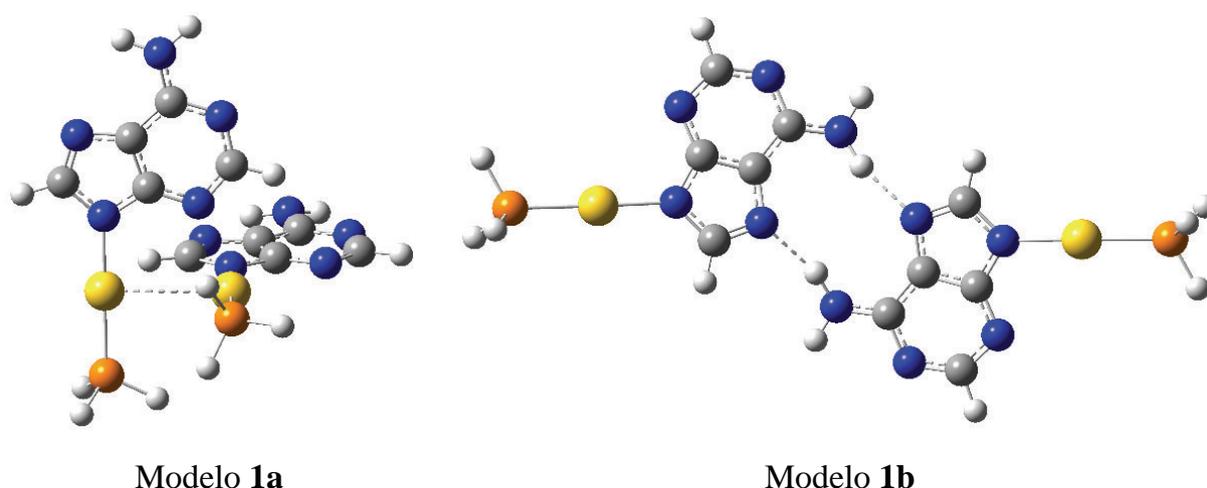


Figura 1.5. Modelos teóricos $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PH}_3)]_2$ **1a** y **1b**, para el estudio de las interacciones $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ y ${}^6\text{CN-H} \cdots {}^7\text{N}$ encontradas en la estructura de rayos-X de **1**.

En la **Figura 1.6** (modelo **1a**) y **Figura 1.7** (modelo **1b**) se recogen las curvas de interacción obtenidas a los niveles de teoría RHF y MP2. Para el modelo **1a**, la curva a nivel RHF es repulsiva a todas las distancias R , de acuerdo con el carácter dispersivo y relativista de la atracción aurofílica. Como el nivel RHF no describe en ninguna forma los efectos de correlación electrónica dinámica (dispersión), la interacción entre las unidades $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PH}_3)]$ está dominada en todo el rango de distancias considerado por la repulsión

electrostática entre los centros metálicos, con carga formal +1. Respecto a la curva a nivel MP2, se obtiene un mínimo de interacción de $-31.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a la distancia $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ de 3.39 \AA , aproximadamente 0.19 \AA más larga que la obtenida experimentalmente por difracción de rayos-X ($3.2081(6) \text{ \AA}$). Este valor de energía la sitúa como una interacción aurofílica de fortaleza intermedia, en comparación con los determinados por P. Pyykkö y colaboradores para sistemas modelo $[\text{AuX}(\text{PH}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{CH}$)⁷¹ y $[\text{AuCIL}]_2$ ($\text{L} = \text{NF}_3, \text{CO}, \text{CH}_3, \text{CNCH}_3, \text{PF}_3, \text{SH}_2, \text{NH}_3, \text{py}$, entre otros),⁷² con valores entre -10.5 y $-38.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

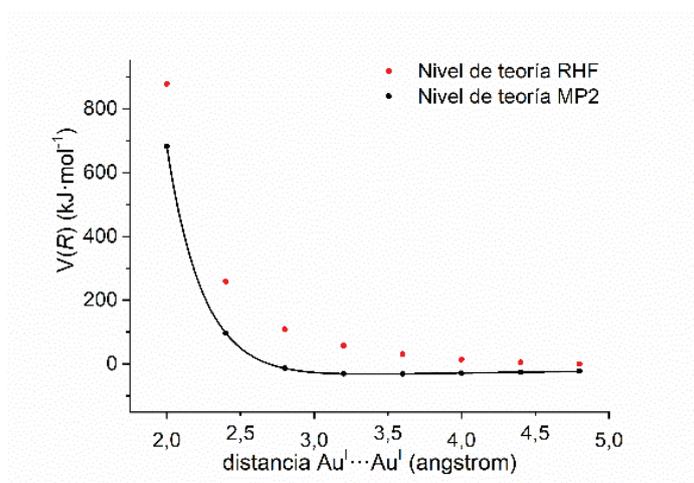


Figura 1.6. Curvas de interacción a los niveles RHF (rojo) y MP2 (negro), para el modelo **1a**.

En el modelo **1b**, las curvas a los dos niveles de teoría encuentran un mínimo de atracción, pero asociados a diferente distancia y energía. Mientras que al nivel RHF la interacción entre fragmentos da lugar a una estabilización de $-37.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a la distancia de equilibrio $\text{H}\cdots\text{N}$ de 2.21 \AA ($-18.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por cada enlace de hidrógeno), al nivel MP2 aumenta hasta $-52.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-26.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por cada enlace de hidrógeno) para una distancia más corta, de 2.14 \AA . Esta diferencia de resultados entre los dos niveles de teoría ilustra la importancia de los efectos dispersivos en la descripción de esta interacción, atendiendo al mismo razonamiento expuesto antes en el caso del modelo **1a**. Como por su propia definición el método de cálculo RHF no describe la correlación electrónica, la energía que expresa se puede adscribir íntegramente a interacciones entre dipolos permanentes (atracción electrostática). El método de cálculo MP2, por su parte, describe tanto la atracción electrostática como los efectos de correlación electrónica; por tanto, la diferencia entre las

energías MP2 y RHF a la distancia de equilibrio MP2 correspondería a la estabilización proveniente de los efectos de dispersión, que daría cuenta de aproximadamente el 30% de la estabilización total. El 70% restante es explicado por la energía RHF, como atracción entre los dipolos permanentes que forman el par dador-aceptor del enlace de hidrógeno. Esta información se resume en la **Tabla 1.2**.

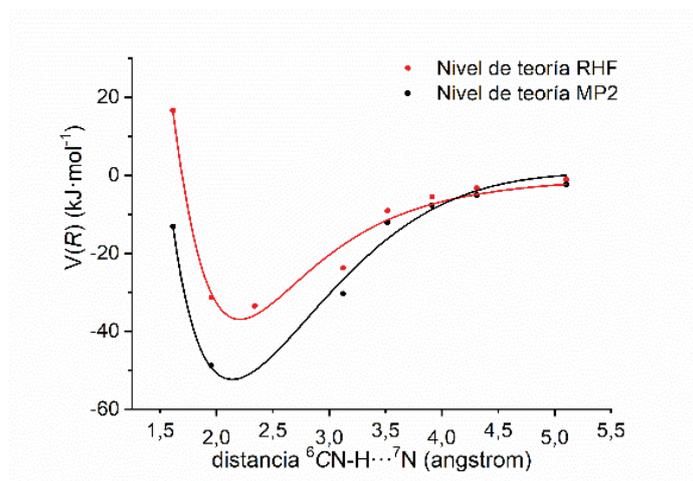


Figura 1.7. Curvas de interacción a los niveles RHF (rojo) y MP2 (negro), para el modelo **1b**.

De acuerdo con lo que se comentó en el **Apartado I.1.**, estos resultados son consistentes con una fortaleza similar de los dos tipos de interacción, aurofilia y enlace de hidrógeno, y con la posibilidad de un autoensamblado cooperativo que explique las diferentes disposiciones supramoleculares de los derivados $[\text{Au}({}^9\text{N-adeninato})(\text{fosfina})]$.

Tabla 1.2. Distancias de equilibrio y energías de interacción para los modelos **1a** y **1b**, a los niveles de teoría RHF y MP2.

Modelo	R_e (Au ^I ...Au ^I) (Å)	R_e (⁶ CN-H... ⁷ N) (Å)	$V(R_e)$ (kJ·mol ⁻¹)
Modelo 1a			
RHF	No enlazante	-	No enlazante
MP2	3.39	-	-31.4
Modelo 1b			
RHF	-	2.21	-37.0*
MP2	-	2.14	-52.4*

* Para dos enlaces de hidrógeno.

1.2.4. Estudio de las propiedades ópticas.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-Vis del complejo **1** y de la nucleobase adenina en disolución acuosa, a concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M. Los dos espectros muestran una absorción intensa a alta energía (201 nm para **1**; 207 nm para adenina), acompañada de otra más débil a menor energía (264 nm para **1**; 260 nm para adenina). Este hecho sugiere que las transiciones responsables de la absorción en **1** tienen un origen similar a las observadas en la adenina libre, por lo que se asignan a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ originadas en la densidad π -deslocalizada de la adenina. En este sentido, E. R. T. Tiekink y colaboradores mostraron, en base al análisis de los espectros de absorción de adenosina, $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PEt}_3)]$ en disolución acuosa, que el espectro de absorción del análogo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PEt}_3)]$ es esencialmente la suma de la absorción del ligando adenina y de la unidad fosfinaoro(I), esta última perturbando tan solo levemente el sistema π -deslocalizado de la adenina.⁶⁶

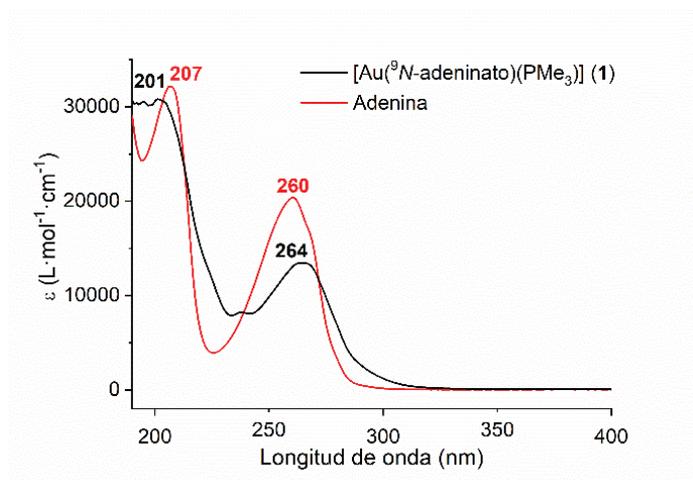


Figura 1.8. Espectro de absorción UV-Vis de adenina (rojo) y **1** (negro) en disolución acuosa.

Se han medido además sus propiedades fotoemisivas en fase sólida a temperatura ambiente y a 77 K. El complejo **1** exhibe una emisión luminiscente de color azul a 441 nm al ser excitado a 338 nm. Al disminuir la temperatura a 77 K, las bandas de excitación y emisión se desplazan ligeramente a mayores energías, 311 y 432 nm, respectivamente (**Figura 1.9**).

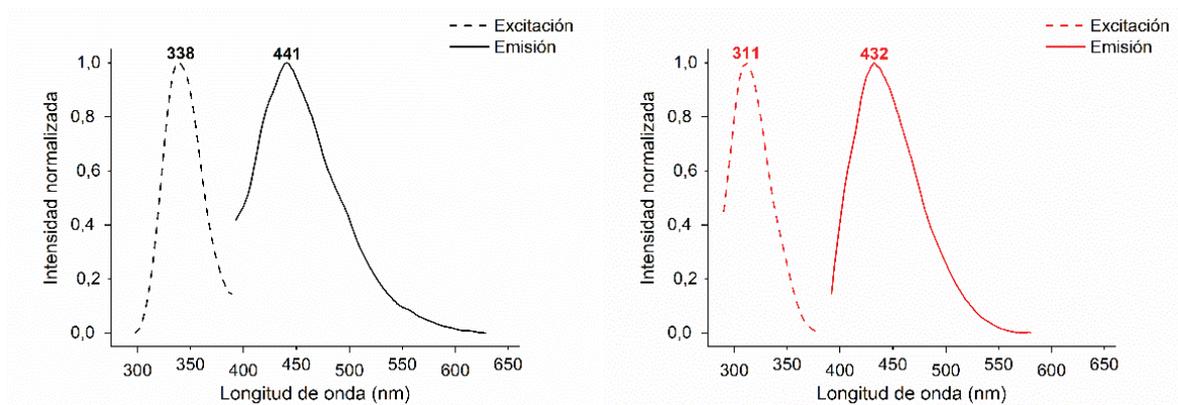


Figura 1.9. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de **1**, a temperatura ambiente (negro) y 77 K (rojo).

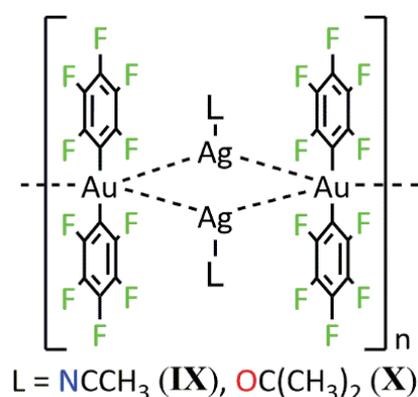
Por último, se ha determinado el tiempo de vida asociado a la emisión a temperatura ambiente con el empleo de un nanoLED de 320 nm. El decaimiento obtenido se ha ajustado con una función exponencial de tres términos, que proporciona un valor de tiempo de vida, ponderado por la contribución de cada término, de 10.3 ns. Este tiempo tan corto sugiere que la emisión tiene origen en una transición permitida entre estados de multiplicidad singlete, y que por tanto es un proceso fluorescente.

1.2.5. Estudio de la agregación en disolución acuosa.

A continuación, se presenta el estudio combinado de medidas de fotoluminiscencia en disolución acuosa y experimentos ^1H PGSE RMN en agua deuterada, a diferentes concentraciones de **1** en ambos casos. Estos experimentos permitirán el estudio de la posible agregación en disolución de **1** a través de enlaces de hidrógeno y/o atracción aurofílica, lo que, como se ha explicado anteriormente, es uno de los pasos previos conducentes a la hidrogelificación de los compuestos de oro(I).

Estudio de la oligomerización por medidas de fotoluminiscencia.

Nuestro grupo de investigación ha observado que el comportamiento fotofísico de los complejos heteropolimetálicos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{AgL})_2]_n$ ($\text{L} = \text{NCCH}_3$, **IX**; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$, **X**), en disolución de acetonitrilo o acetona respectivamente, no respeta la ley de Beer-Lambert.^{73,74} Al incrementar la concentración del complejo en cuestión, tanto el límite de absorción UV-Vis como los máximos de excitación y emisión luminiscente se desplazan hacia mayores longitudes de onda, hecho que se ha interpretado como un indicio de la oligomerización en disolución de las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 a través de interacciones aurofílicas. En efecto, la formación de nuevas interacciones aurofílicas genera estados electrónicos que permiten la transición $5d\sigma^* \rightarrow 6p_z$, responsable de la aparición de bandas de absorción poco intensas de baja energía en la región entre 300 – 400 nm.⁷⁵ Asimismo, como se mostró en la **Figura I.2**, se reduce la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO, explicando la reducción de la energía de la emisión fotoluminiscente (desplazamiento hacia el rojo).



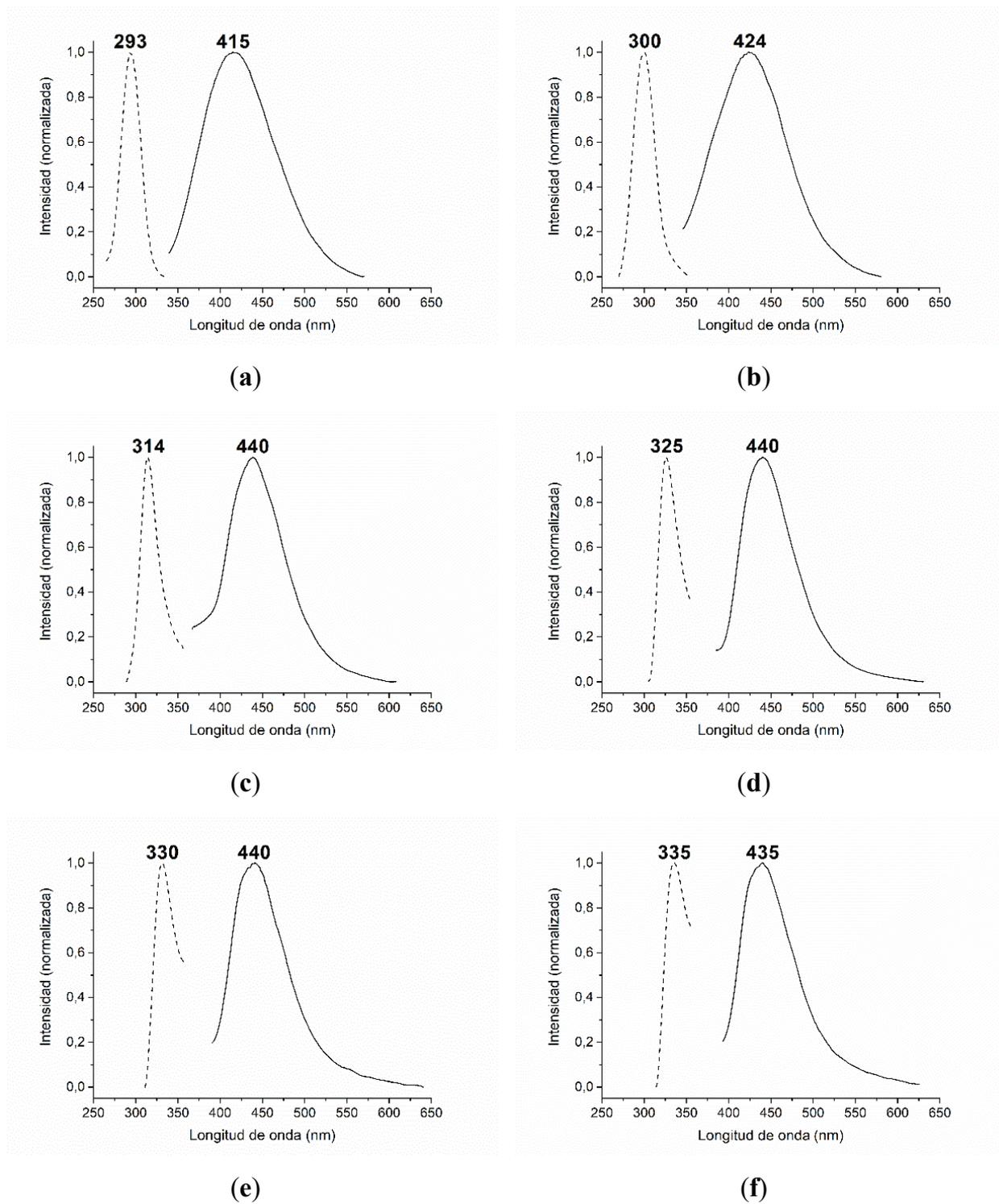


Figura 1.10. Espectros de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de **1** en disolución acuosa, a las concentraciones 0.2 mM (a), 0.5 mM (b), 1.2 mM (c), 5.0 mM (d), 10.0 mM (e) y 15.0 mM (f).

En primer lugar, se han registrado los espectros de excitación y emisión de **1** en agua MilliQ desoxigenada por borboteo de argón, a las concentraciones 0.2 mM (a), 0.5 mM (b), 1.2 mM (c), 5.0 mM (d), 10.0 mM (e) y 15.0 mM (f), que se recogen en la **Figura 1.10**. Como puede comprobarse por inspección de dicha figura, el máximo de la banda de excitación, y en menor medida el de la banda de emisión, se desplazan hacia mayores longitudes de onda (menores energías) al aumentar progresivamente la concentración de **1** en disolución.

La **Figura 1.11** (derecha) representa los valores de la longitud de onda máxima de excitación y emisión en función de la concentración de **1**. En ella se evidencia que existe una determinada concentración que diferencia dos tipos de comportamiento fotofísico: así, mientras que entre 0.2 y 5.0 mM el desplazamiento de los máximos es brusco (área roja), a partir de 5.0 mM los perfiles de excitación y emisión permanecen prácticamente constantes y tienden hacia los observados en estado sólido ($\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$; área azul), que se pueden asimilar como los valores límite para concentración infinita.

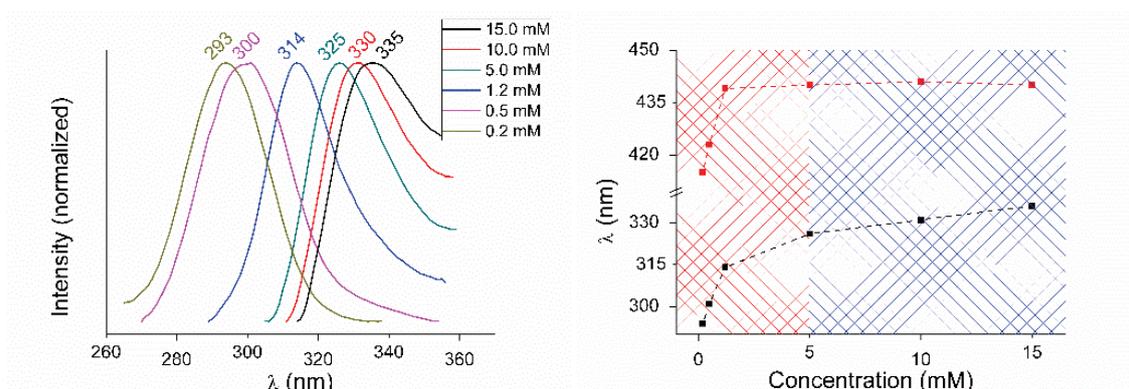


Figura 1.11. A la izquierda: colección de espectros (normalizados) de excitación de **1** a diferentes concentraciones en disolución acuosa. A la derecha: máximos de excitación (cuadrados negros) y emisión (cuadrados rojos) de **1** a diferentes concentraciones en disolución acuosa.

A la vista de lo ya expuesto y de los resultados obtenidos, se propone que el desplazamiento hacia el rojo de los espectros de luminiscencia en el intervalo de bajas concentraciones tiene su origen en la formación de oligómeros de pocos miembros en disolución a través de interacciones aurofílicas.

Como soporte a esta propuesta de oligomerización a través de interacciones $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$, se han desarrollado tres modelos teóricos de agregación, monómero (modelo **1c**), dímero (modelo **1d**) y trímero (modelo **1e**), asociados únicamente a través de interacciones aurofílicas (**Figura 1.12**). Las estructuras se han optimizado sin restricciones geométricas al nivel DFT/PBE, y sobre cada uno de esos mínimos se ha llevado a cabo un segundo cálculo TD-DFT de la energía e intensidad (fuerza del oscilador) de las cinco primeras excitaciones singlete-singlete, teniendo en cuenta el efecto del disolvente a través de su permitividad relativa (agua, $\epsilon = 78.3553$).

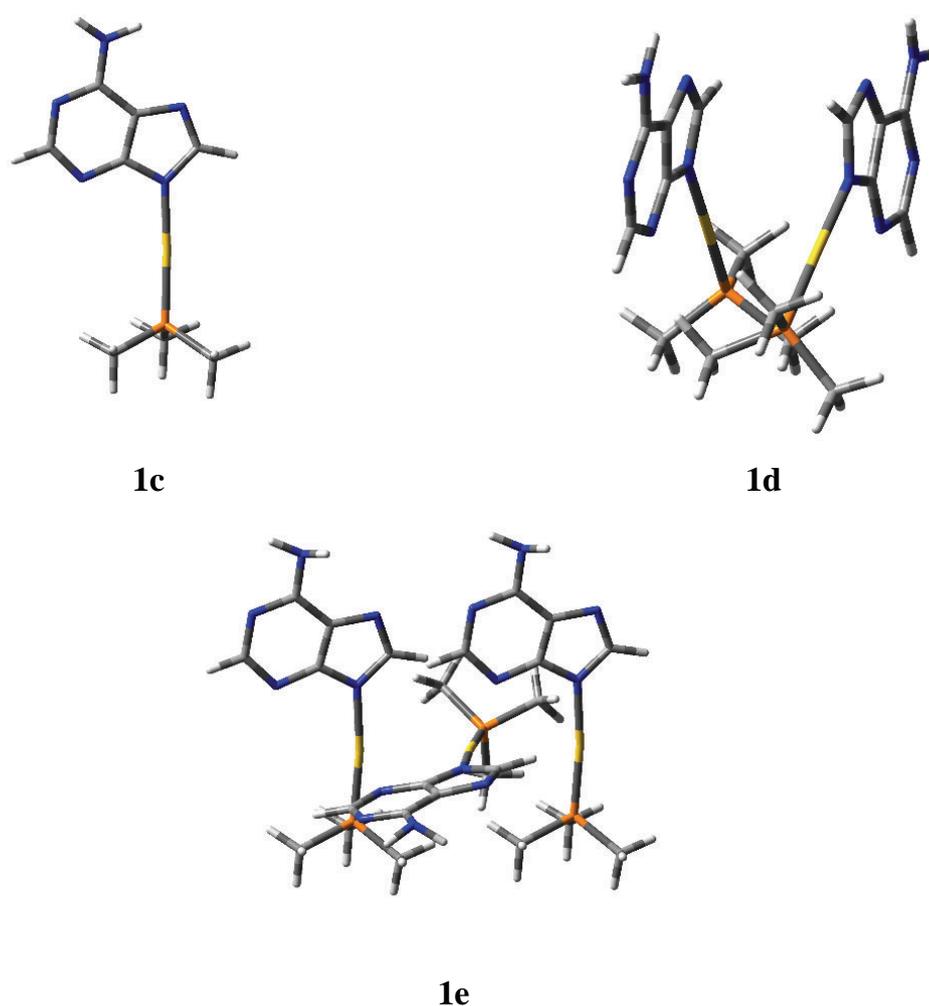


Figura 1.12. Estructuras optimizadas de los teóricos **1c** (monómero), **1d** (dímero) y **1e** (trímero).

Tal y como se puede observar en la **Tabla 1.3**, que muestra la energía y fuerza del oscilador de las excitaciones de mayor importancia de cada modelo, así como su contribución

orbitálica, la energía calculada de las bandas de excitación se desplaza a menores energías (mayores longitudes de onda) al aumentar la nuclearidad de los modelos. Esta variación recuerda a la tendencia observada en el intervalo de bajas concentraciones de la **Figura 1.11**, si bien la diferencia existente entre los valores teóricos y experimentales se puede atribuir al método de cálculo y a los conjuntos de base empleados.

Tabla 1.3. Transiciones singlete-singlete calculadas al nivel TD-DFT, para los modelos **1c-1e**.

Modelo	Transición ^a	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%) ^b		
1c	$S_0 \rightarrow S_1$	299.29	0.0103	HOMO	→	LUMO+1 (89)
	$S_0 \rightarrow S_4$	268.53	0.0698	HOMO-1	→	LUMO+1 (61)
				HOMO	→	LUMO (26)
	$S_0 \rightarrow S_5$	268.33	0.1109	HOMO	→	LUMO (41)
HOMO-1				→	LUMO+1 (37)	
1d	$S_0 \rightarrow S_1$	331.57	0.0293	HOMO	→	LUMO (76)
1e	$S_0 \rightarrow S_2$	374.50	0.0905	HOMO	→	LUMO+1 (96)
	$S_0 \rightarrow S_5$	355.24	0.0282	HOMO-1	→	LUMO+1 (47)
HOMO-1				→	LUMO (35)	

^a Se incluyen tan solo las transiciones con mayor fuerza del oscilador de entre las cinco primeras excitaciones singlete-singlete.

^b Se incluyen tan solo las contribuciones de mayor valor ($|\text{coef}|^2 \cdot 200$).

Por último, se han calculado los orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones singlete-singlete teóricas, para los tres modelos (**Figura 1.13**). Como se puede comprobar, en el modelo monómero **1c** las excitaciones se deben principalmente a la transición entre los orbitales frontera HOMO → LUMO, localizados íntegramente sobre el ligando adeninato (¹IL), y perturbadas por contribuciones del metal cuando en la transición intervienen los orbitales HOMO-1 o LUMO+1. Para el modelo dímero **1d**, los orbitales moleculares implicados en la transición HOMO → LUMO sugieren de nuevo una transición intraligando (¹IL) perturbada por el metal, que solo tendrá lugar cuando la interacción aurofílica está presente. Sobre el modelo trímero **1e** se pueden extraer conclusiones similares a las del modelo **1d** acerca tanto de la composición de los orbitales como de las transiciones.

La concordancia entre el comportamiento fotofísico en disolución acuosa medido a bajas concentraciones y el estudio teórico realizado sugiere que, en efecto, el complejo **1** experimenta procesos de oligomerización por interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$. La situación descrita por el modelo dímero **1d** resulta la más probable en cuanto a la similitud energética de los espectros de excitación experimental y teórico, aunque la disposición trímera reflejada por **1e** no es descartable.

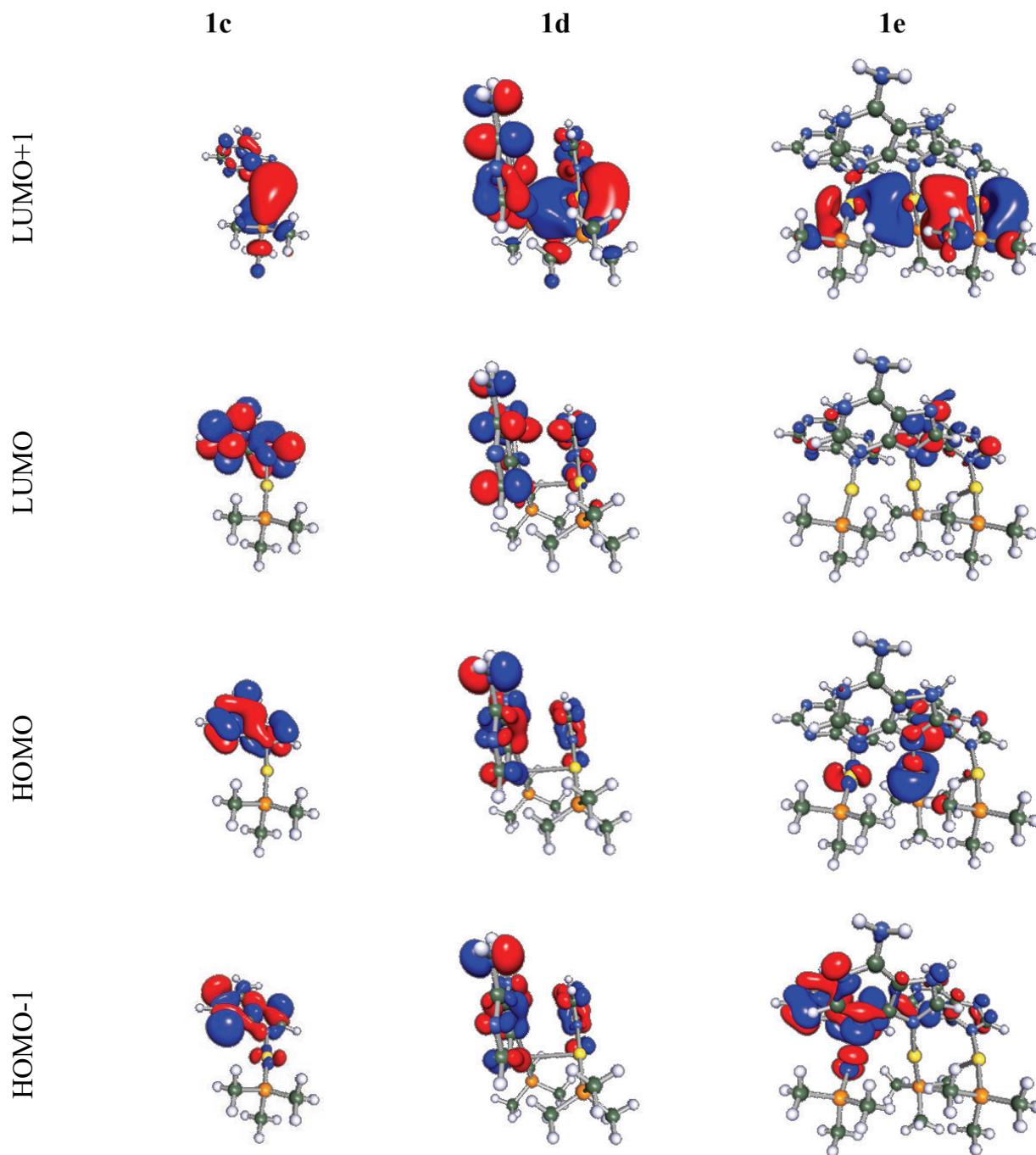


Figura 1.13. Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas.

Estudio de la oligomerización por ^1H PGSE RMN.

La técnica ^1H PGSE RMN (*Pulsed-field Gradient Spin-Echo*) ha demostrado ser de gran utilidad en la determinación de tamaños moleculares de complejos organometálicos en disolución, a partir de la obtención y posterior procesamiento de los coeficientes de difusión translacional (D_t) de las especies disueltas.^{76,77} Por ejemplo, se ha empleado para racionalizar el mecanismo de cristalización de las, en apariencia contradictorias, estructuras en estado sólido adoptadas por $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ag}(\text{tpy})\}]$ a dos temperaturas diferentes, a partir de la detección de oligómeros $[\text{Ag}(\text{tpy})]_n^{n+}$ ($n \geq 3$) por esta técnica a temperaturas bajas.⁷⁸ También, permitió la determinación del radio hidrodinámico de metalodendrimeros de oro(I), precursores de nanomateriales de oro.^{79,80}

Esta técnica se basa en la medición del eco de spin para gradientes de campo pulsado crecientes, lo que se traduce en una disminución de la intensidad de las señales de ^1H RMN de acuerdo con la expresión:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[-D_t \cdot (2\pi\gamma\delta G)^2 \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \cdot 10^4 \right] \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde I es la intensidad observada del eco de spin, I_0 es la intensidad del eco de spin en ausencia de gradiente, D_t es el coeficiente de difusión translacional, Δ (*big delta*) es el tiempo de reposo entre los puntos medios de los gradientes pulsados, δ (*little delta*) es la duración del gradiente pulsado, γ es la constante giromagnética del núcleo activo, y G es la intensidad del gradiente.

Si se multiplican ambos términos de la **Ecuación 1.1** por I_0^{-1} y se toma su logaritmo neperiano, se obtiene la **Ecuación 1.2**:

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -D_t \cdot (2\pi\gamma\delta)^2 \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \cdot 10^4 \cdot G^2 \quad \text{Ecuación 1.2}$$

De esta forma, la representación de $\ln(I \cdot I_0^{-1})$ frente a G^2 proporciona una recta cuya pendiente es directamente proporcional al valor de D_t para la especie de interés.

A su vez, el coeficiente D_t es inversamente proporcional al radio hidrodinámico (r_H) de la especie en disolución a través de la ecuación de Stokes-Einstein, que asimila dicha especie a una partícula coloidal esférica que difunde a velocidad constante:

$$D_t = \frac{k_B T}{c r_H \eta \pi} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta de la muestra, η es la viscosidad de la muestra y c es una constante que depende de la relación de radios disolvente-soluto, cuya expresión se deduce a partir de la teoría de la microfricción, propuesta por Wirtz^{81,82} y mejorada semi-empíricamente por Chen:⁸³

$$c = \frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{r_{solv}}{r_H} \right)^{2.234}} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Así, la ecuación de Stokes-Einstein permite el cálculo del radio hidrodinámico de la especie en disolución una vez conocido su coeficiente de difusión. Sin embargo, para ello se requieren parámetros específicos de la muestra de difícil medición (η , r_{solv}), por lo que se recurre al uso de patrones, externos (tetrametilsilano (TMS) o tetrakis(trimetilsilil)silano (TMSS)) o internos (disolvente residual sin deuterar), que permiten reducir la **Ecuación 1.3** a la relación:

$$\frac{D_t^{sa}}{D_t^{st}} = \frac{c^{st} \cdot r_H^{st}}{c^{sa} \cdot r_H^{sa}} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

En la **Ecuación 1.5**, los superíndices *sa* hacen referencia a valores propios de la muestra (*sample*) y *st* a los respectivos del patrón (*standard*). Por último, una vez conocido el radio hidrodinámico de la muestra, se puede calcular el número de moléculas que conforman el agregado (n) como la relación entre el volumen hidrodinámico (V_H) y el volumen molecular determinado por difracción de rayos-X (V_{RX}):

$$V_H = \frac{4\pi}{3} r_H^3 \quad \text{Ecuación 1.6}$$

$$V_{RX} = \frac{V_{CU}}{Z} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

$$n = \frac{V_H}{V_{RX}}$$

Ecuación 1.8

donde V_{CU} es el volumen de la celdilla unidad y Z es el factor de ocupancia.

Para afrontar este estudio, se han realizado experimentos ^1H PGSE RMN sobre muestras de **1** de concentración conocida en disolución de agua deuterada, con los parámetros instrumentales que se especifican en el **Apartado E.1.3.** de la **Sección Experimental.** Las concentraciones que se han estudiado son 5.0, 25.0, 50.0, 75.0 y 100.0 mM, un rango que solapa en su zona inferior con el escogido en el estudio previo de luminiscencia en disolución acuosa, y que permitirá dar una explicación completa y combinada del fenómeno de agregación de **1** por estas dos técnicas. A concentraciones superiores a 100 mM, el gran ensanchamiento de las señales en ^1H RMN impidió la estimación de D_t .

La **Figura 1.14** muestra una selección de espectros ^1H RMN medidos a diferentes gradientes de campo pulsado para las muestras de concentración 25.0 (arriba) y 100.0 mM (abajo), en la que se observan las señales ^2CH y ^8CH de adenina junto con la señal residual de agua no deuterada. Esta figura evidencia que la variación de intensidad de las señales frente a G , de la muestra con respecto al patrón, es dependiente de la concentración, lo que se traducirá en diferentes valores de D_t para cada muestra.

La **Tabla 1.4** recoge los valores de coeficiente de difusión translacional obtenidos por regresión lineal (**Ecuación 1.2**) para la señal ^2CH del ligando adeninato, así como los valores de radio hidrodinámico, volumen hidrodinámico y nuclearidad de los agregados que de ellos se deducen, para cada concentración estudiada. Asimismo, la **Figura 1.15** representa D_t y n frente a la concentración de **1**.

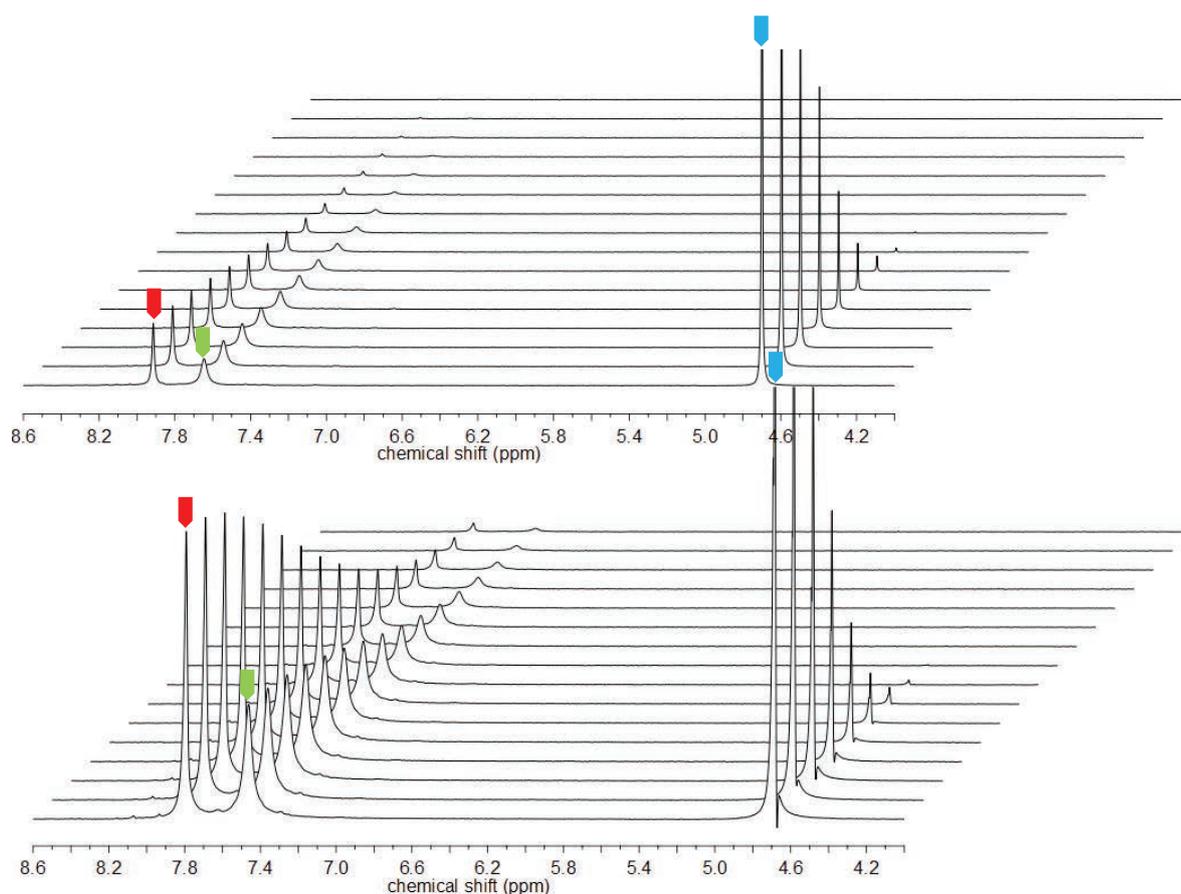


Figura 1.14. Apilado de espectros ^1H PGSE RMN de **1** en agua deuterada, a las concentraciones 25.0 mM (arriba) y 100.0 mM (abajo), mostrando las señales de ^2CH (rojo), ^8CH (verde) y H_2O (azul).

Tabla 1.4. Coeficiente de difusión translacional (D_t), radio hidrodinámico (r_H), volumen hidrodinámico (V_H) y nuclearidad de los agregados (n) de **1** a diferentes concentraciones en agua deuterada, obtenidos por ^1H PGSE RMN.

Concentración (mM)	$D_t \cdot 10^{10}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_H (Å)	V_H (Å ³)	n^a
5.0	4.923	5.25967	609.49	1.93
25.0	4.24186	6.04763	926.50	2.94
50.0	3.72158	7.16672	1541.88	4.85
75.0	3.12408	8.31203	2405.53	7.62
100.0	2.9145	9.60795	3715.19	11.77

$$^aV_{\text{RX}} = 315.64 \text{ \AA}^3$$

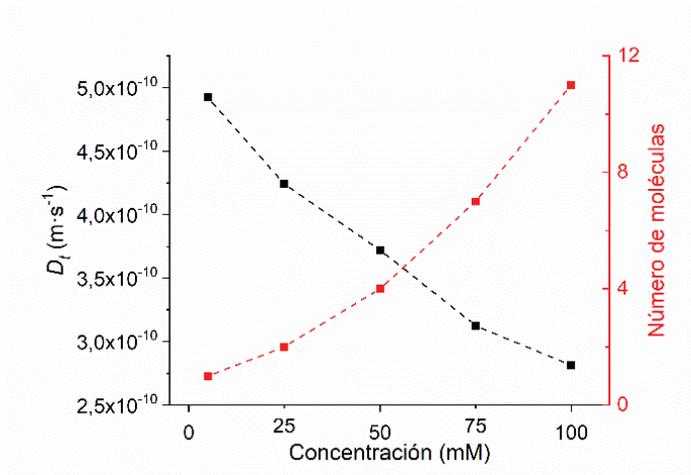


Figura 1.15. Representación gráfica de la disminución de D_t (cuadrados negros) con respecto al aumento de concentración de **1** en el rango 5.0 – 100.0 mM, y estimación de la nuclearidad n de los agregados (cuadrados rojos) a partir de los valores calculados de r_H y V_H .

La dependencia del coeficiente de difusión con respecto a la concentración de **1** muestra información de interés. Como se puede observar en la **Figura 1.15**, el valor del coeficiente D_t disminuye de forma regular con respecto al aumento de concentración de **1** en el rango 5.0 – 100.0 mM, lo que confirma la agregación de las unidades $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ en disolución acuosa. Estos resultados están recogidos también en la misma **Figura 1.15**, mostrando que la nuclearidad de los agregados crece aproximadamente de 2 a 11 moléculas en el rango de concentraciones 5.0 – 100.0 mM.

Si se analiza en particular el dato experimental de la muestra de concentración 5.0 mM, para la que se obtiene un D_t igual a $4.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, le corresponde, por aplicación de la **Ecuación 1.5**, un r_H de 5.26 Å y un V_H de 609.5 Å³. Si se compara con el valor de V_{RX} de 315.64 Å³, que describe una única molécula $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ en su celdilla unidad, se obtiene una relación $V_H \cdot V_{RX}^{-1}$ de 1.93, que corresponde aproximadamente con la existencia de dímeros $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]_2$ a 5.0 mM, tal y como se apuntó en el estudio de dependencia de la luminiscencia en disolución con respecto a la concentración. Como la energía de emisión permanece prácticamente constante a concentraciones superiores a 5.0 mM, y los experimentos ¹H PGSE RMN muestran un descenso claro de D_t hasta 100.0 mM relacionable con procesos de oligomerización, se propone que los dímeros $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-}$

adeninato)(PMe₃)]₂ polimerizan a través de enlaces de hidrógeno N-H...N, de forma similar a lo observado en estado sólido, dando lugar a asociaciones supramoleculares de dímeros. Así, el autoensamblado de **1** en disolución acuosa sería una consecuencia de la asociación secuencial por interacciones aurofílicas a bajas concentraciones primero seguido de enlaces de hidrógeno después.

1.2.6. Formación del hidrometalogel.

Los metalogeles supramoleculares son materiales “blandos” (*soft matter*) formados por el autoensamblado en disolución de complejos de coordinación u organometálicos, gracias a la acción de las interacciones débiles. Como tales, poseen propiedades reológicas características y la habilidad de responder de forma macroscópica a estímulos físicos o químicos microscópicos, de mayor variedad gracias a la presencia de átomos metálicos en sus estructuras moleculares. Estas características explican el interés que despiertan en diversos ámbitos, sobresaliendo en la química del oro(I). Este metal en ese estado de oxidación es particularmente útil para este propósito, por la posibilidad única que presenta de establecer interacciones homometálicas fuertes $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$, o enlaces de hidrógeno a oro(I) $\text{X-H} \cdots \text{Au}^I$.

El complejo **1** se ha preparado como un análogo isolobular de la adenina, y se ha demostrado por difracción de rayos-X de monocristal y cálculos teóricos de fortaleza de interacción que es capaz de formar enlaces de hidrógeno e interacciones aurofílicas intermoleculares de fortaleza similar ($E_{\text{MP2}}(\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I) = -31.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{MP2}}(^6\text{CN-H} \cdots ^7\text{N}) = -26.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Más aún, el estudio combinado por medidas de fotoluminiscencia y experimentos ^1H PGSE RMN en disolución acuosa sugiere que el complejo **1** se auto-asocia de forma secuencial, por interacciones $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ primero y por enlaces de hidrógeno después, formando oligómeros de hasta 11 miembros. Todo ello, junto con la gran solubilidad que exhibe **1** en agua, nos estimuló para estudiarlo como un posible hidrometalogelificante de bajo peso molecular activo a concentraciones mayores que las analizadas por ^1H PGSE RMN.

Para nuestra sorpresa, el complejo **1** se comporta como LMWG cuando se dejan reposar durante al menos 12 horas seguidas disoluciones acuosas muy concentradas ($100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ aprox.), lo que se comprueba por la prueba de inversión del vial (**Figura 1.16**, izquierda). En contra del comportamiento habitual descrito para otros LMWG, el complejo **1** no necesita ser calentado para sobresaturar más fácilmente la disolución, pues se disuelve completamente con una leve agitación o por sonicación. La disolución así preparada conduce a la formación de un hidrometalogel transparente, levemente amarillo, de gran estabilidad, que permanece inalterado durante meses. Además, si se desoxigena el disolvente por borboteo

de gas inerte previa disolución de **1** se obtiene un material fotoluminiscente azul, cuya energía de emisión es similar a la de su forma cristalina (**Figura 1.16**, derecha).

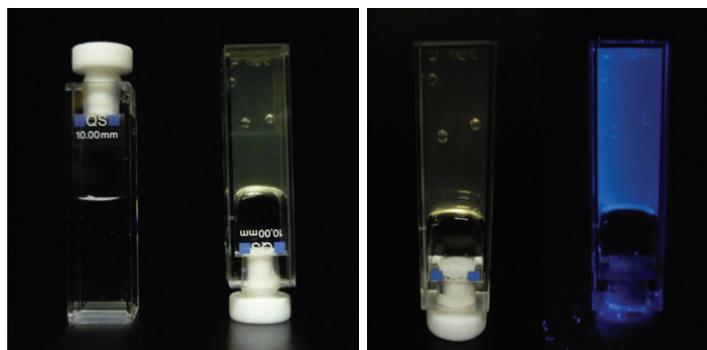


Figura 1.16. Fotografías del hidrometalogel de **1**. A la izquierda: resistencia del hidrometalogel a la inversión de la cubeta, comparado con agua destilada. A la derecha: hidrometalogel bajo luz ambiental (izquierda), y bajo luz UV de 365 nm (derecha).

1.2.6.1. Estudio de las propiedades ópticas del hidrometalogel de **1**.

Ya se ha avanzado que el hidrometalogel de **1** obtenido en condiciones de exclusión de oxígeno exhibe luminiscencia de color azul al ser irradiado con luz UV de 365 nm. La aparición de fotoluminiscencia en geles de oro(I) ha sido sugerida por otros autores con anterioridad como una consecuencia de la existencia de interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ en la matriz del material,³³ lo que sería consistente con las conclusiones extraídas del análisis del comportamiento fotofísico en disolución acuosa de **1** a concentración variable. Esta circunstancia nos permitió estudiar el cambio en la respuesta luminiscente del hidrogel frente a diversos estímulos físicos y químicos, como el cambio de temperatura o la presencia de vapores ácidos o básicos en el medio.

Con respecto al efecto de la temperatura, no se han observado cambios en la energía de excitación o emisión en el intervalo considerado (20 – 65 °C), pero sí se ha registrado un descenso continuado y progresivo de la intensidad de luminiscencia al aumentar la temperatura (**Figura 1.17**), lo que es una consecuencia natural de la desactivación térmica de los estados excitados emisivos por aumento de la constante de velocidad no radiante k_{nr} . Tampoco se observa ninguna transición termotrópica del estado gel al sol, ni siquiera a

temperaturas que dan lugar a la evaporación del disolvente retenido, que transcurre además sin descomposición aparente del complejo molecular a oro(0), dando muestra de la robustez del hidrogel.

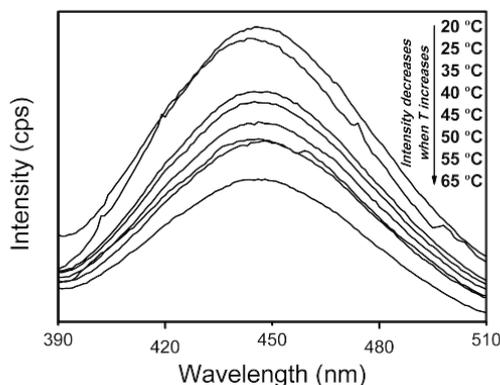


Figura 1.17. Espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) del hidrometalogel de **1** a diferentes temperaturas.

Por su parte, el efecto de los vapores ácidos/básicos en la fotoluminiscencia del hidrogel se ha estudiado con la ayuda de un dispositivo experimental ideado con anterioridad por C.-M. Che y colaboradores para la detección de ácidos volátiles de Brönsted (HCl, HCO₂H, CH₃CO₂H), por el incremento de la intensidad de emisión de un complejo sólido de Pt^{II}.⁸⁴ En nuestro caso, se depositó una gota del hidrogel en una placa de cuarzo y se expuso primero a una atmósfera ácida (HCl) para ser expuesta a continuación a otra básica (NH₃), generadas ambas en el interior de una cubeta de cuarzo sellada convenientemente, mientras se registra la respuesta fotoluminiscente a intervalos aproximados de 2 min. Dichos resultados se muestran en la **Figura 1.18**.

Los vapores de HCl son capaces de difundir en la gota de hidrogel y de reaccionar con el complejo [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)], formando los precursores no luminiscentes [AuCl(PMe₃)] y adenina, que precipitan en el medio acuoso como sólidos blancos. En consecuencia, se registra una pérdida progresiva de la intensidad de emisión, tal como se muestra en la **Figura 1.18** (izquierda), acompañada de la desaparición de la textura de gel debido a la precipitación de sus componentes. La especie [AuCl(PMe₃)] ha sido detectada por ¹H y ³¹P{¹H} RMN del sólido precipitado, en cloroformo deuterado (**Figuras 1.19, 1.20**).

De forma sorprendente, los vapores de NH_3 son capaces de regenerar, aunque no completamente, la emisión luminiscente perdida y la textura de hidrogel (**Figura 1.18**, derecha). Así, al difundir en la suspensión acuosa de $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ y adenina, el amoníaco es capaz de desprotonar a la nucleobase formando el anión adeninato, que a su vez ataca al complejo de oro(I) produciendo $[\text{Au}(\text{N}^-\text{adeninato})(\text{PMe}_3)]$, junto con NaCl como subproducto (**Esquema 1.3**). Este ciclo de vapores ácidos y básicos se ensayó también de forma cualitativa, pudiéndose repetir hasta 10 veces sin degradación aparente del hidrogel.

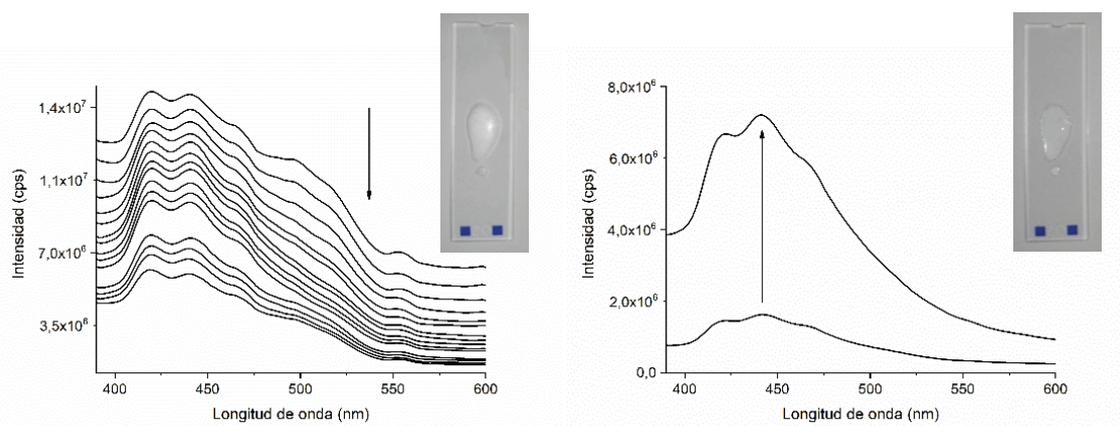
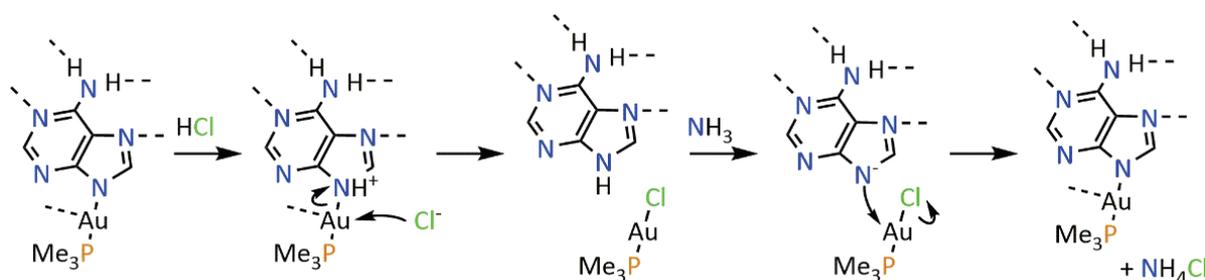


Figura 1.18. A la izquierda: pérdida de intensidad de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 336 \text{ nm}$) como efecto de la difusión de vapores de HCl en una gota del hidrogel de **1**. Inserto: fotografía de una gota del hidrogel de **1** tras su exposición a vapores de HCl . A la derecha: recuperación parcial de la intensidad de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 336 \text{ nm}$) tras la exposición del material precipitado a vapores de NH_3 . Inserto: recuperación de la textura del hidrogel de **1**, perdida tras exposición a vapores de HCl , por nueva exposición a vapores de NH_3 .

Esquema 1.3. Propuesta de reactividad de **1** como hidrogel frente a vapores ácidos y básicos.



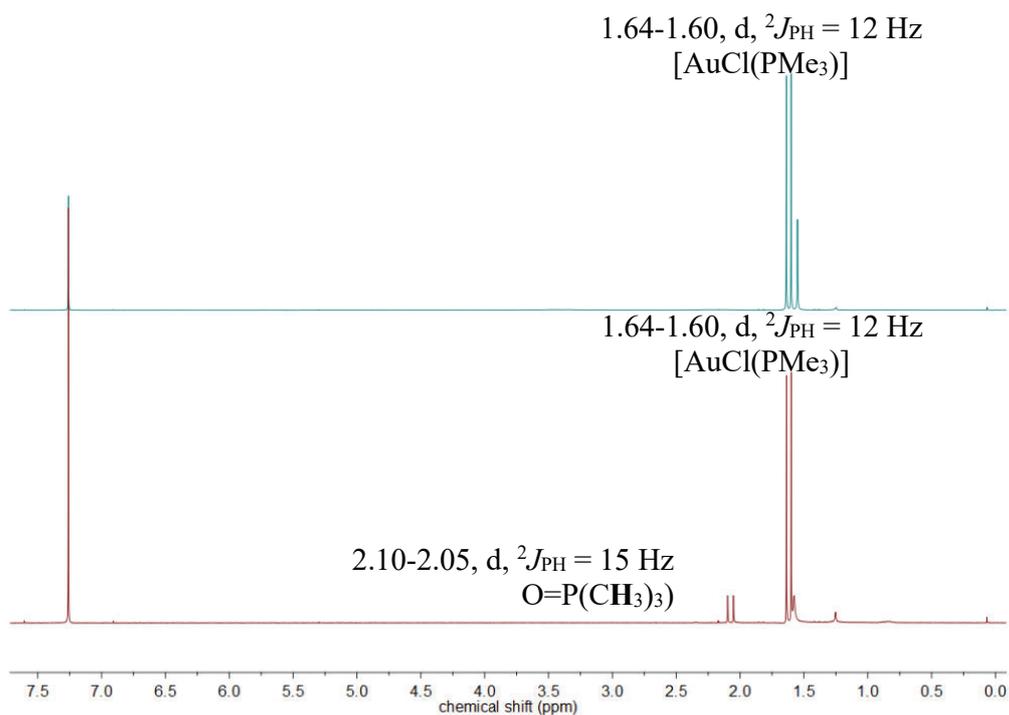


Figura 1.19. Espectros ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) de (abajo) el precipitado blanco formado por difusión de HCl vapor en el hidrogel de **1**; (arriba) $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ puro.

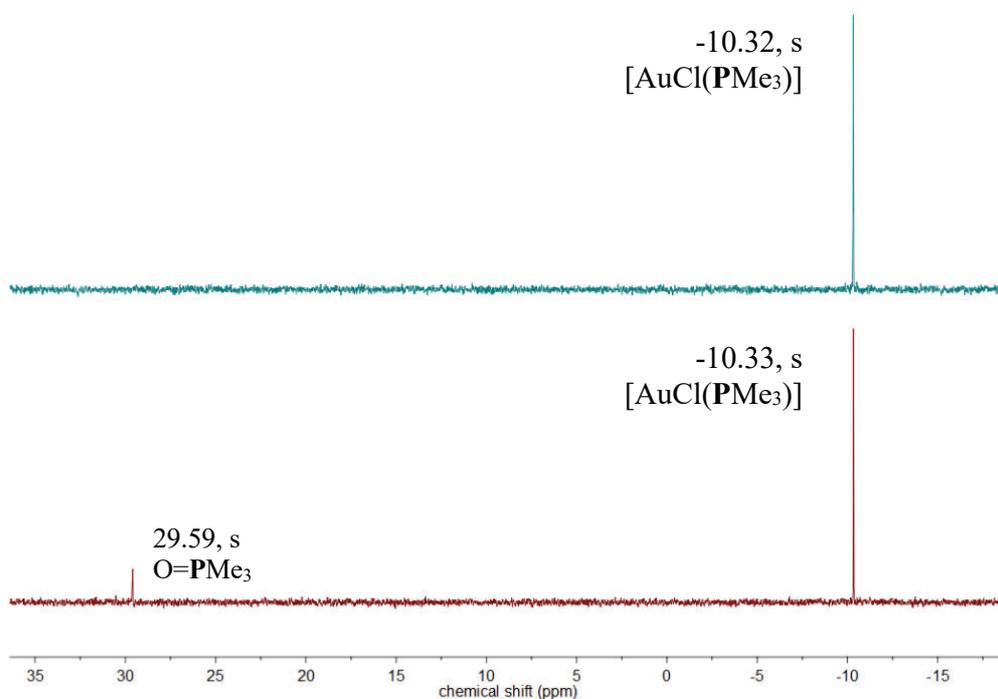


Figura 1.20. Espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) de (abajo) el precipitado blanco formado por difusión de HCl vapor en el hidrogel de **1**; (arriba) $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ puro.

1.2.6.2. Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de 1.

La **reología** es el estudio de la deformación y flujo de los materiales bajo la aplicación de una fuerza o estímulo mecánico. En el ámbito de los geles supramoleculares, es una útil herramienta que proporciona información sobre la **estructura** y **dinámica** de los ensamblados, además de que permite la caracterización determinante del estado gel, más fácil de reconocer que de definir. Es una técnica que no altera la identidad química del sistema, ya que los estímulos físicos afectan a la conectividad intermolecular (dominio supramolecular) en vez de la estructura propia del LMWG (dominio molecular).^{85,86}

Los conceptos fundacionales de la reología se encuentran en las ecuaciones de Hooke (**Ecuación 1.9**) y de Newton (**Ecuación 1.10**), de aplicación en sólidos y fluidos ideales, respectivamente:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

donde τ es la fuerza ejercida por unidad de área o **tensión**, γ es el cambio relativo de la longitud del material o **deformación**, y G (**módulo elástico**) o η (**viscosidad newtoniana**) son las constantes de proporcionalidad de cada ecuación.

Estas ecuaciones expresan que la deformación que sufre un material ideal es proporcional a la fuerza que se ejerce sobre él (Hooke), o a su duración en el tiempo (Newton), y son representativas del carácter principalmente **elástico** de los sólidos, y **viscoso** de los fluidos (líquidos y gases).

Estas ecuaciones son, en principio, rigurosas, pero de aplicabilidad limitada. Esto es así porque G y η tan solo son constantes e independientes de la tensión cuando γ (o $d\gamma/dt$) $\rightarrow 0$. Por lo tanto, la práctica totalidad de los materiales son **viscoelásticos**, es decir, se manifiestan como viscosos (fluidos) o elásticos (sólidos) en función de la escala temporal de la deformación:

$$\tau = f(\gamma, \dot{\gamma}, t \dots)_{T,P} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Los experimentos más habituales en reología son los ensayos oscilatorios, en los que una muestra del material a estudiar se dispone entre una placa fija y otra que oscila sinusoidalmente con una amplitud γ_M (deformación máxima) y frecuencia angular ω monitorizadas. La tensión medida (τ^*), también sinusoidal, se puede separar en una componente en fase (elástica, G') y otra fuera de fase (viscosa, G''):

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma_M} = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

o bien:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{Ecuación 1.13}$$

donde G' , la parte real, es el **módulo de almacenaje**, que representa la energía almacenada por ciclo, y G'' , la parte imaginaria, es el **módulo de pérdida**, que representa la energía perdida por ciclo. Para un material viscoelástico, como los hidrometalogeles de oro(I) en discusión, la dominancia del comportamiento sólido o líquido se puede evaluar a partir de la relación entre ambos módulos, o $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Así, si $G' > G''$ ($\tan(\delta) < 1$), en el material predomina un comportamiento elástico, mientras que al contrario ($G'' > G'$, $\tan(\delta) > 1$) es más similar a un líquido viscoso.

El gran desarrollo reciente que ha experimentado esta disciplina pone de manifiesto su utilidad. Así, no solo permite discernir con seguridad el comportamiento como gel de las sustancias, sino que a partir de los experimentos se puede inferir información acerca de la estructura supramolecular de los materiales, un dominio de la estructura difícilmente descriptible por otras técnicas. A pesar de ello, esta técnica no se había aplicado hasta el momento de presentación de este trabajo sobre los diferentes complejos de oro(I) u oro(III) gelificantes.

En la **Figura 1.21** se presenta el ensayo oscilatorio por barrido de tensiones, a una frecuencia angular fija de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.7958 Hz), de una muestra del hidrometalogel de **1** a la concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. En ella, se muestran los valores de G' y G'' de la misma muestra sometida a tensiones crecientes, lo que permite evaluar el cambio en el comportamiento viscoelástico del gel como función del esfuerzo mecánico.

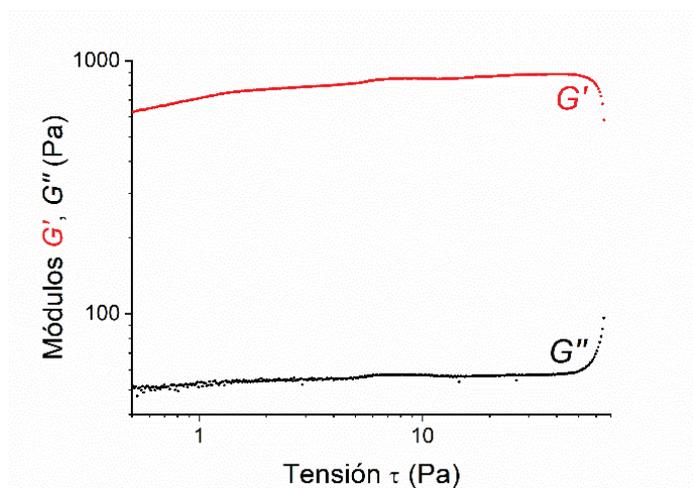


Figura 1.21. Ensayo oscilatorio por barrido de tensiones (frecuencia angular constante de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) de una muestra de hidrometalogel de **1** (concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

El primer detalle que debe atraer nuestra atención para poder interpretar la **Figura 1.21** correctamente es el valor relativo de los módulos de almacenaje y pérdida. Es claro que, para esta muestra, y en un rango amplio de tensiones, el módulo G' es un orden de magnitud mayor que el respectivo G'' , dominando así el carácter elástico propio de un gel. Esto es consistente con las observaciones empíricas: no se pierde la textura de gel de **1** por agitación, no así en otros ejemplos similares (*vide infra*). No debe por ello dejar de resultar sorprendente el valor de τ^* en torno a 60 Pa (la tensión a la que rompe la estructura de gel y transita hacia su forma de sol), el cual, aunque menor que el de otros hidrogeles basados en la coordinación y efecto plantilla de cationes metálicos a nucleósidos naturales y artificiales,⁸⁷⁻⁹⁰ es sin duda elevado para un gel supramolecular soportado por interacciones aurofílicas y enlaces de hidrógeno.

Una vez determinado el rango de respuesta lineal de la muestra, se realizó un segundo ensayo oscilatorio, en este caso de barrido de frecuencias, a una tensión fija de 0.4455 Pa, que se muestra en la **Figura 1.22**.

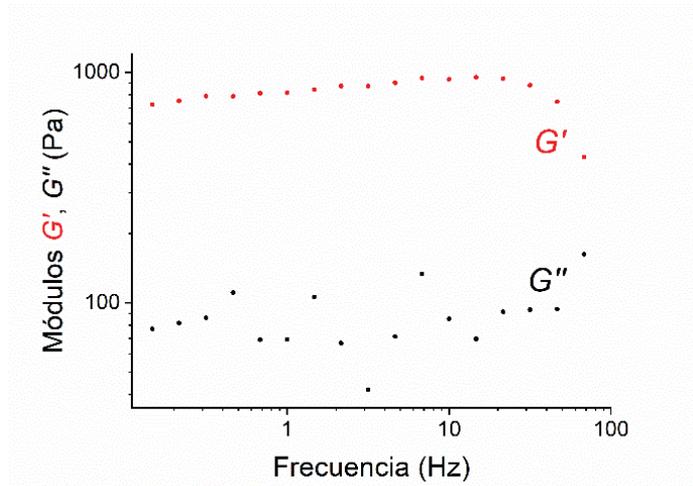


Figura 1.22. Ensayo oscilatorio por barrido de frecuencias (tensión constante de 0.4455 Pa) de una muestra de hidrometalogel de **1** (concentración de 100 mg·mL⁻¹).

Las observaciones con respecto a este ensayo son similares a las del barrido de tensiones. En este caso, el descenso de G' que se intuye en frecuencias de oscilación elevadas es el paso previo a la reversión en el orden de los módulos (de $G' > G''$ a $G'' > G'$), lo que sucede cuando se alcanza una frecuencia para la cual la estructura de gel no es estable por más tiempo.

1.2.6.3. Estudio de la morfología del hidrometalogel de **1** por técnicas de microscopía electrónica.

Por último, se ha investigado la morfología a nivel nanométrico del hidrometalogel de **1** y su xerogel por las técnicas de microscopía electrónica TEM y *cryo*-STEM. El análisis por TEM del xerogel muestra que está constituido por la aglomeración de nanoestructuras muy largas de aspecto fibroso, que resulta en la formación de una supraestructura que recuerda a una lámina fina y ondulada (**Figura 1.23**, C). Esta observación motivó un segundo análisis más detallado de estas nanoestructuras mediante la técnica *cryo*-STEM, que proporciona resultados definitivos sobre la morfología del hidrogel al evitar el colapso de la estructura tridimensional que implica el procedimiento de preparación de muestra para TEM. La **Figura 1.23** (A, B) muestra de nuevo diversas micrografías de *cryo*-STEM para una muestra del hidrogel diluida en proporción 1:4 (hidrogel:agua). Para nuestra sorpresa, en estas micrografías se observa, aún más claramente que antes, que el complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ se autoensambla en la forma de nanohilos ultrafinos monodimensionales (*Ultra-thin NanoWires*, UNWs), de 5.3 ± 1.9 nm de diámetro y longitudes en la microescala ($> 1 \mu\text{m}$). Además, el gran control de la relación de aspecto de los UNWs da lugar a un segundo nivel de auto-ensamblado de los mismos, disponiéndose perfectamente paralelos unos a otros a lo largo de su recorrido. La intercalación de moléculas de agua entre los UNWs sería responsable de la estabilización del hidrometalogel, conduciendo a esta organización del nivel molecular al mesoscópico sin precedentes en el ámbito de la química de oro.

Si se comparan los parámetros geométricos de los UNWs con los deducidos por difracción de rayos-X para **1** se puede obtener una posible representación de la morfología a escala molecular de los mismos. El diámetro medio de 5.3 nm encaja bien con cuatro dímeros $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]_2$, disponiendo las interacciones aurofílicas de forma perpendicular al eje de crecimiento del nanohilo y los enlaces de hidrógeno paralelos al mismo (**Figura 1.23**, D, E).

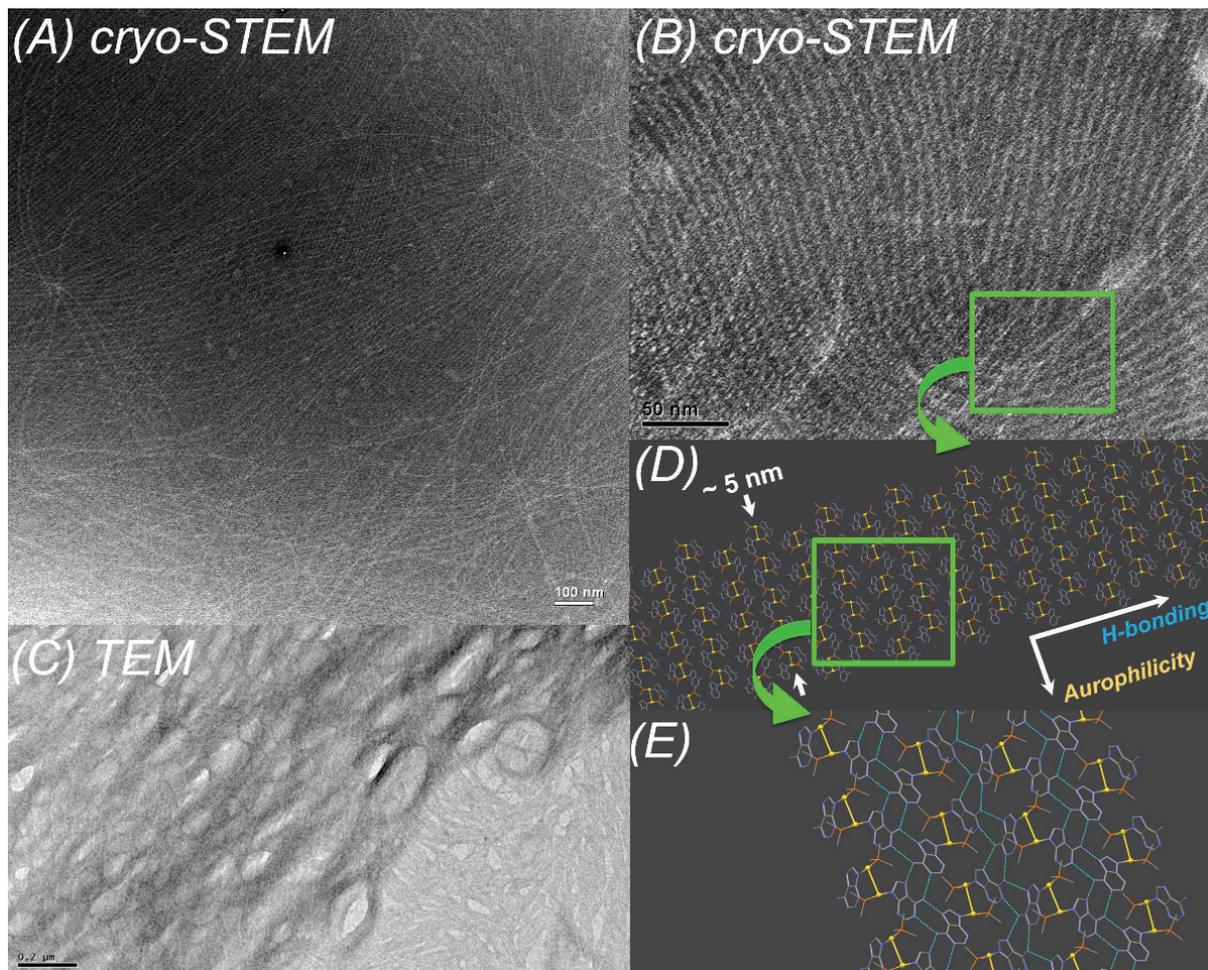


Figura 1.23. Micrografías *cryo*-STEM (A, B) y TEM (C) de una muestra del hidrometalogel de **1** (dilución 1:4 en agua), a diversos aumentos microscópicos. Morfología propuesta para los UNWs basada en su estructura de rayos-X (D, E).

La naturaleza molecular de los UNWs se probó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) sobre una muestra del xerogel de **1**. Esta técnica se fundamenta en la detección de los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra al ser expuesta a un haz de rayos-X. Permite obtener la concentración atómica de los elementos presentes en la superficie (salvo los núcleos ligeros ^1H y ^2He) con una profundidad de análisis de aproximadamente 5 nm (3 – 10 nm), además de proporcionar información relativa al estado químico de los elementos presentes. La **Figura 1.24** muestra el barrido general (*wide*) de XPS, así como el detalle de alta resolución de los picos asociados a los elementos oro, fósforo, nitrógeno y carbono, junto con la deconvolución de las señales en sus componentes.

El espectro experimental XPS proporciona detalles interesantes sobre el material. En primer lugar, el análisis del barrido de alta resolución del pico $4f$ de oro muestra la presencia mayoritaria del doblete $4f_{7/2}$ a 85.2 y 88.9 eV, que se corresponde con oro en su estado de oxidación +1. Esta medida confirma de manera inequívoca la naturaleza molecular de los UNWs. La aparición e incremento progresivo de un segundo doblete a 83.4 y 87.2 eV se asigna a la misma señal $4f_{7/2}$ de oro, pero, en este caso, en su estado de oxidación 0, surgiendo como consecuencia de la reducción fotoinducida por rayos-X del complejo metálico de oro(I). El espectro de la señal $2p$ de fósforo muestra dos picos $2p_{3/2}$ a 131.6 y 132.5 eV que pueden ser asignados a la trimetilfosfina, por comparación con la bibliografía.⁹¹ El espectro de la señal $1s$ de nitrógeno muestra otros dos picos que podrían corresponder con átomos de nitrógeno de diferente hibridación, a saber, los átomos de nitrógeno imina endocíclicos y el grupo amina exocíclico del ligando adeninato. Por último, el espectro de la señal $1s$ de carbono está formado por dos componentes a 284.9 y 286.2 eV que pueden ser asignados, de forma análoga al espectro de nitrógeno, a los átomos que forman los ciclos del ligando adeninato y a los de trimetilfosfina.

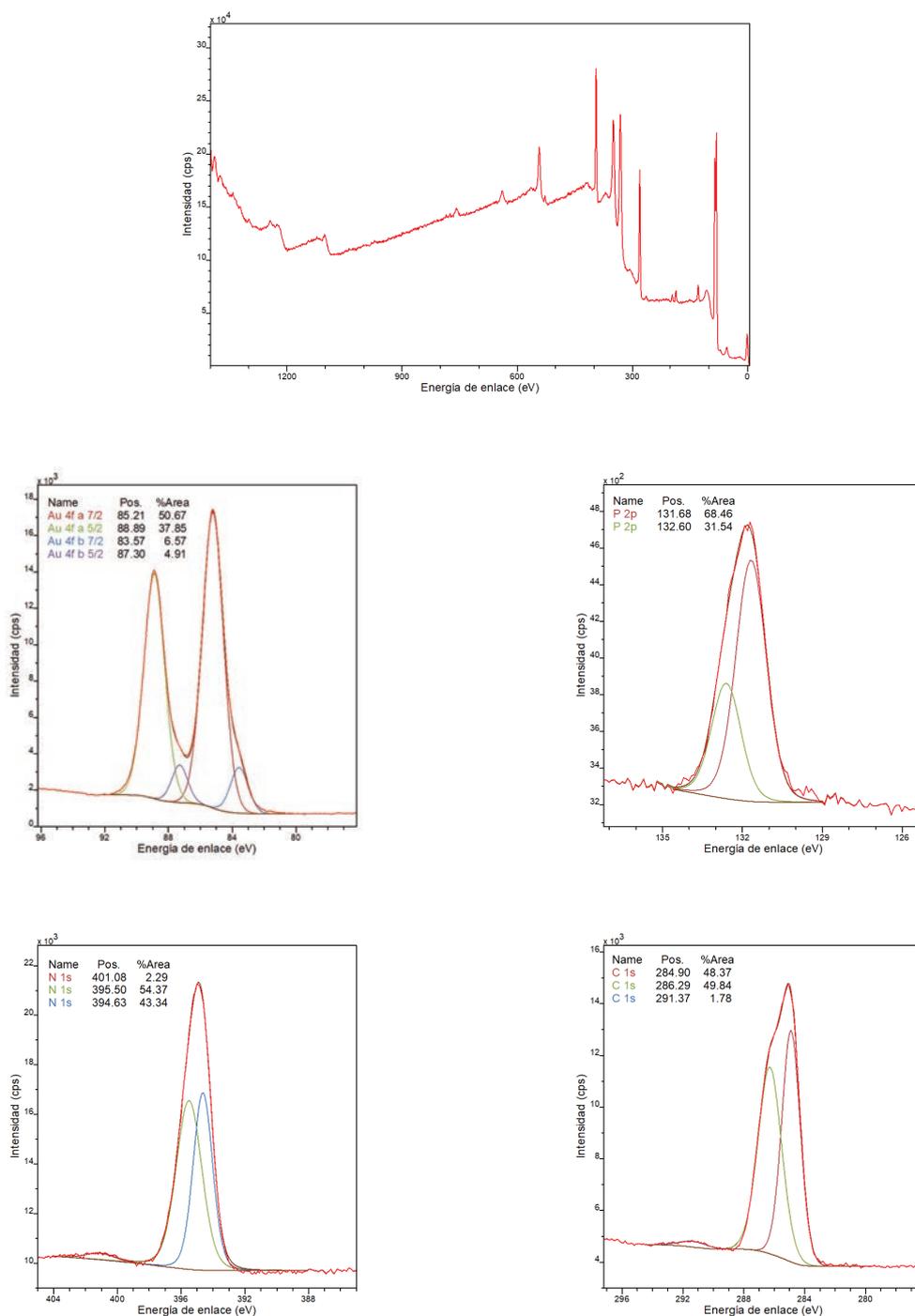


Figura 1.24. Espectros XPS del xerogel de **1** (intensidad en cps frente a energía de enlace en eV). De arriba a abajo y de izquierda a derecha: barrido general (*wide*) y barridos de alta resolución del pico 4f de oro, 2p de fósforo, 1s de nitrógeno y 1s de carbono.

La fotorreducción del complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ a especies de oro(0) se aprecia también de forma muy clara en las micrografías de *cryo*-STEM, cuando el haz electrónico se detiene sobre un mismo punto de la muestra para acumular información. En esta situación, el nanohilo se descompone formando nanopartículas esféricas ultrapequeñas de oro(0) (*Ultra-Small Nanoparticles*, UNPs) de 1.6 ± 0.9 nm, que quedan dispuestas a lo largo de su antiguo recorrido, alcanzándose así un nivel superior de organización de objetos nanométricos controlado por una plantilla molecular (**Figura 1.25** A, B).

Asimismo, la termólisis directa del hidrometalogel de **1**, por calentamiento a 150 °C durante 35 min, conduce a la formación de UNPs de 1.4 ± 0.7 nm, que también quedan depositadas a lo largo de las madejas de nanohilos. De esta forma, queda probada la utilidad de este “material blando” para la producción de nanomateriales de oro auto-ensamblados, lo que abre una nueva vía de investigación muy prometedora basada en esta idea.

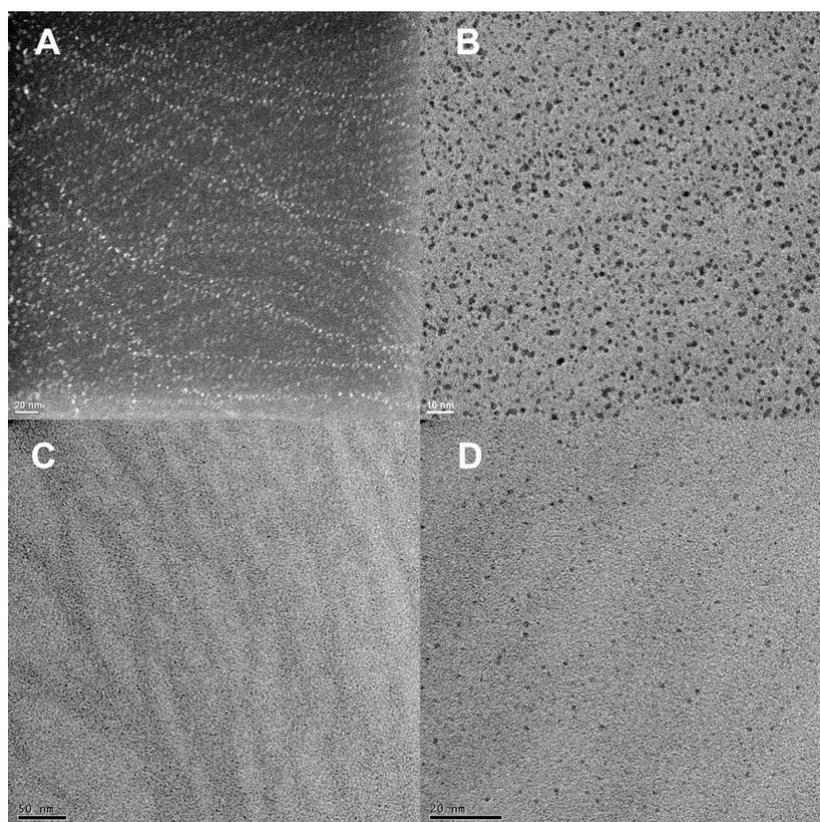


Figura 1.25. Micrografías *cryo*-STEM (A) y TEM (B) del hidrometalogel de **1** (dilución 1:4 en agua) tras exposición prolongada al haz electrónico, donde se observa la formación de UNPs. Micrografías TEM (C, D) de UNPs formadas por termólisis de los UNWs de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$.

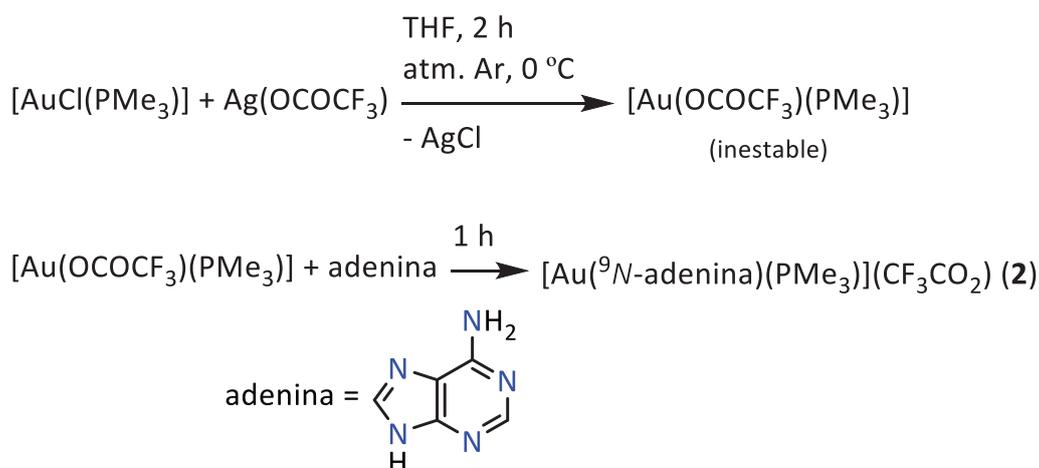
1.3. Derivado [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**2**).

La segunda estrategia de reacción ha consistido en la coordinación del fragmento [Au(PMe₃)]⁺ a la adenina sin la mediación de un agente desprotonante, para la formación del compuesto iónico de oro(I) [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**2**).

1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

El derivado iónico [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**2**) se ha preparado siguiendo un procedimiento sintético en dos etapas (**Esquema 1.4**). En la primera, se hace reaccionar el precursor de oro(I) [AuCl(PMe₃)] con Ag(OCOCF₃) en tetrahidrofurano anhidro a 0 °C, bajo atmósfera inerte, para producir el agente de auración [Au(OCOCF₃)(PMe₃)]. Este complejo ya ha sido descrito con anterioridad por H. Schmidbaur y colaboradores, y puede ser aislado como sólido por precipitación en *n*-hexano.⁹² Sin embargo, es muy inestable a temperatura ambiente y se descompone con facilidad hacia la formación de oro(0). Por ello, en este protocolo de síntesis no se aísla, y se añade la adenina directamente a la disolución de [Au(OCOCF₃)(PMe₃)], una vez se ha filtrado el AgCl formado durante la primera reacción. La desaparición progresiva del sólido de adenina de la mezcla indica que ésta desplaza al anión trifluoroacetato del complejo de oro(I), formando el compuesto de interés. Tras eliminar el exceso de adenina sin reaccionar por filtración, se concentra la disolución resultante a vacío y se fuerza la precipitación de **2** como un sólido blanco por adición de dietiléter. El sólido así obtenido es soluble en agua y alcoholes, parcialmente soluble en diclorometano, cloroformo y tetrahidrofurano, e insoluble en dietiléter, diisopropiléter y *n*-hexano.

La información analítica y espectroscópica obtenida está de acuerdo con la estequiometría propuesta para **2**. La presencia de la adenina en el complejo final se confirma por la observación de una banda ancha y estructurada en el espectro UATR-IR, centrada en 3076 cm⁻¹, que se asigna a las diversas vibraciones ν(N-H) del ligando. Además, se observa una banda intensa a 1661 cm⁻¹ correspondiente con la vibración de tensión ν(C=O) del anión trifluoroacetato.⁹³

Esquema 1.4. Síntesis de $[\text{Au}(^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**).

Los espectros de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se han registrado en cloroformo deuterado. En el espectro ^1H RMN se observan las señales propias de la adenina, de multiplicidad singlete, a 8.23 (^2CH) y 8.06 ppm (^8CH), junto con otra señal doblete de la trimetilfosfina, centrada en 1.76 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz). En el respectivo espectro de ^{19}F RMN aparece una única señal singlete estrecha con origen en el anión $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$, evidenciando su presencia en el producto sintetizado. Por último, en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una señal singlete a -12.21 ppm, sugiriendo la coordinación de un único grupo $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la adenina. Las diferencias en los valores de desplazamiento químico de las señales de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** con respecto a las de **1**, recogidos en la **Tabla 1.5**, son representativas del diferente carácter, iónico y neutro respectivamente, de las dos especies.

Tabla 1.5. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN de **1** y **2**.

	1	2
^1H RMN	8.32 (s, 1H, ^2CH)	8.23 (s, 1H, ^2CH)
(300 MHz, CDCl_3)	7.75 (s, 1H, ^8CH) 5.33 (s, 2H, NH_2) 1.70 (d, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$)	8.06 (s, 1H, ^8CH) 1.76 (d, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN	-11.47 (s)	-12.21 (s)
(121 MHz, CDCl_3)		

Su espectro de masas ESI en el modo positivo muestra la presencia del catión $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ (408.1 Da), aunque los picos de mayor intensidad se corresponden con la adenina protonada (136.0 Da) y la especie $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (349.1 Da), que se forma bajo las condiciones de medida. El espectro ESI en el modo negativo está, por su parte, dominado por el pico del anión $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$ a 113.0 Da.

Por último, el carácter iónico de **2** se ha confirmado de manera inequívoca por la medida de su conductividad molar en disolución de metanol (concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M). La lectura de $92.62 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, que pertenece al rango determinado para electrolitos uni-univalentes en ese disolvente, demuestra que la adenina conserva su protón ácido y que $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$ actúa como contraanión, y no como ligando *O*-dador como en el intermedio de reacción $[\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)]$.

1.3.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X.

La estructura por difracción de rayos-X de **2** se ha determinado a partir de un monocristal obtenido por difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución de diclorometano, a temperatura ambiente. Los detalles de la toma de datos y refinamiento de la estructura cristalina, así como las principales distancias y ángulos de enlace e interacción, se pueden encontrar en el apartado **E.4.** de la **Sección Experimental**.

Este complejo cristaliza en el grupo espacial triclínico *P* -1, ocupando con dos unidades fórmula cada celdilla unidad. Cada una de estas unidades fórmula, que además se corresponde con la unidad asimétrica de repetición (**Figura 1.26**), comprende un catión $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ y un anión $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$, que compensa la carga monopositiva del fragmento de oro(I). Esta estructura de par iónico es consistente con la medida de conductividad molar en metanol, que indicaba la existencia de un complejo uni-univalente, y justificaría la variación en los desplazamientos químicos de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en cloroformo deuterado de **2** con respecto a **1**.

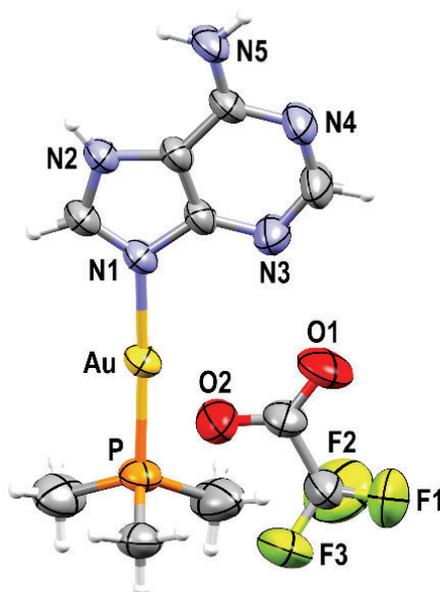
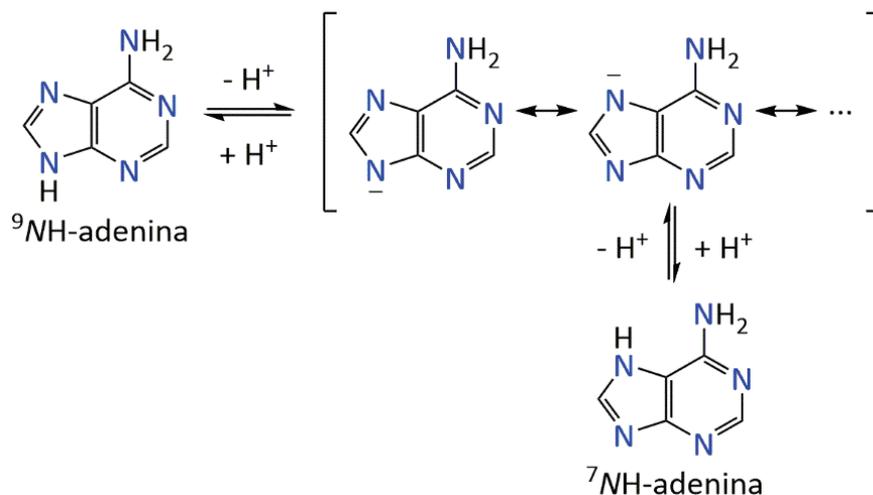


Figura 1.26. Unidad asimétrica de repetición de **2** (elipsoides al 50% de probabilidad). Nótese que las etiquetas atómicas (en negro) son diferentes de la notación canónica de la adenina (en rojo). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; F, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja.

De forma sorprendente, la adenina desplaza al anión trifluoroacetato del complejo inestable $[\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)]$, coordinándose el hipotético fragmento $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la posición ^9N de la nucleobase, que en su forma libre se encuentra comprometida en el enlace $^9\text{N-H}$. A pesar de que este modo de coordinación implica el desplazamiento del equilibrio de formas prototrópicas de la adenina hacia otras menos estables (^7NH -adenina, ver **Esquema 1.5**), el enlace $^9\text{N-Au}$ resulta ser más estable que el $^7\text{N-Au}$ (ver **Apartado 1.3.3.**), lo que resultaría en la estabilización global del derivado $^9\text{N-Au}$. La distancia de enlace Au-N de 2.068(7) Å es levemente más larga, y por ello presumiblemente más débil, que las observadas en **1** y demás complejos $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PR}_3)]$ (ver **Apartado 1.2.2.**), como una posible consecuencia del efecto electrón-aceptor del átomo de hidrógeno ácido de la adenina. Sin embargo, la distancia de enlace Au-P de 2.238(2) Å es concordante con la de los complejos ya mencionados.

Esquema 1.5. Equilibrio de las formas prototrópicas ^9NH y ^7NH de la adenina.



Los datos analíticos y espectroscópicos y, en última instancia, la observación del anión trifluoroacetato en la unidad asimétrica de **2**, confirman de forma inequívoca el carácter catiónico de $[\text{Au}(^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$; es por ello que debe estar presente un átomo de hidrógeno ácido en el catión de **2** para compensar el balance de cargas. Sin embargo, la técnica de difracción de rayos-X no permite habitualmente la localización de átomos tan ligeros en las estructuras cristalinas. Por ello, este átomo de hidrógeno se ha asignado a la posición ^7N (etiqueta de rayos-X N2), suponiendo que la formación de enlaces de hidrógeno

suplementarios entre la adenina y el anión trifluoroacetato conducirá a una estructura cristalina más estable y favorable.

El empaquetamiento supramolecular de **2** es, de manera clara, diferente del explicado anteriormente para **1**. En **2**, la estructura se expande a lo largo del eje cristalográfico *b* como una cinta infinita por combinación de las interacciones de diferente fortaleza que se detallan a continuación y en la **Figura 1.27**. La mayor contribución a este crecimiento lineal es la interacción por enlaces de hidrógeno entre los ligandos adenina y los aniones trifluoroacetato, que involucran a las posiciones atómicas ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$ y ${}^7\text{N-H}\cdots\text{O}$. Estos enlaces de hidrógeno aparecen reforzados por la atracción iónica entre los fragmentos de carga opuesta. Más aún, la disposición coplanar y lineal de las moléculas $[\text{Au}({}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ se favorece por el establecimiento de un enlace de hidrógeno adicional entre ${}^8\text{C-H}\cdots{}^1\text{N}$, y por un contacto ${}^2\text{C-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ de 2.8230(4) Å, cuya naturaleza atractiva se ha acreditado a través de cálculos teóricos de interacción entre fragmentos al nivel de teoría MP2 (ver **Apartado 1.3.3**). Se debe recordar que, como se discutió en la **Introducción General**, el enlace de hidrógeno a oro(I) es materia de debate en la actualidad, y que todavía se desconoce el papel preciso que puede desempeñar en el proceso de cristalización de los complejos de oro(I). A pesar de esta limitación, las observaciones y resultados obtenidos para **2** son suficientes para, a nuestro juicio, confirmar su existencia y justificar su influencia en las propiedades macroscópicas que se expondrán más adelante. Por último, el apilamiento de las cadenas poliméricas a lo largo del eje cristalográfico *a*, por enlaces de hidrógeno C-H \cdots O entre los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de PMe_3 y los aniones trifluoroacetato, e interacciones π - π entre los anillos tipo imidazol de los ligandos adenina (distancia entre centroides de 3.447 Å), conduce a la estructura bidimensional que se muestra en la **Figura 1.28**.

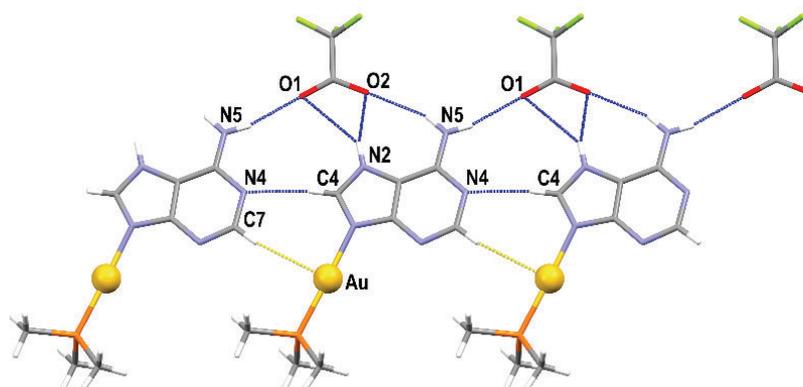


Figura 1.27. Expansión de la cadena polimérica de **2** a lo largo del eje cristalográfico *b*, formada por enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$, ${}^7\text{N-H}\cdots\text{O}$ y ${}^8\text{C-H}\cdots\text{N}$ (línea discontinua azul), y contactos ${}^2\text{C-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (línea discontinua amarilla). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; F, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja.

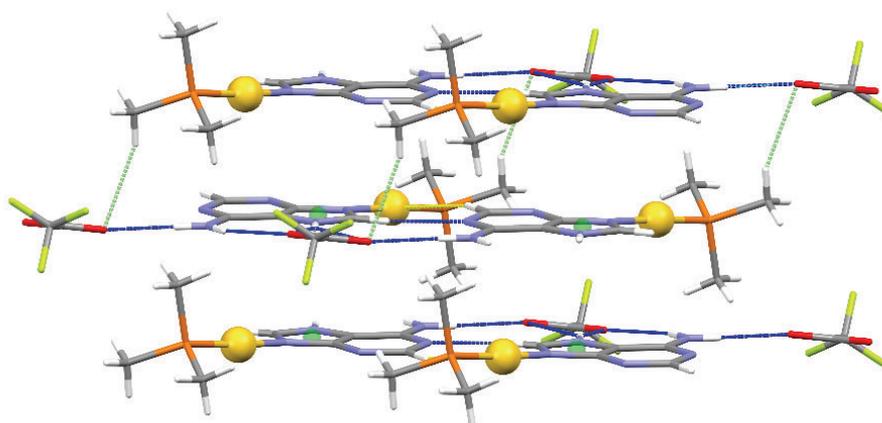


Figura 1.28. Estructura bidimensional de **2** por enlaces de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (línea discontinua verde) e interacciones de apilamiento $\pi\text{-}\pi$. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; F, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja; centroide, verde oscuro.

Tabla 1.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **2**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ (D-H...A)
C7 ^{#1} -H7 ^{#1} ...Au	0.93	2.82	3.720(9)	162.5
C1-H1A...O1 ^{#2}	0.96	2.59	3.427(18)	146.0
C4-H4...N4 ^{#1}	0.93	2.30	3.224(11)	170.7
N2-H2...O2 ^{#3}	0.86	1.88	2.711(11)	160.7
N5-H5A...O1 ^{#4}	0.86	2.12	2.961(11)	166.4
N5-H5B...O2 ^{#3}	0.86	2.32	3.142(12)	159.1

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $x, y + 1, z$;

#2: $x + 1, y + 1, z$;

#3: $-x + 1, -y + 1, -z + 2$;

#4: $-x + 1, -y, -z + 2$.

1.3.3. Estudio teórico de la fortaleza de las interacciones.

Ya se ha señalado en la discusión estructural lo sorprendente de que la coordinación del fragmento catiónico $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la adenina induzca su prototropía de ^9NH -adenina a ^7NH -adenina, un isómero menos estable de esta nucleobase;⁹⁴ más aún, si se tiene en cuenta que la posición ^7N ha sido reportada como la preferida por otros metales de transición, como por ejemplo Pt^{II} , para la coordinación a derivados de purina con la posición ^9N bloqueada.⁶⁵ Por ello, y en busca de una explicación a este hecho experimental, se ha calculado la energía del enlace Au-N (nivel de teoría MP2 y corrección *counterpoise* del BSSE) en dos modelos teóricos optimizados al nivel DFT-D3/PBE, describiendo el primero el modo de coordinación observado ($[\text{Au}(\kappa\text{-}^9\text{N}\text{-}^7\text{NH}\text{-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$, modelo **2a**), y el segundo el propuesto como alternativa en base a los resultados bibliográficos ($[\text{Au}(\kappa\text{-}^7\text{N}\text{-}^9\text{NH}\text{-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$, modelo **2b**). La **Tabla 1.7** recoge las distancias y energías del enlace Au-N de los modelos optimizados, así como la distancia Au-N observada por difracción de rayos-X.

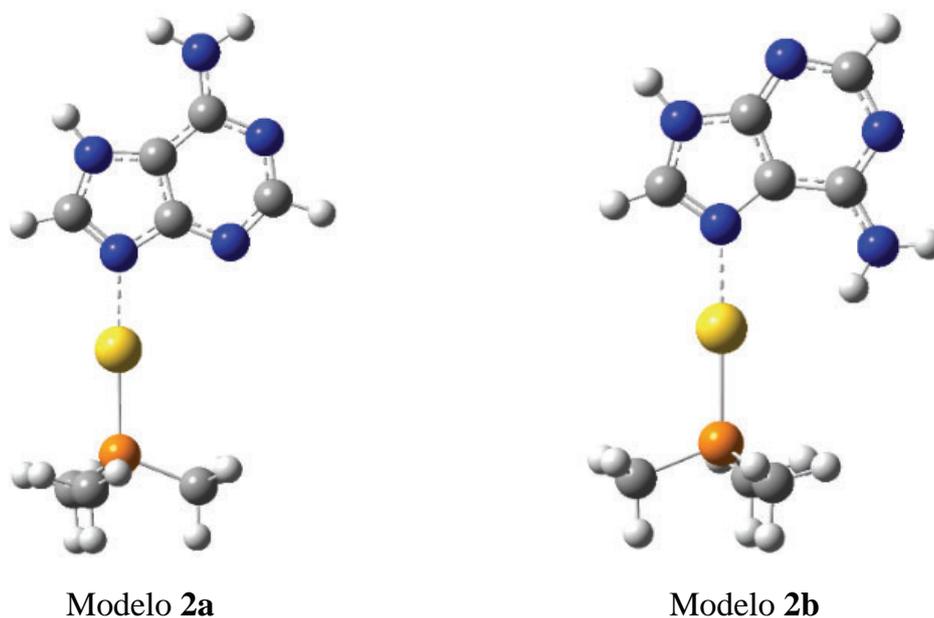


Figura 1.29. Modelos teóricos $[\text{Au}(\kappa\text{-}^9\text{N}\text{-}^7\text{NH}\text{-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ (**2a**) y $[\text{Au}(\kappa\text{-}^7\text{N}\text{-}^9\text{NH}\text{-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ (**2b**), para el cálculo de la energía del enlace Au-N (línea discontinua).

Tabla 1.7. Distancias optimizadas (nivel de teoría DFT-D3/PBE) y energías de enlace Au-N (nivel de teoría MP2) para los modelos **2a** y **2b**.

Modelo	R_e (Au-N) (Å)	$V(R_e)$ (kJ·mol ⁻¹)
2 (difracción de rayos-X)	2.068(7)	-
2a	2.08	-286.1
2b	2.07	-248.7

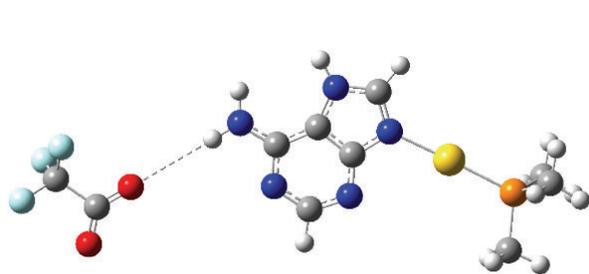
Los resultados de los cálculos son consistentes con la observación en difracción de rayos-X, ya que la estabilización que proporciona el modo de coordinación Au-⁹N es aproximadamente 37.4 kJ·mol⁻¹ mayor que la respectiva de Au-⁷N, aunque la distancia de enlace Au-N del primero sea algo más larga que la del segundo, siendo ambas a su vez más largas que la experimental.

De nuevo, se ha calculado la fortaleza de las interacciones observadas en la estructura cristalina de **2**, a los niveles de teoría RHF y MP2, con la ayuda de seis modelos teóricos diferentes. Cada uno de ellos da cuenta de una interacción por separado, minimizando así el coste computacional del cálculo. Es importante señalar que las energías de interacción que se obtengan para cada modelo no son aditivas. En este caso, el análisis de las interacciones está además motivado por la ausencia en la bibliografía de ejemplos previos de hidrometalogeles iónicos de oro(I), constituyendo en sí mismo un estudio novedoso (ver **Apartado 1.3.5**).

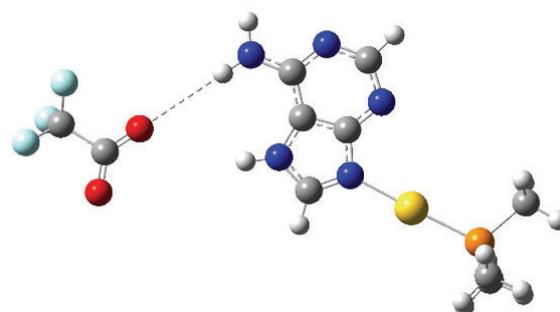
Los modelos se han construido a partir de las estructuras de los iones [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)⁺ y (CF₃CO₂)⁻], tomadas de la estructura de rayos-X de **2**, y optimizadas por separado y sin restricciones geométricas al nivel de teoría DFT-D3/PBE. Para cada modelo, las estructuras se han dispuesto manualmente con ayuda de la interfaz gráfica *GaussView 5.0* describiendo las situaciones observadas. De esta forma, los modelos **2c** y **2d** explican los enlaces de hidrógeno reforzados por atracción iónica entre el fragmento adenina y el anión trifluoroacetato (⁶CN-H...O, **2c**; ⁶CN-H...O + ⁷N-H...O, **2d**), el modelo **2e** el enlace de hidrógeno ⁸C-H...¹N, el modelo **2f** el contacto ²C-H...Au¹, y el modelo **2g** la combinación de las interacciones que se establecen a lo largo del eje cristalográfico *a* (apilamiento π-π + enlace de hidrógeno C-H...O). Para describir por separado estas dos últimas interacciones, se ha preparado un último modelo **2g'** en el que, a la distancia de equilibrio calculada para **2g**,

se han sustituido los grupos metilo de la trimetilfosfina y el grupo trifluorometilo del anión trifluoroacetato por átomos de hidrógeno, eliminando así la contribución a la estabilización total del enlace C-H...O. En aquellos casos en los que la interacción se establece entre dos cationes (**2e-2g'**), se han incluido sus contraaniones en el modelo para equilibrar la carga total del sistema y evitar efectos de repulsión coulombica entre los fragmentos. En ellos, los aniones trifluoroacetato se han dispuesto a las distancias de equilibrio calculadas para **2c** y **2d**, y lo más separados posible. Para cada uno de estos modelos, la distancia variable R coincide con la dirección de la interacción de interés, y se corresponde con la distancia entre los átomos dador y aceptor en los enlaces de hidrógeno **2c-2f**, o la distancia entre los centroides en **2g**.

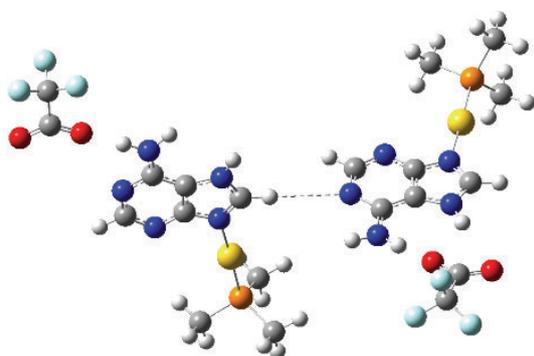
Para cada uno, se ha calculado la energía de interacción entre fragmentos a diferentes valores de la distancia R , obteniéndose en todos los casos perfiles de energía que ajustan en buen grado a la función de cuatro parámetros de Herschbach-Laurie. Las diferentes curvas, así como las distancias de equilibrio y energías que se deducen de ellas, se recogen en la **Figura 1.31** y en la **Tabla 1.8**, respectivamente.



Modelo 2c

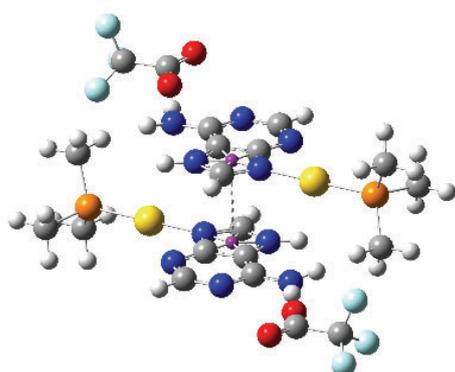


Modelo 2d

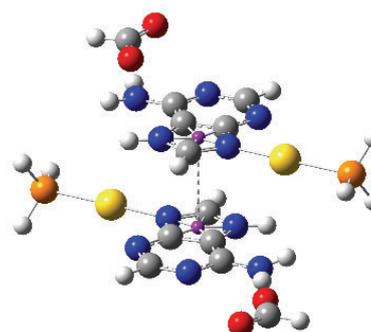


Modelo 2e

Modelo 2f



Modelo 2g



Modelo 2g'

Figura 1.30. Modelos teóricos 2c-2g' para el estudio de las interacciones encontradas en la estructura de rayos-X de 2. La distancia variable R se representa como una línea punteada.

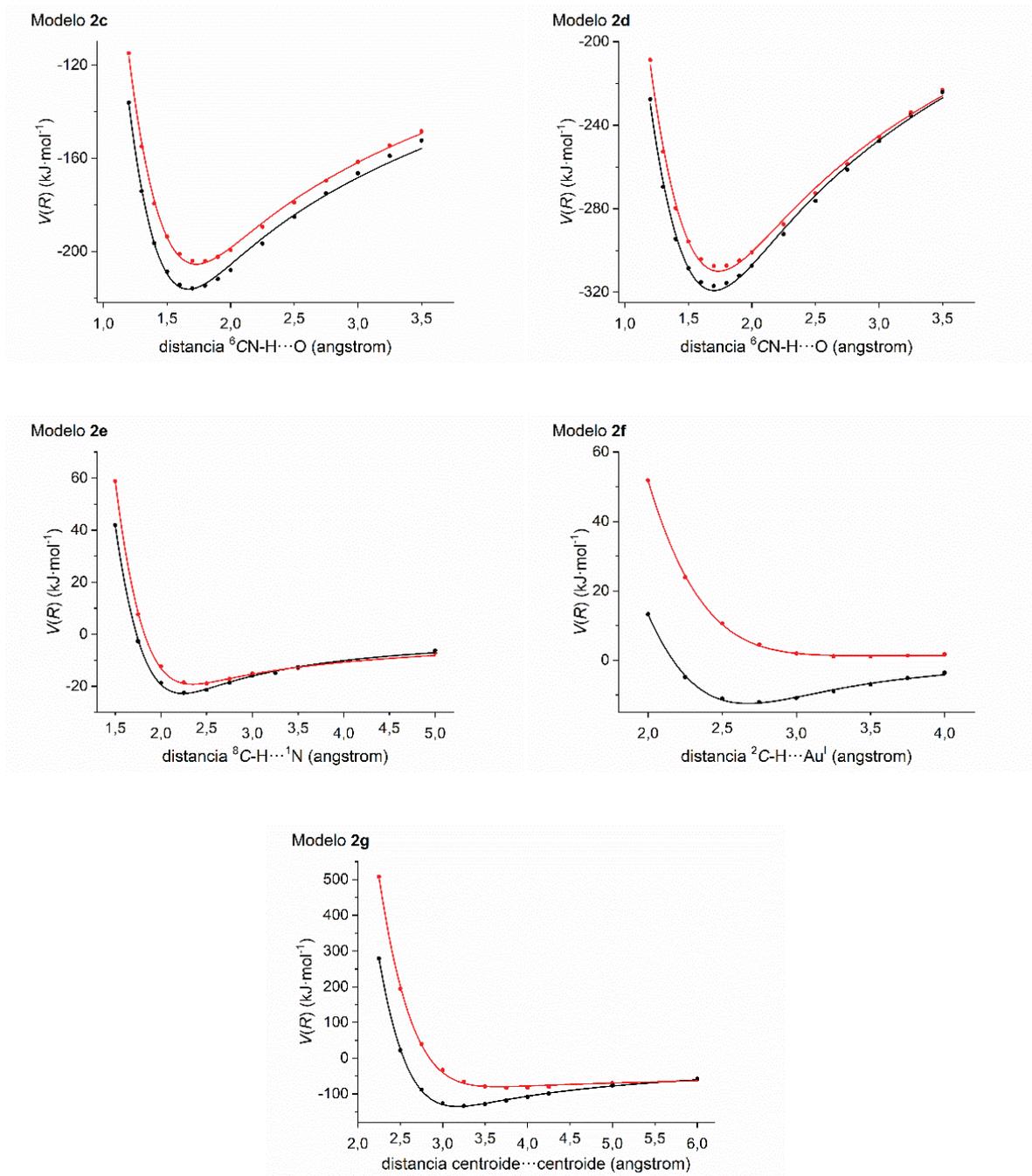


Figura 1.31. Curvas de interacción a los niveles RHF (rojo) y MP2 (negro), para los modelos 2c-2g.

Tabla 1.8. Distancias de equilibrio y energías de interacción para los modelos **2c-2g'**, a los niveles de teoría RHF y MP2.

Modelo	R_e (Å)	$V(R_e)$ (kJ·mol ⁻¹)
Modelo 2c		
Difracción de rayos-X	2.12	-
RHF	1.73	-205.5
MP2	1.66	-216.3
Modelo 2d		
Difracción de rayos-X	2.32 (⁶ CN-H...O)	-
	1.88 (⁷ N-H...O)	
RHF	1.73 (⁶ CN-H...O)	-309.9 ^a
	2.73 (⁷ N-H...O)	
MP2	1.71 (⁶ CN-H...O)	-319.2 ^a
	2.72 (⁷ N-H...O)	
Modelo 2e		
Difracción de rayos-X	2.30	-
RHF	2.35	-19.2
MP2	2.24	-22.8
Modelo 2f		
Difracción de rayos-X	2.82	-
RHF	No enlazante	No enlazante
MP2	2.67	-12.5
Modelo 2g		
Difracción de rayos-X	3.45	-
RHF	3.65	-79.5
MP2	3.16	-134.9
Modelo 2g'		
RHF	3.65	-58.8
MP2	3.16	-88.6

^a Para dos enlaces de hidrógeno.

Como se comprueba en la **Tabla 1.8** y en las respectivas gráficas de la **Figura 1.31**, se obtiene un perfil de interacción enlazante muy pronunciado a los dos niveles de teoría para los modelos **2c** y **2d**, que describen el enlace de hidrógeno reforzado por atracción iónica. Las energías asociadas a las distancias de equilibrio, de -216.3 (**2c**) y -319.2 kJ·mol⁻¹ (**2d**) al nivel MP2, son atractivas también al nivel RHF, aunque la distancia de equilibrio es levemente más larga para este último. Los efectos de dispersión, o sea, la diferencia entre la energía MP2 y RHF respecto de la primera, tan solo dan cuenta del 5% y 3% del total de la estabilización, respectivamente.

Los resultados obtenidos para el modelo **2e**, que describe el enlace de hidrógeno entre cationes ⁸C-H···¹N, son comparables a los de los anteriores, aunque asociados a energías de estabilización mucho menores. Para este enlace, la energía en el equilibrio calculada al nivel de teoría RHF es -19.2 kJ·mol⁻¹, aumentando hasta -22.8 kJ·mol⁻¹ al nivel MP2 por inclusión de efectos de dispersión estabilizantes adicionales. Para ambos niveles de teoría, las distancias de equilibrio ajustan muy bien con la observada experimentalmente.

La situación descrita por el modelo **2f**, que estudia la interacción ²C-H···Au^I, es más compleja que la de los anteriores, ya que solo se observa una pequeña estabilización entre los dos fragmentos cuando se incluyen los efectos dispersivos y de correlación electrónica en el cálculo. Mientras que al nivel de teoría RHF la interacción es repulsiva para todas las distancias ²CH···Au^I consideradas, al nivel MP2 aparece un mínimo de energía de -12.5 kJ·mol⁻¹ a una distancia ²CH···Au^I de 2.67 Å, aproximadamente 0.15 Å más corta que la determinada por difracción de rayos-X (2.8230(4) Å). Este resultado prueba la existencia de un enlace de hidrógeno a oro(I) débil entre unidades catiónicas consecutivas en la ya descrita cinta supramolecular de la estructura cristalina de **2**.

El modelo **2g** proporciona una gran estabilización de -134.9 kJ·mol⁻¹ al nivel MP2, siendo ya atractiva al nivel RHF (-79.5 kJ·mol⁻¹). La sustitución en **2g'** de los grupos CH₃ y CF₃ de **2g** por átomos de hidrógeno disminuye la energía de interacción total a los dos niveles de teoría, como consecuencia de la eliminación del enlace de hidrógeno C-H···O. Por ello, la energía de **2g'** al nivel MP2 se puede adscribir a la componente de apilamiento π-π, reforzada por una cierta contribución de interacción entre pares iónicos que se describe por completo al

nivel RHF. La diferencia entre las energías MP2 y RHF de aproximadamente $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ explica la componente dispersiva (apilamiento $\pi-\pi$), mientras que la restante se asigna a la mencionada atracción iónica.

Por último, para situar la componente iónica de los modelos **2c**, **2d** y **2g**, se representa en la **Figura 1.32** la densidad electrónica de dichos sistemas, calculada al nivel de teoría MP2 y, en cada caso, a su distancia de equilibrio R_e , mapeada con su potencial electrostático. Estas representaciones permiten conocer de forma visual la localización espacial de la densidad electrónica a partir del gradiente de colores de la isosuperficie, que varía desde el azul (deficiencia) al rojo (exceso). En los tres casos se observa una clara contribución iónica a la interacción entre los fragmentos, por la oposición de zonas deficientes en densidad electrónica con otras ricas, asociadas a $[\text{Au}({}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$ y $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$ respectivamente.

En resumen, a la vista de las energías computadas para todas las interacciones, se puede concluir que la suma de aquellas dispuestas a lo largo del eje cristalográfico b (enlaces iónicos N-H \cdots O, enlace de hidrógeno C-H \cdots N y contacto C-H \cdots Au¹) es mucho mayor que la respectiva de aquellas en el eje a (apilamiento $\pi-\pi$ y enlace de hidrógeno C-H \cdots O). Esta observación puede estar relacionada con el crecimiento marcadamente anisotrópico de los nanohilos moleculares que el complejo **2** forma en su estado de hidrogel (ver **Apartado 1.3.5.**), siendo el crecimiento a lo largo del eje b el responsable de la forma en fibras observada por *cryo*-STEM.

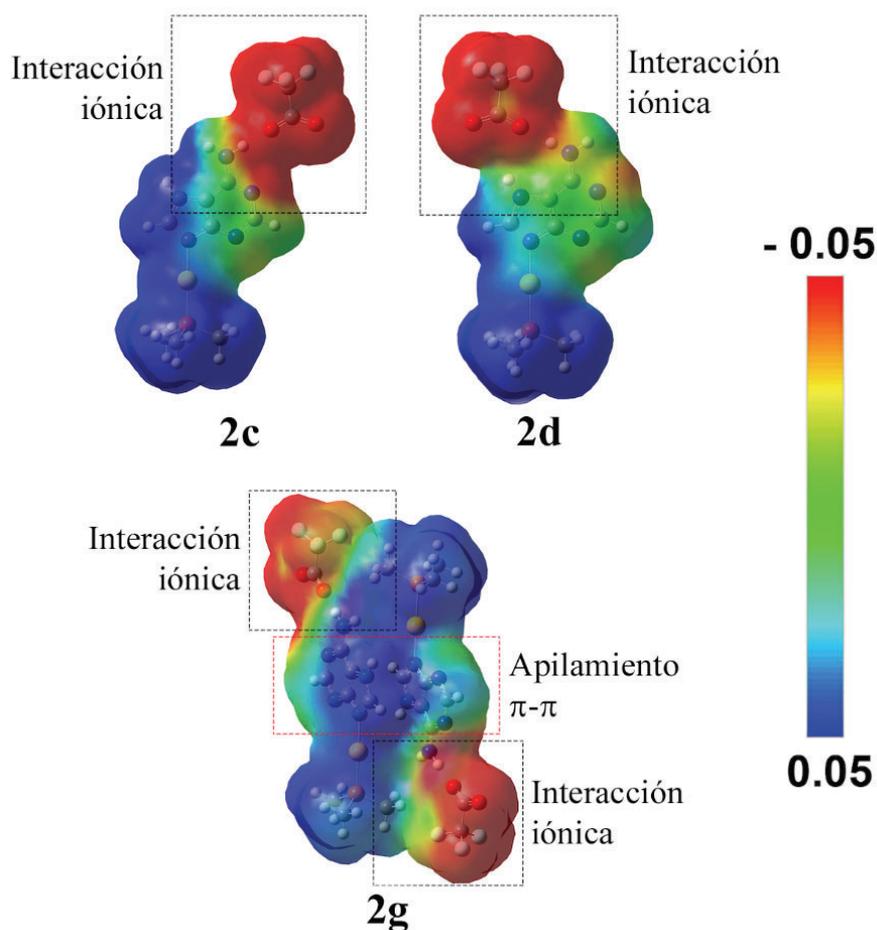
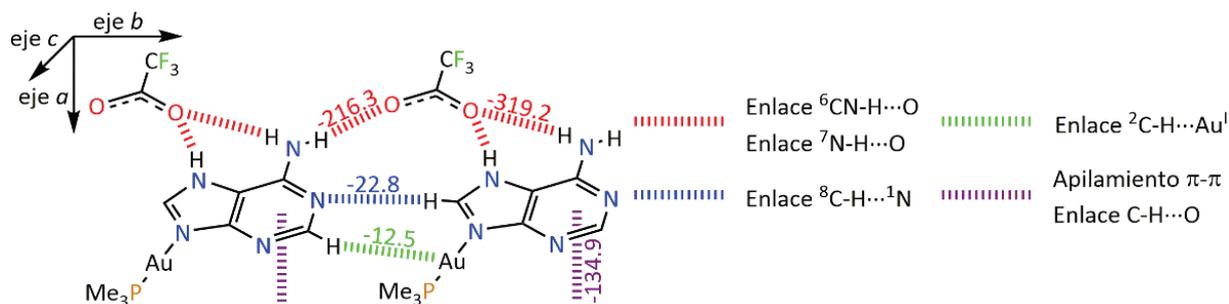


Figura 1.32. Superficies de densidad electrónica mapeadas con su potencial electrostático (densidad total al nivel MP2, isoval = 0.0004), para los modelos **2c**, **2d** y **2g**.

Esquema 1.6. Representación esquemática de las interacciones supramoleculares observadas en la estructura cristalina de **2** y sus energías asociadas (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ al nivel de cálculo MP2), junto con el sistema de ejes cristalográficos.



1.3.4. Estudio de las propiedades ópticas.

En la **Figura 1.33** se recoge el espectro UV-Vis de **2**, registrado en disolución acuosa a la concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M, junto con los respectivos de adenina y **1** en las mismas condiciones a efectos de comparación. Como el perfil de la absorción de **2** es idéntico al de **1**, así como mínima es la diferencia estructural entre la molécula de **1** y el catión de **2**, la explicación propuesta para aquel es también aplicable aquí. De esta manera, las absorciones de alta energía que se registran a 202 y 264 nm se asignan a transferencias de carga intraligando permitidas (1IL), localizadas sobre la molécula de adenina, y mínimamente perturbadas por la coordinación del fragmento $[Au(PMe_3)]^+$.

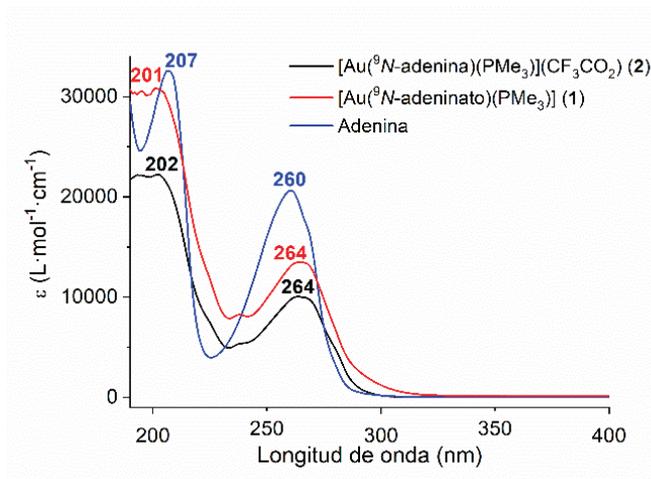


Figura 1.33. Espectro de absorción UV-Vis de los complejos **1** (rojo) y **2** (negro), y la nucleobase adenina (azul), en disolución acuosa.

También, se han medido sus propiedades fotoemisivas en estado sólido. A diferencia del comportamiento observado para **1**, el complejo $[Au(^9N\text{-adenina})(PMe_3)](CF_3CO_2)$ no es luminiscente a temperatura ambiente en estado sólido ni en disolución acuosa, lo que puede estar relacionado con la ausencia de interacciones aurofílicas en su estructura cristalina. Sin embargo, a 77 K el complejo exhibe luminiscencia de color azul al ser irradiado con luz de 365 nm de una lámpara UV de mano. Esta emisión se corresponde con una banda estructurada centrada en 430 nm ($\lambda_{ex} = 305$ nm) y con un espaciado entre picos consecutivos de 1134 y

784 cm^{-1} , que se han asignado a los modos vibracionales de tensión de los diversos enlaces C=N y C=C que conforman el ligando adenina.

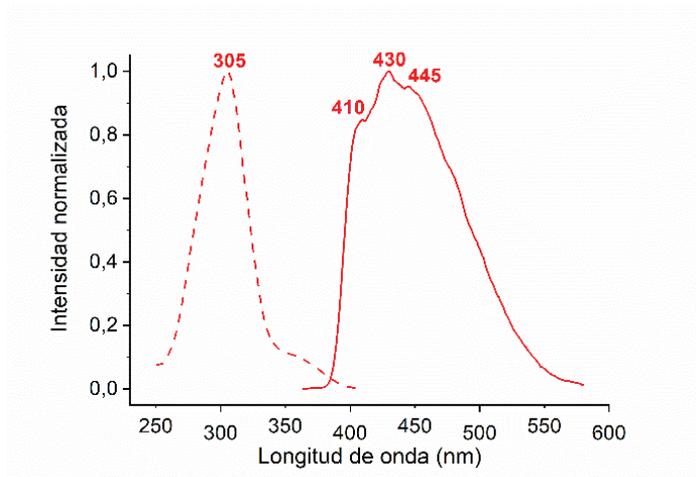


Figura 1.34. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de **2**, a 77 K.

Por último, se ha determinado el tiempo de vida asociado a la emisión a 77 K con el empleo de un nanoLED de 320 nm. El decaimiento obtenido se ha ajustado con una función exponencial de tres términos que proporciona un valor de tiempo de vida, ponderado por la contribución de cada término, de 4.2 ns. Este tiempo tan corto sugiere que la emisión tiene origen en una transición radiante permitida entre estados de multiplicidad singlete, y que por tanto es un proceso de naturaleza fluorescente. Este hecho, junto con la posible participación del ligando adenina en el proceso emisor, revelada por la observación de estructura vibrónica en la banda de emisión, sugieren que la emisión es consecuencia de transiciones intraligando (^1IL) centradas en dicho ligando.

1.3.5. Formación del hidrometalogel.

Al igual que se hizo con el complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**), se han ensayado las propiedades del nuevo derivado $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**) como hidrometalogelificante de bajo peso molecular. Este estudio viene suscitado por la similitud química de las dos especies (el complejo **2** se puede considerar formalmente como un aducto equimolecular de **1** con ácido trifluoroacético), lo que podría traducirse en una similitud en su comportamiento en disolución acuosa. Para este estudio, se decidió proceder de la manera que se especifica a continuación.

En primer lugar, se disolvieron 30 mg de **2** en 2 mL de agua de calidad MilliQ, dando lugar a una disolución transparente que se filtró para asegurar la ausencia de sólido en suspensión. Esta disolución se transfirió a un matraz Schlenk de 10 mL de capacidad y se sometió a vacío dinámico durante 6 h. A su término, en el matraz se formó espontáneamente un material translúcido de aspecto gelatinoso, resistente a la inversión del vial, que se identificó como hidrogel. Esta vía de obtención, aunque poco rigurosa, ya que depende de la potencia de la bomba de membrana y de parámetros geométricos del matraz Schlenk, entre otros factores, nos permitió comprobar muy rápidamente las cualidades hidrogelificantes del complejo **2**. Además, la repetición de este procedimiento empleando el mismo equipamiento condujo siempre a la obtención de un material similar en aspecto, y con buena estabilidad a lo largo del tiempo.



Figura 1.35. Hidrometalogel de **2** obtenido por concentración a vacío durante 6 h de una disolución diluida en un matraz Schlenk, girado para mostrar su resistencia a la inversión.

Ya existe en la bibliografía un ejemplo de organogeles de oro(I) iónicos, basados en complejos dicoordinados homolépticos de carbenos *N*-heterocíclicos que incorporan cadenas alquílicas largas como sustituyentes, y cuya estructura supramolecular se sintoniza en función del contraanión presente.³⁵ Nuestro hallazgo, sin embargo, supone el primer ejemplo de metalogel de oro(I) iónico que se forma en disolución acuosa. Además, la hidrogelificación de **2** pone de manifiesto que, además de la aurofilia y los enlaces de hidrógeno, la atracción catión-anión y, muy posiblemente, los enlaces de hidrógeno a oro(I) son también fuerzas capaces de colaborar en la producción de nuevos metalogeles.

Una vez confirmada la capacidad hidrogelificante de **2**, se procedió a acotar su valor de concentración crítica de gelificación en agua. En la primera fotografía de la **Figura 1.36** se muestran seis tubos de ensayo conteniendo disoluciones acuosas de **2** a concentraciones crecientes, desde 10 hasta 50 mg·mL⁻¹, tras un reposo prolongado seguido a su preparación. A simple vista se puede comprobar que a partir de 40 mg·mL⁻¹ las disoluciones, que en origen eran completamente transparentes, dejan de serlo tras el reposo, y que la turbidez es tanto más evidente cuanto mayor es la concentración de la muestra. En la siguiente fotografía de la **Figura 1.36**, esos mismos tubos se sometieron a la prueba de resistencia a la inversión, que

generalmente se considera un criterio válido para afirmar la formación de un gel. Aquí la observación es clara, ya que tan solo a partir de $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, la misma concentración a partir de la cual se observa turbidez, la cohesión de la muestra es suficiente como para vencer su propio peso. Esto supone una gran reducción de la cgc con respecto al complejo **1** (cgc próxima a $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), lo que podría ser un resultado derivado de la mayor fortaleza de las interacciones observadas en la estructura cristalina de **2** con respecto a las de **1**, las cuales, según nuestra propuesta, sustentarían también al hidrogel además del monocristal.

Este nuevo hidrometalogel, al igual que el propio complejo **2** en su forma sólida a temperatura ambiente, no es fotoluminiscente. Esto se podría asociar con la ausencia de interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ en su estructura cristalina, de forma contraria a cómo la fotoluminiscencia de los geles de oro(I) se ha relacionado con la existencia de estas en su seno.³³ Sin embargo, este criterio no puede ser absoluto, ya que el acercamiento de los centros de oro(I) no conduce invariablemente a la aparición de luminiscencia.

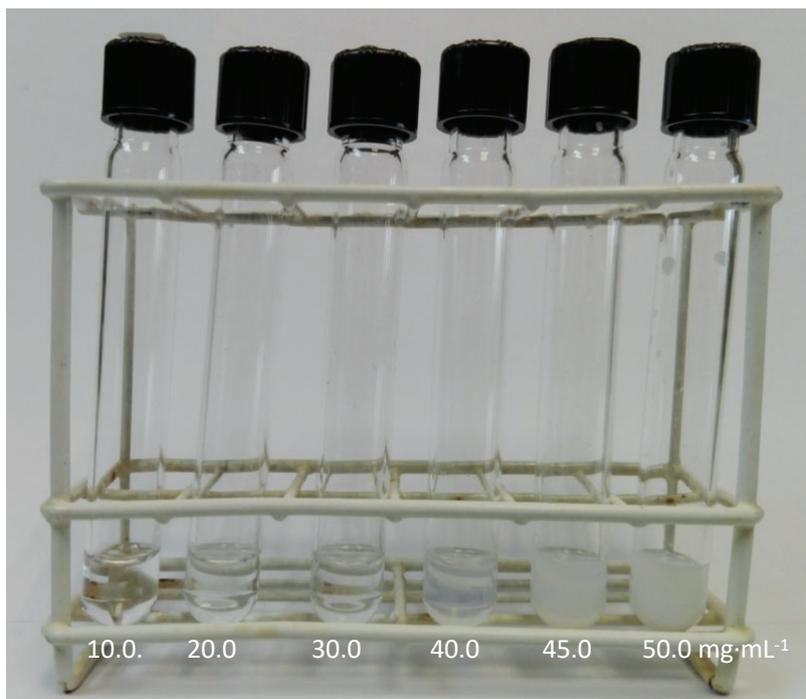


Figura 1.36. Fotografías de disoluciones acuosas de **2** a concentraciones crecientes, para mostrar su aspecto real. En la fotografía inferior los mismos tubos se han invertido para identificar la formación del hidrometalogel.

La respuesta macroscópica de este hidrometalogel frente a estímulos físicos es diferente a la del respectivo de **1**, aunque la ausencia de fotoluminiscencia no permite su estudio de la misma forma que el caso anterior. Así, el hidrogel de **2** es sensible tanto a estímulos térmicos (calentamiento) como mecánicos (agitación), induciendo ambos una disrupción reversible de la textura de gel (**Figura 1.37**).

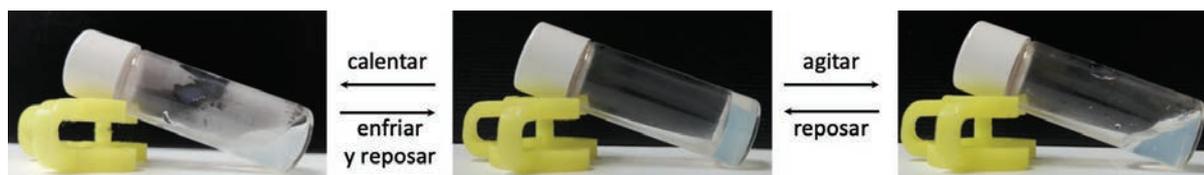


Figura 1.37. Fotografía de una muestra de hidrometalogel de **2** de concentración $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (centro), y el efecto del calentamiento (izquierda) y la agitación (derecha) en su textura.

La transición termotrópica gel-sol se evaluó calentando una muestra de hidrogel de concentración $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en un baño de aceite a intervalos crecientes de $2 \text{ }^\circ\text{C}$, comprobando la resistencia a la inversión una vez la temperatura de la muestra se considera estable (30 min). Gracias a este experimento, se ha determinado la temperatura de transición (T_g) en $81 \text{ }^\circ\text{C}$, cercana al punto de ebullición del disolvente.

Por su parte, la percusión del vial o un esfuerzo cizallante inducido por agitación son suficientes para licuar el hidrogel dando un sol fluido, que recupera su resistencia a la inversión al reposar sin perturbación durante varias horas. Este fenómeno de destrucción y recuperación de la textura de gel por acción y cese de un estímulo mecánico, respectivamente, se denomina autorreparación (*self-healing*), y se adscribe a la tixotropía.

Con respecto a la respuesta frente a estímulos químicos, y tomando ventaja de la similitud estructural entre **1** y **2**, se ha especulado con la posibilidad de que se pudieran convertir uno en otro a través de reacciones simples ácido-base. En una primera aproximación, se trató una suspensión de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) en tetrahidrofurano con un volumen estequiométrico de ácido trifluoroacético. Esto da lugar a la desaparición inmediata del sólido en suspensión, evidenciando que algún tipo de reacción química entre ambas sustancias tiene lugar en el medio. Sin embargo, cuando esto se replica en condiciones

de RMN, no se observa una transición limpia hacia $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**). En su lugar, se registra un patrón de señales complejo en la región de las resonancias de la adenina en su espectro de ^1H RMN (220 K), sugiriendo que la protonación no es selectiva en ninguna de las posiciones (**Figura 1.38**). Más aún, se observan tres singletes diferentes en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, cuya relación de intensidades se mantiene constante entre 298 y 220 K (no están relacionadas mediante equilibrio químico, **Figura 1.39**). Los resultados son idénticos aun añadiendo un gran exceso de ácido trifluoroacético (10 equivalentes). De la evaporación lenta de esta mezcla se obtienen cristales de adenina junto con un sólido blanco, que se adscribe tentativamente a una mezcla de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ y $[\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)]$. En conclusión, parece que el complejo **2** solo se puede obtener como un compuesto puro por coordinación directa de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la adenina (a través de su reacción con $[\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)]$) y no por otras vías sintéticas alternativas.

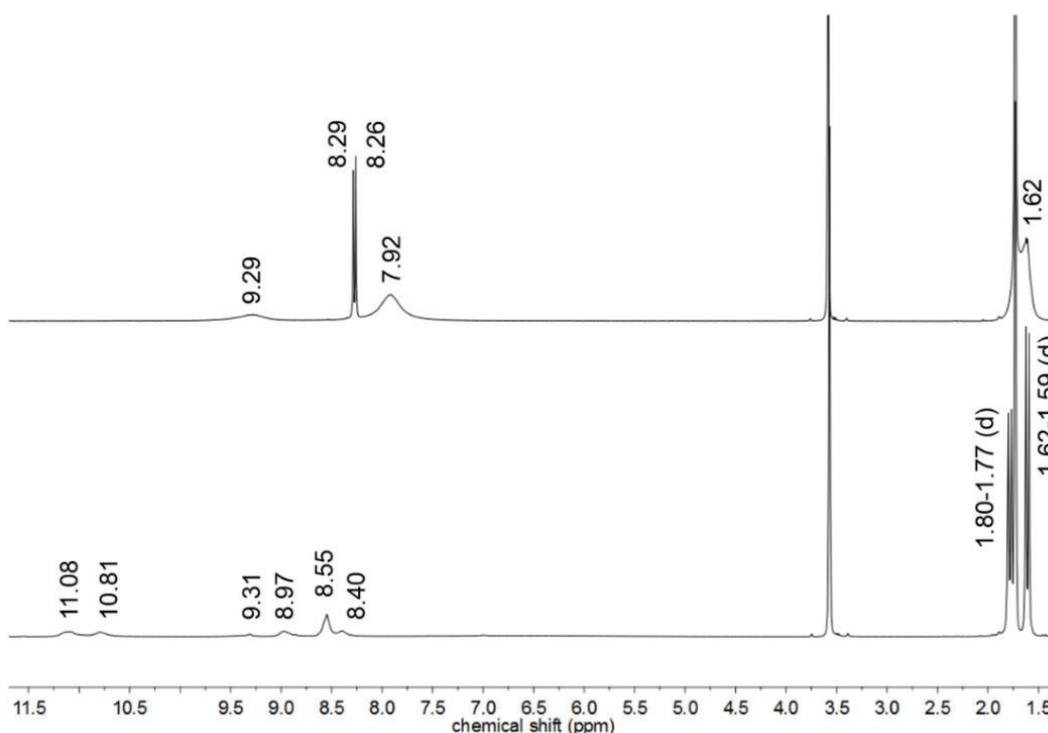


Figura 1.38. Espectros ^1H RMN (400 MHz, THF deuterado) de la mezcla equimolecular de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) y $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Arriba: 298 K; abajo: 220 K.

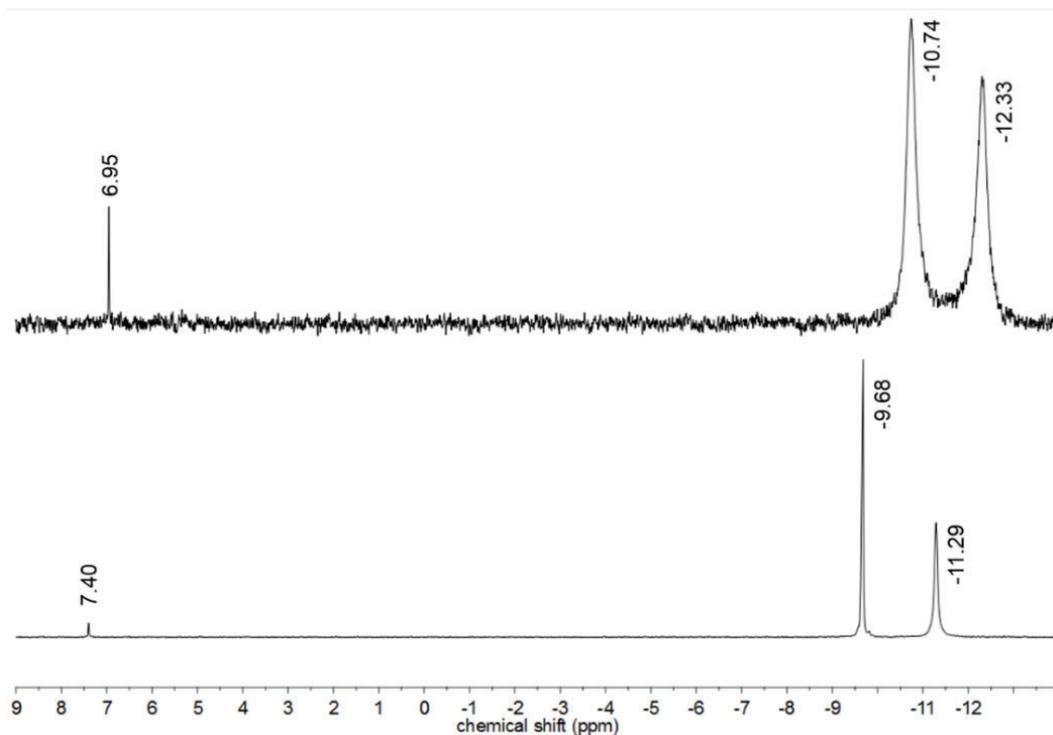


Figura 1.39. Espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, THF deuterado) de la mezcla equimolecular de $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) y $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Arriba: 298 K; abajo: 220 K.

1.3.5.1. Estudio de la agregación en disolución acuosa mediante ^1H PGSE-RMN.

Se ha determinado el coeficiente de difusión translacional (D_t) de **2** a diferentes concentraciones en agua deuterada a través de experimentos ^1H PGSE RMN. Como se ha explicado anteriormente, el coeficiente D_t es inversamente proporcional al radio hidrodinámico (r_H) y, finalmente, al volumen hidrodinámico (V_H) y el tamaño molecular.

Para este estudio, se han considerado las concentraciones 5.0, 25.0, 45.0, 65.0, 85.0 y 105.0 mM, y se ha analizado la señal correspondiente al átomo de hidrógeno ^2CH . En la **Figura 1.40** y la **Tabla 1.9** se muestran los valores de D_t obtenidos por regresión lineal de $\ln(I \cdot I_0^{-1})$ frente a G^2 para cada una de las concentraciones estudiadas. La disminución progresiva de D_t con respecto al aumento de concentración de la muestra es indicativa de la agregación de las unidades $[\text{Au}(^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)]^+$. A continuación, se ha calculado r_H empleando la ecuación de Stokes-Einstein, a partir del cual se ha calculado V_H aproximando la forma de los agregados a una esfera de radio r_H . Por último, V_H se ha comparado con el

volumen molecular de **2** en estado sólido obtenido a partir de los datos de difracción de rayos X (V_{RX}), que se obtiene por división del volumen de la celdilla unidad por su ocupancia.

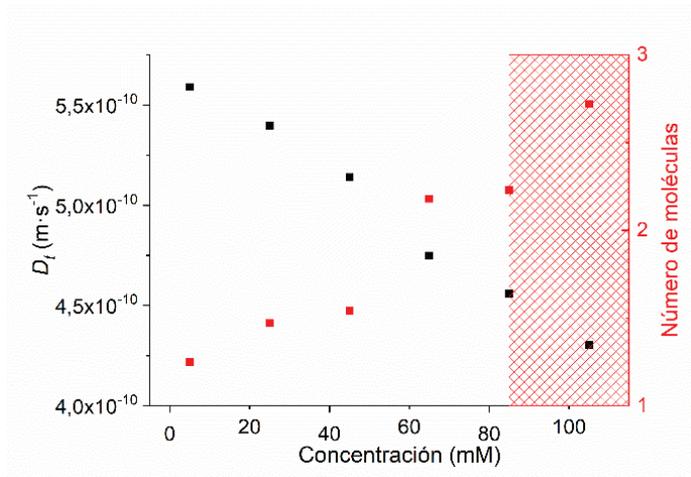


Figura 1.40. Representación gráfica de la disminución de D_t (cuadrados negros) con respecto al aumento de concentración de **2** en el rango 5.0 – 105.0 mM, y estimación de la nuclearidad n de los agregados (cuadrados rojos) a partir de los valores calculados de r_H y V_H . La región sombreada en rojo ilustra el rango de concentraciones donde el complejo **2** hidrogelifica.

Tabla 1.9. Coeficiente de difusión translacional (D_t), radio hidrodinámico (r_H), volumen hidrodinámico (V_H) y nuclearidad de los agregados (n) de **2** a diferentes concentraciones en agua deuterada, obtenidos por 1H RMN PGSE.

Concentración (mM)	$D_t \cdot 10^{10}$ ($m \cdot s^{-1}$)	r_H (Å)	V_H (Å ³)	n^a
5.0	5.58908	4.95	508.04	1.25
25.0	5.39524	5.22	595.80	1.47
45.0	5.13922	5.30	623.61	1.54
65.0	4.74759	5.95	882.35	2.18
85.0	4.55928	6.00	904.78	2.23
105.0	4.30361	6.40	1098.07	2.72

^a $V_{RX} = 404.56 \text{ Å}^3$

El análisis de los resultados obtenidos desvela que el incremento de concentración desde 5.0 hasta 105.0 mM da lugar a un aumento del grado de agregación desde 1 hasta 3 unidades fórmula. Este experimento también resultó útil para ratificar la cgc de **2** por simple

observación de su resistencia a la inversión del tubo RMN, que se debe encontrar entre 65.0 y 85.0 mM (ver **Figura 1.36**, p. 80).

1.3.5.2. Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de **2**.

La resistencia a la inversión no es un criterio plenamente autoritativo para la caracterización de un material como gel, a pesar de ser normalmente el único empleado. Por ello, se han estudiado las propiedades mecánicas del hidrometalogel de **2** mediante ensayos reológicos oscilatorios. En la **Figura 1.41** se recogen los valores de G' , G'' y $\tan(\delta)$ obtenidos en el ensayo por barrido de tensiones a una frecuencia angular fija de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.7958 Hz). En ella, se puede observar de manera muy clara el cambio inducido por la tensión creciente en el carácter viscoelástico del material, que transita de gel ($G' > G''$, $\tan(\delta) < 1$) a sol ($G' < G''$, $\tan(\delta) > 1$) a una tensión τ^* aproximada de 2.044 Pa. La tensión τ^* se obtiene de forma gráfica como el punto de intersección entre las dos rectas de ajuste de G' frente a τ . Este valor de τ^* es bajo, en particular cuando se compara con el inferido para el hidrogel de **1**, pero puede ser una prueba indirecta acerca del modo de autoensamblado supramolecular de **2** en su forma de gel. En particular, si se considera que las fuerzas inductoras de linealidad, aquellas que se propagaban a lo largo del eje cristalográfico b de la celdilla unidad (enlaces de hidrógeno C-H \cdots N y C-H \cdots Au^I), son fuerzas débiles, la integridad de los agregados se podría comprometer con un esfuerzo mecánico leve, resultando en otros ensamblados sin direccionalidad sustentados por atracciones iónicas que, aunque en la estructura cristalina de **2** participan mayormente en el refuerzo de los enlaces de hidrógeno N-H \cdots O, no son por ello direccionales.

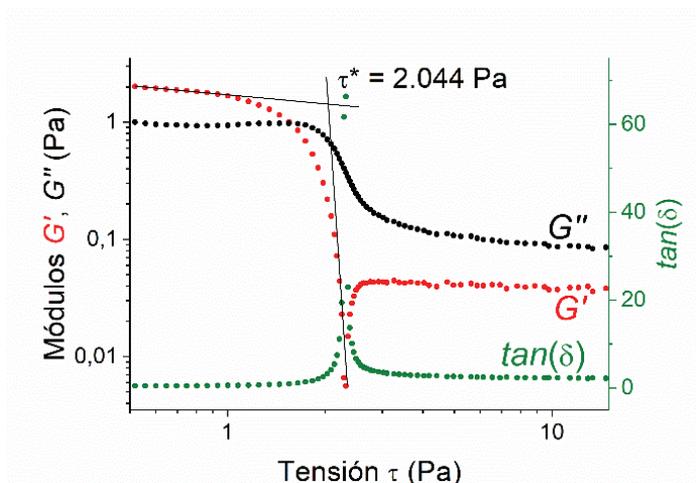


Figura 1.41. Ensayo oscilatorio por barrido de tensiones (frecuencia angular constante de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) de una muestra de hidrometalogel de **2** (concentración de $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Por su parte, el ensayo por barrido de frecuencias (tensión constante de 0.4455 Pa , **Figura 1.42**) muestra que en el intervalo $0.01\text{-}1.468 \text{ Hz}$, aunque los dos módulos G' y G'' aumentan suavemente con respecto al incremento de tensión, el valor mayor de G' con respecto a G'' ilustra la dominancia del carácter gel en ese intervalo de frecuencias. Sin embargo, es evidente que a partir de 1.468 Hz tiene lugar una transición gel-sol, que se manifiesta en la gráfica como la reversión de G' con respecto a G'' . La dependencia parcial de los módulos con respecto a la frecuencia es habitual en geles supramoleculares que poseen una estructura de red inherentemente dinámica (más viscosos que elásticos).

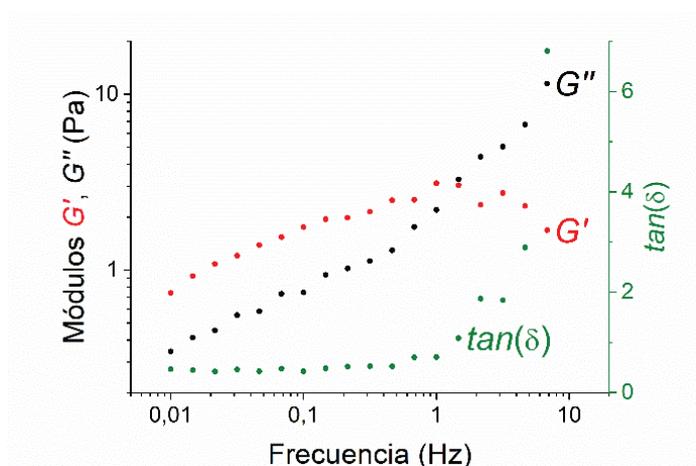


Figura 1.42. Ensayo oscilatorio por barrido de frecuencias (tensión constante de 0.4455 Pa) de una muestra de hidrometalogel de **2** (concentración de $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

1.3.5.3. Estudio de la morfología del hidrometalogel de **2** por técnicas de microscopía electrónica.

La nanoestructura del hidrometalogel de **2** se ha estudiado por TEM y *cryo*-STEM a partir de una muestra de concentración $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ diluida en proporción 1:4 (hidrogel:agua). En la **Figura 1.43**, donde se muestran cuatro micrográficas de *cryo*-STEM y dos de TEM, se puede apreciar que el hidrogel está formado por nanofibras rectas, de $9.82 \pm 1.65 \text{ nm}$ de diámetro medio y gran longitud, hasta el rango de la microescala ($> 1 \mu\text{m}$), que se entrecruzan formando una red muy densa.

La forma recta de las fibras podría ser un reflejo de la morfología supramolecular de las mismas. Según nuestra propuesta, las mismas interacciones que le confieren planaridad y linealidad a las fibras supramoleculares vistas a lo largo del eje cristalino *b* de la estructura de **2**, a saber, los enlaces de hidrógeno N-H \cdots O, C-H \cdots N y C-H \cdots Au^I, serían colineales con el eje de crecimiento de las fibras, mientras que las demás interacciones (apilamiento π - π y enlaces de hidrógeno C-H \cdots O) serían responsables del engrosamiento perpendicular (ver **Figura 1.27** y **Figura 1.28**, p. 64, y **Esquema 1.6**, p. 74).

El complejo **2**, a diferencia de **1**, no es lo suficientemente estable frente a la radiación-X como para poder registrar espectros XPS realistas que revelen los estados de oxidación de sus elementos en el estado de xerogel. Sin embargo, esta técnica espectroscópica sí que desvela la presencia de oro en la muestra, al observarse el doblete $4f_{7/2}$ de oro en su estado de oxidación cero centrado en 84.5 eV. El metal, que en origen se encuentra en forma de oro(I) al presentarse en forma molecular, se reduce *in situ* al ser irradiado con luz de tan alta energía, de la misma manera que la exposición continuada al haz electrónico de TEM induce la formación de nanopartículas esféricas de oro(0) a lo largo del recorrido de las nanofibras, como se ve en las micrográficas de la **Figura 1.43**.

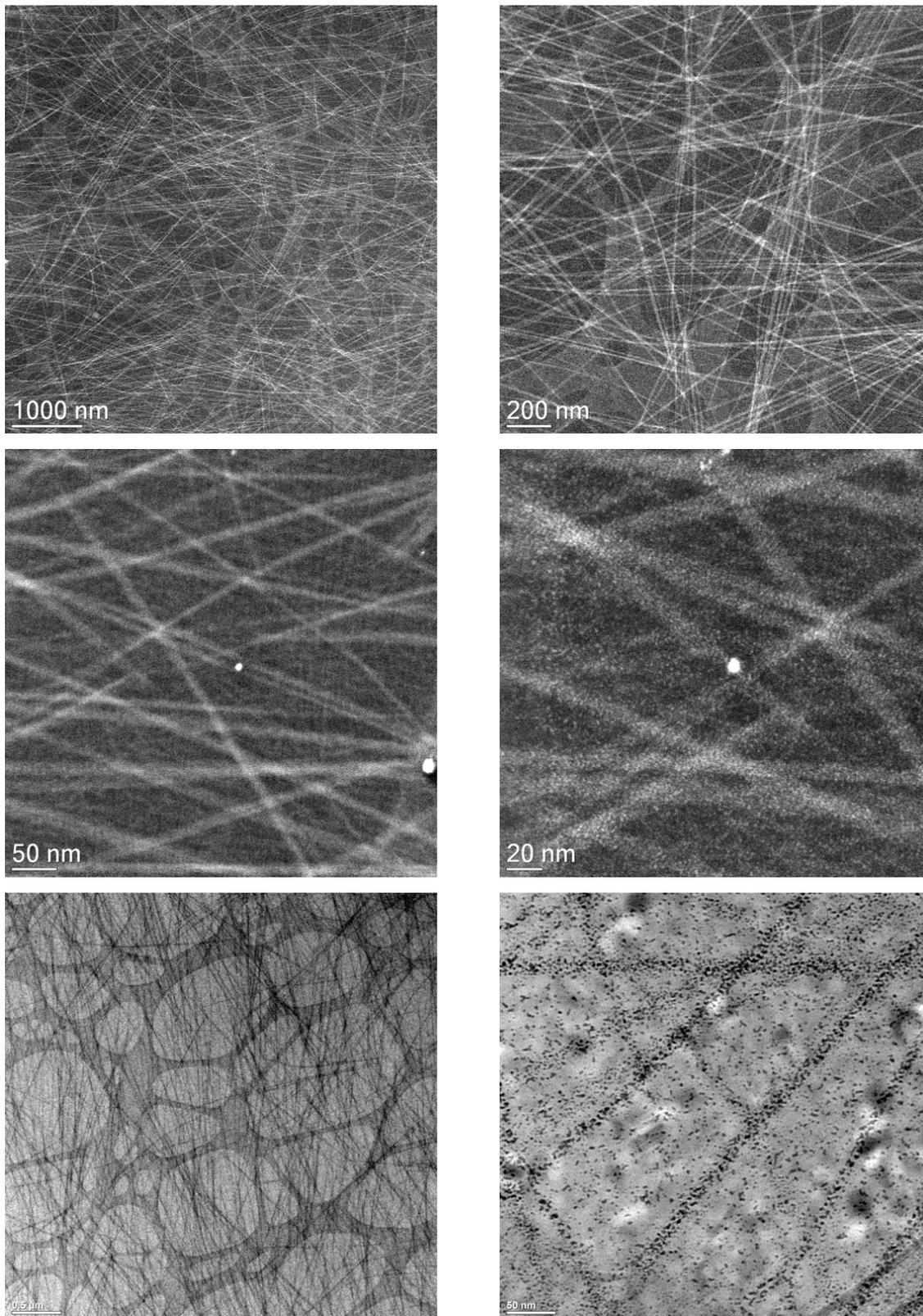


Figura 1.43. Micrografías *cryo*-STEM (arriba, centro) y TEM (abajo) de una muestra de hidrometalogel de **2** (dilución 1:4 en agua), a diversos aumentos microscópicos.

1.4. Derivados [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (5) y [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)] (6).

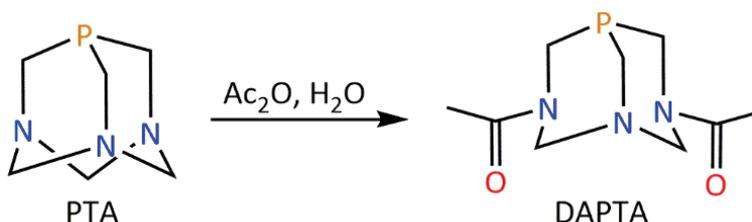
1.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

La fosfina PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano)⁹⁵⁻⁹⁷ es un ligando muy atractivo para la coordinación a oro(I) por múltiples razones. En primer lugar, su estructura compacta en forma de jaula, derivada de la urotropina (hexametenotetraamina), hace que su ángulo cónico de 103° sea de los más pequeños descritos para ligandos fosfina. Este pequeño tamaño permite a la fosfina PTA acomodarse en centros metálicos muy saturados por otros ligandos (lo que no suele ser problema para oro(I), que tiende tan solo a la dicoordinación) y, además, obviar los efectos de impedimento estérico que suelen bloquear la formación de sistemas extendidos a través de interacciones aurofílicas. En segundo lugar, la ausencia de sistema π -deslocalizado facilita la asignación del carácter del posible comportamiento fotoluminiscente de sus complejos, al no tener que considerarse transiciones intraligado de baja energía. Estos motivos condujeron a J. P. Fackler, Jr. y colaboradores en 1995 a iniciar el primer estudio exhaustivo de las propiedades fotofísicas de complejos de oro(I) y PTA sobre los complejos sencillos [AuX(PTA)] (X = Cl, Br, I), sus derivados protonados [AuX{PTA(H)}]X (X = Cl, Br), y el par iónico [AuI{PTA(H)}][AuI₂], que se forma bajo condiciones análogas a los anteriores en vez del esperado [AuI{PTA(H)}]I.⁹⁸⁻¹⁰⁰ De entre sus resultados, aparte de la observación de emisiones desde múltiples estados en función de la energía de excitación para [AuBr(PTA)] y [AuI(PTA)], merece la pena destacar el polimorfismo dependiente de las condiciones de cristalización de [AuCl(PTA)], que se traduce en las muy diferentes propiedades ópticas de sus monocristales: si cristaliza en la mezcla CH₂Cl₂/CH₃CN se forman dímeros [AuCl(PTA)]₂, enlazados por una interacción aurofílica de 3.092(1) Å, que emiten intensamente a 674 nm (77 K); mientras que si lo hace en 1,2-C₂H₄Cl₂/*n*-hexano, se forma una cadena infinita [AuCl(PTA)]_n por interacciones aurofílicas de la misma longitud, pero considerablemente más largas que en el caso anterior (3.396(2) Å). En contraposición, en este polimorfo se registra una emisión débil a 580 nm (77 K).

Además, esta fosfina es soluble en agua y suele inducir hidrosolubilidad en sus complejos metálicos, lo que la hace muy atractiva para la preparación de derivados de oro(I) con solubilidad y patrones de reactividad no convencionales.¹⁰¹⁻¹⁰³

Por último, es un ligando muy versátil en cuanto a las posibilidades de funcionalización adicional que ofrece en la práctica totalidad de sus posiciones atómicas. En particular, la doble *N*-acetilación en agua con anhídrido acético, que transcurre con la eliminación del grupo metileno puente entre los dos átomos de nitrógeno acetilados, conduce a la nueva fosfina DAPTA (3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-fosfaadamantano, **Esquema 1.7**), que presenta aún mayor solubilidad en agua que su precursora y es igualmente útil como ligando.^{104,105} Estas dos fosfinas han sido empleadas de forma exitosa en la preparación de los hidrometalogeles de oro(I) **VI-VIII** ya descritos en la **Introducción General**.⁴³⁻⁴⁵

Esquema 1.7. Síntesis de la fosfina DAPTA a partir de PTA.

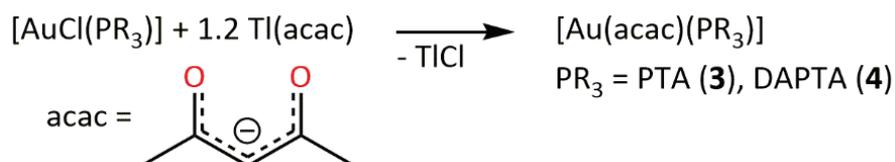


Así pues, a continuación se presenta la estrategia sintética seguida para la preparación de los derivados $[\text{Au}(\text{}^9N\text{-adeninato})(\text{PR}_3)]$ con las fosfinas auxiliares PTA (**5**) y DAPTA (**6**). A diferencia de la síntesis presentada para $[\text{Au}(\text{}^9N\text{-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**), en la que el anión adeninato ataca en directo al precursor $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ con eliminación de NaCl como subproducto, aquí primero se preparan y aíslan los compuestos intermedios $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PTA}$ (**3**), DAPTA (**4**)), y posteriormente se enfrentan a adenina en una segunda reacción que proporciona el producto deseado.

Para ello, se hace reaccionar primero el precursor $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ con un leve exceso de $\text{Ti}(\text{acac})_3$ en diclorometano (relación molar 1:1.2), donde se forma $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PR}_3)]$ por precipitación progresiva de la sal insoluble cloruro de talio(I). Al término de la reacción, la mezcla se filtra sobre un lecho de tierra de diatomeas para retirar el TiCl_3 formado, y el líquido

de filtrado se concentra a vacío para obtener el complejo de oro(I) de interés por adición de *n*-hexano (**Esquema 1.8**). Los sólidos que así se obtienen son de color ocre, y son solubles en agua y alcoholes, parcialmente solubles en disolventes organohalogenados y tetrahidrofurano, e insolubles en *n*-hexano, dietiléter y diisopropiléter.

Esquema 1.8. Síntesis de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PTA}$ (**3**), DAPTA (**4**)).



Los datos analíticos y espectroscópicos de estos derivados son consistentes con la metátesis completa del ligando aniónico cloruro por acetilacetato. En particular, la presencia en el espectro UATR-IR de la banda intensa de absorción $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ligando acetilacetato, a 1638 cm^{-1} para **3** y a 1627 cm^{-1} para **4**, esta última parcialmente oscurecida por la absorción de los grupos carbonilo propios de la fosfina DAPTA, es un criterio diagnóstico de la formación de los productos.

En el espectro ^1H RMN de **3** en acetona deuterada se observan las resonancias propias de los grupos metilo del ligando acetilacetato como un singlete (parcialmente solapado con la señal residual de la acetona parcialmente deuterada), junto con la señal del átomo de hidrógeno que queda entre los grupos carbonilo, que no se resuelve como el doblete por acoplamiento al átomo de fósforo a través del centro de oro(I) que le correspondería. Por su parte, las señales de la fosfina PTA, al igual que como se ha observado en el espectro ^1H RMN de otros derivados de oro(I) reportados, cambian su multiplicidad con respecto a la fosfina libre.⁹⁵ Así, los átomos de hidrógeno del grupo metileno puente PCH_2N , que en su forma libre resuenan como un doblete por acoplamiento al átomo de fósforo, aquí aparecen como un singlete (deja de observarse el acoplamiento efectivo $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ al coordinarse el metal), mientras que los del grupo metileno puente NCH_2N , que resuenan como un sistema AB tanto en la PTA libre como en **3**, cambian los valores de sus constantes de acoplamiento.

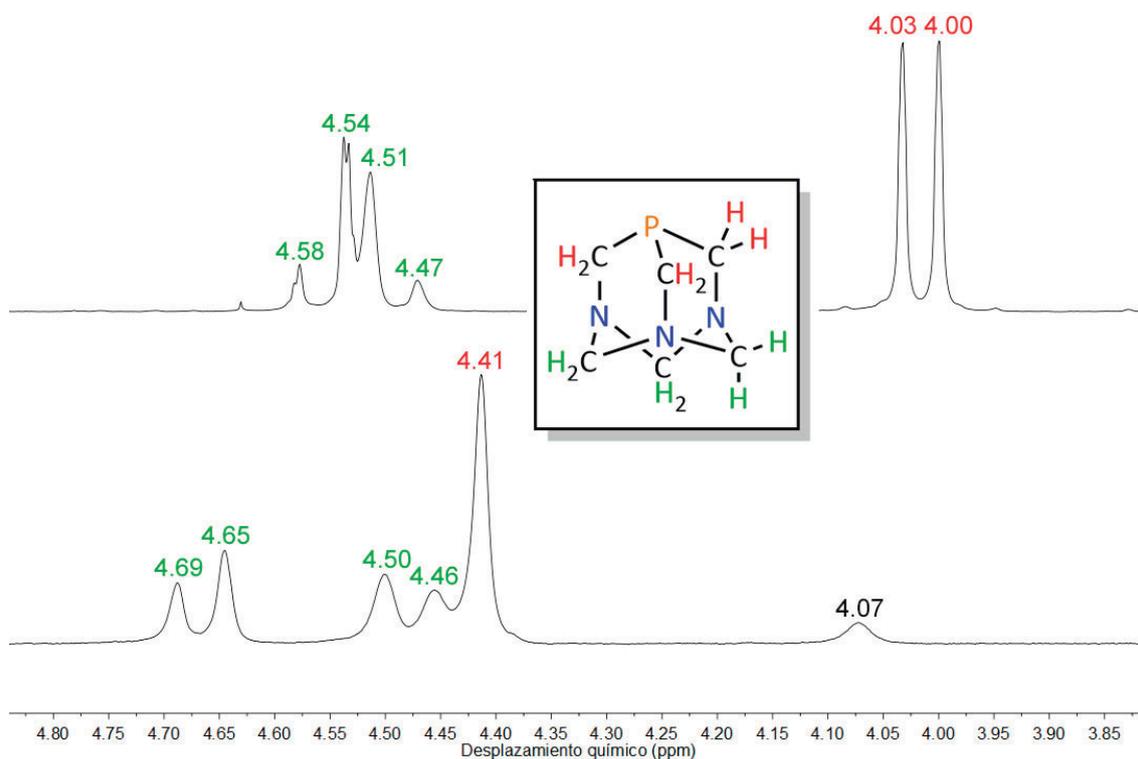


Figura 1.44. Comparación de los espectros ^1H RMN de la fosfina PTA (300 MHz, acetona deuterada, arriba) y $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PTA})]$ (**3**, 300 MHz, acetona deuterada, abajo), donde se evidencia el cambio de multiplicidad de las señales del ligando PTA.

El espectro ^1H RMN de **4** en metanol deuterado es mucho más complejo que el de **3**, ya que la pérdida de uno de los tres grupos metileno NCH_2N por la doble *N*-acetilación rompe la simetría C_{3v} de la fosfina, y convierte dos de los tres grupos PCH_2N , y los dos restantes NCH_2N , en grupos diastereotópicos. Así, la asignación tentativa del espectro se recoge en el **Apartado E.3.4.** de la **Sección Experimental.**

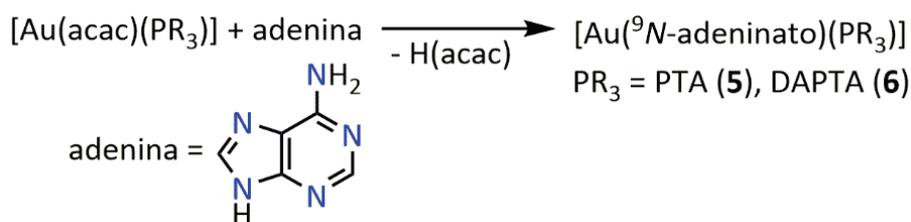
En los dos casos, en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una señal de multiplicidad simple, a -47.11 ppm (**3**, acetona deuterada), o -20.06 ppm (**4**, metanol deuterado), en este último solapada con otra más ancha a -18.97 ppm, sugiriendo algún tipo de equilibrio químico entre especies similares.

Estos intermedios sintetizados, que contienen el anión acetilacetato como ligando en su estructura, son muy útiles para la coordinación de unidades $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ a sustratos que

posean un átomo de hidrógeno ácido. El anión (acac)⁻, además de como ligando, es capaz de actuar como base, para la desprotonación y coordinación del metal al ligando deseado de forma simultánea.

En la siguiente y última reacción, se enfrentan [Au(acac)(PR₃)] y adenina en etanol absoluto. La reacción transcurre con pérdida de acetilacetona, dando como único producto el derivado [Au(⁹N-adeninato)(PR₃)] (PR₃ = PTA (**5**), DAPTA (**6**), **Esquema 1.9**). Los sólidos que se obtienen son de color blanco (**5**) u ocre (**6**), muy solubles en agua, metanol y etanol, parcialmente solubles en diclorometano y cloroformo, e insolubles en *n*-hexano, dietiléter y diisopropiléter.

Esquema 1.9. Síntesis de [Au(⁹N-adeninato)(PR₃)] (PR₃ = PTA (**5**), DAPTA (**6**)).



De nuevo, los datos analíticos y espectroscópicos recabados sobre los compuestos **5** y **6** son consistentes con la estequiometría propuesta. El análisis del espectro UATR-IR de **5** permite extraer conclusiones similares a las deducidas anteriormente para **1** ya que, de nuevo, están presentes las bandas de tensión $\nu(\text{N-H})$ entre 3456 y 3099 cm⁻¹, además de observarse la desaparición de absorciones a 2791 y 2690 cm⁻¹ que se asocian a la tensión del enlace ⁹N-H de la adenina. Respecto a la fosfina PTA, la espectroscopia IR es una técnica que da poca información para su caracterización, ya que presenta muy pocas absorciones características que además aparecen a energías bajas (452, 405 cm⁻¹).⁹⁵ Esas mismas absorciones $\nu(\text{N-H})$ aparecen en el espectro UATR-IR de **6**, junto con las características de tensión de los enlaces C=O a 1622 y 1596 cm⁻¹.

En el espectro ¹H RMN de **5** en cloroformo deuterado se observan las resonancias propias del ligando adeninato, como singletes a 8.29 (²CH), 7.69 (⁸CH) y 5.37 (NH₂) ppm. Las señales de la fosfina PTA aparecen, al igual que en **3**, como un singlete a 4.37 ppm

(PCH₂N) y como un pseudocuatruplete AB centrado en 4.56 ppm (NCH₂N). La relación de integrales entre las señales de adeninato y PTA es la esperada para la estequiometría propuesta. En el espectro ³¹P{¹H} RMN aparece una única señal singlete a -60.02 ppm.

Al igual que en su precursor el complejo **4**, el espectro ¹H RMN de **6**, registrado en metanol deuterado, es de gran complejidad por la pérdida de la simetría molecular ocasionada por la diacetilación de la fosfina PTA. Unas pocas señales, sin embargo, son de fácil interpretación, como las propias del ligando adeninato (singletes a 8.11 (²CH) y 7.81 (⁸CH) ppm) o las dos resonancias diferenciadas de los grupos *N*-acetilo (2.14, 2.12 ppm). El espectro ³¹P{¹H} asociado tan solo presenta una única señal a -27.56 ppm, evidenciando de manera más clara la formación de un solo producto.

Por último, en el espectro ESI-MS de **5** en modo positivo se asigna la señal de mayor intensidad a la especie [{Au(adeninato)}₂(PTA)]⁺ (842.1 Da), que aparece junto con el pico del ion molecular protonado [Au(adeninato)(PTA)]+H⁺ (489.1 Da) y el de la especie [Au(PTA)₂]⁺ (511.1 Da).

1.4.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (**5**) y [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)] (**6**).

El compuesto **5** es capaz de cristalizar en el seno de sus disoluciones acuosas en forma de monocristales grandes, transparentes e incoloros con calidad suficiente para la toma de datos y resolución de su estructura por difracción de rayos-X.

En estas sorprendentes condiciones, el complejo cristaliza como un solvato trihidratado en el grupo espacial *P* -1 del sistema cristalino triclinico, con cuatro moléculas cristalográficamente independientes de **5** junto con doce moléculas de agua, la mitad de ellas desordenadas entre dos posibles posiciones, en la unidad asimétrica. Al igual que como se ha descrito para **1**, el compuesto [Au(⁹N-adeninato)(PTA)]·3H₂O cristaliza en forma de dímeros asociados por una interacción Au^I...Au^I no soportada por los ligandos, de 3.0942(7) Å o 3.0969(7) Å, considerablemente más cortas que la observada en **1** (3.2081(6) Å). Esta mayor cercanía de los centros de oro(I) en **5**·3H₂O refleja la mayor facilidad de aproximación de las moléculas metálicas de acuerdo con el menor ángulo cónico de la fosfina PTA (103°) respecto de PMe₃ (134°). Las distancias de enlace Au-P, entre 2.224(3) y 2.227(3) Å, son muy similares a otras reportadas en las estructuras de complejos neutros del fragmento [Au(PTA)]⁺ con ligandos *N*-dadores, como [Au(3,5-Ph₂pz)(PTA)] (2.227(2), 2.213(2) Å),¹⁰⁶ [Au(sacarinato)(PTA)] (2.215(3) Å)¹⁰⁷ o [Au(pbi)(PTA)] (pbi = 2-(2'-piridil)bencimidazol, 2.205(4) Å).¹⁰⁸ Por su parte, las distancias de enlace Au-N, entre 2.049(10) Å y 2.055(10) Å, son idénticas a las observadas para **1**, y comparan bien con aquellas descritas para los análogos [Au(⁹N-adeninato)(PR₃)] que contienen PEt₃ (2.057(5) Å),⁶⁶ PPh₃ (2.038(4) Å)⁶⁷ o μ -*dppp* (2.040(4) y 2.036(6) Å)⁶⁸ como ligandos neutros.

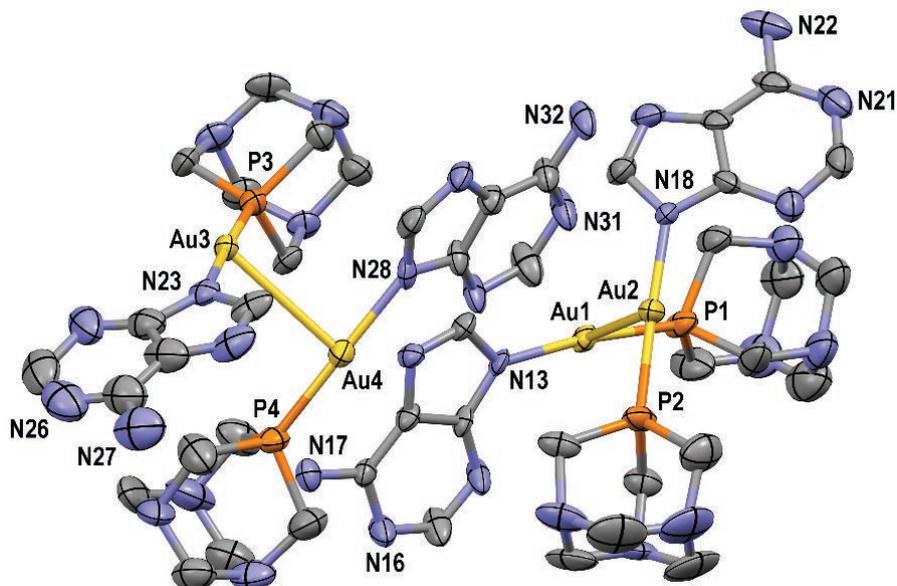


Figura 1.45. Unidad asimétrica de repetición de $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno y las moléculas de agua de cristalización se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

Estos “dímeros aurofílicos”, a su vez, se encuentran asociados a través de dos enlaces de hidrógeno $^6\text{CN-H} \cdots ^1\text{N}$ mediados por los ligandos adeninato (ver **Figura 1.46**). Los agregados de dímeros se encuentran rodeados por una red de numerosas moléculas de agua de cristalización con las que interactúan, en mayor o menor grado, a través de enlaces de hidrógeno adicionales $\text{O-H} \cdots \text{N}$ o $\text{N-H} \cdots \text{O}$, expandiéndose así en las tres direcciones del espacio, en claro contraste con las estructuras mayoritariamente mono- o bidimensionales descritas para los complejos **2** y **1**, respectivamente.

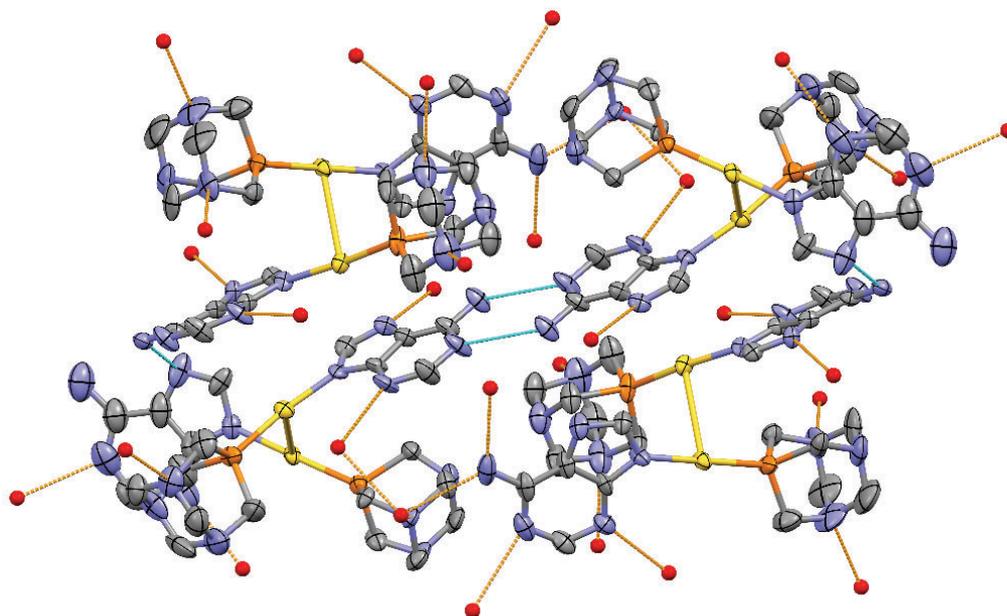


Figura 1.46. Expansión de $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$ (línea discontinua azul) y enlaces $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{N}$ (línea discontinua naranja, elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido, y las moléculas de agua se han representado como esferas rojas, por claridad. Código de colores: C, gris; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja.

Sin embargo, si el complejo **5** se obtiene en forma monocristalina por difusión de diisopropiléter en una disolución de etanol absoluto, la disposición supramolecular de las unidades $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ es completamente diferente a la descrita. En esta mezcla de disolventes, el complejo **5** cristaliza, como antes, en el grupo espacial $P-1$ del sistema cristalino triclinico pero, en esta ocasión, la celdilla unidad está constituida por seis en vez de ocho moléculas de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$, que se completa con moléculas de agua de cristalización que pueden haber sido incluidas en el medio dado el carácter higroscópico tanto de **5** como del disolvente etanol. Así, la unidad asimétrica de repetición de $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ está compuesta por tres moléculas cristalográficamente independientes con un entorno de coordinación idéntico, y distancias de enlace muy similares a las descritas para $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (distancias Au-P entre 2.221(2) y 2.226(2) Å; Au-N entre 2.043(7) y 2.062(7) Å). La observación más sorprendente, en gran contraste con los dímeros aurofílicos encontrados en $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es que aquí las moléculas de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ se disponen ordenadas a lo largo del eje cristalográfico a describiendo un patrón repetitivo de distancias de interacción

$\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ de 3.2203(4), 3.3571(4) y 3.2825(4) Å. Esta secuencia forma una cadena infinita de centros metálicos que discurre a lo largo de las celdillas unidad consecutivas, mostrando un cierto aspecto helicoidal por la torsión relativa de las moléculas consecutivas con respecto al eje de interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (ver **Figura 1.47**). Además, se observa una serie adicional de enlaces $\text{C-H}\cdots\text{N}(\text{PTA})$, con otros ligandos adeninato o fosfinas PTA actuando como dadores, junto con otros $\text{C-H}(\text{PTA})\cdots\text{O}$ y $\text{O-H}\cdots\text{N}(\text{PTA})$, todos ellos a lo largo de la cadena polimérica.

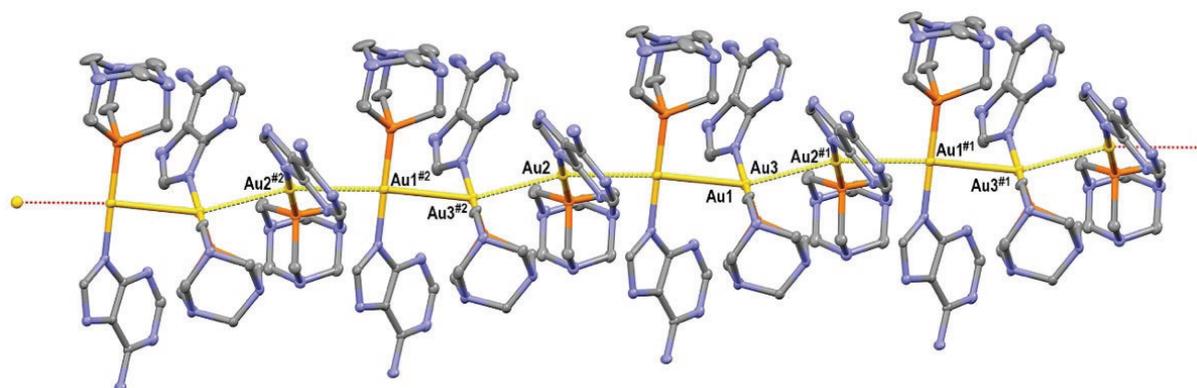


Figura 1.47. Parte de la cadena polimérica ordenada a lo largo del eje cristalográfico a de $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$, formada a través de interacciones aurofílicas (elipsoides al 50% de probabilidad). Las moléculas de agua de cristalización y los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

Estas hélices se enlazan entre sí a través de enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{N}$ entre ligandos adeninato, entre ligandos adeninato y las posiciones N -dadoras de la fosfina PTA de cadenas $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ vecinas, y otros enlaces $\text{O-H}\cdots\text{N}(\text{PTA})$ y $\text{O-H}\cdots\text{O}$ que involucran a las moléculas de agua de cristalización.

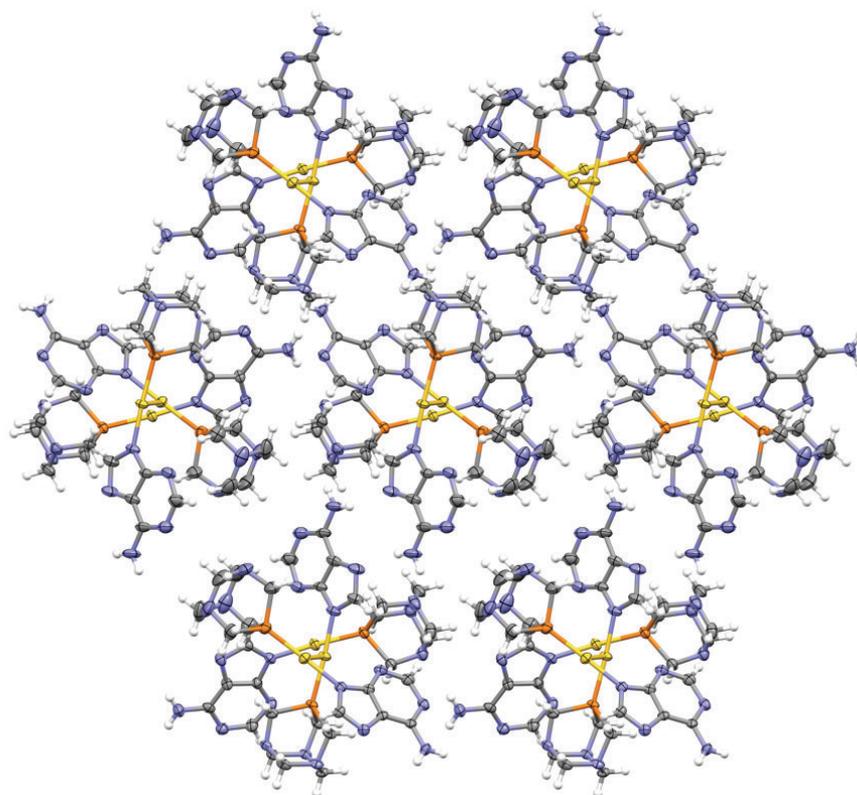


Figura 1.48. Expansión supramolecular de la estructura cristalina de $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$, vista a lo largo del eje cristalográfico a (elipsoides al 50% de probabilidad). Las moléculas de agua de cristalización se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

Por su parte, se ha obtenido un monocristal adecuado de **6** para la resolución estructural por difracción de rayos-X por difusión lenta de diisopropiléter en una disolución de etanol absoluto a temperatura ambiente. El cristal pertenece al grupo espacial $P 2_1/c$ del sistema cristalino monoclinico, y en cada celdilla unidad se encuentran cuatro moléculas de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{DAPTA})]$, relacionadas por las operaciones de simetría propias del grupo espacial, junto con el mismo número de moléculas de etanol y de agua de cristalización, con las que interactúan por enlaces de hidrógeno. El entorno de coordinación del centro de oro(I) no es en absoluto diferente a cualquiera de los ya descritos, apareciendo enlazado al átomo de fósforo de la fosfina DAPTA, a una distancia de $2.2175(9)$ Å, y a la posición ${}^9\text{N}$ del ligando adeninato, a $2.037(3)$ Å, en una disposición cercana a la linealidad teórica ($174.40(8)^\circ$). Merece mención el hecho de que, en el estado sólido, los dos grupos N -acetilo de DAPTA se disponen completamente paralelos y en una conformación relativa *anti*, como parecía inferirse en los espectros de ${}^1\text{H}$ RMN en disolución. La química de oro(I) con la fosfina DAPTA no es

aún tan rica como la de su precursora PTA, y los ejemplos donde se provee de la caracterización estructural de sus complejos son escasos, no habiendo además ninguno donde el segundo ligando enlazado al metal sea *N*-dador. Así, la comparativa con la bibliografía se reduce tan solo a la de la distancia de enlace Au-P, que es significativamente más corta que en las estructuras de [Au(*S*-benzoxazol)(DAPTA)] (2.241(2) Å),¹⁰⁹ el hidrometalogelificante [Au(propargiloxicumarina)(DAPTA)] (2.2647(19)-2.2782(18) Å),⁴⁵ el catión [Au(DAPTA)₂]⁺ en su sal del anión [Au(4-piridiletinilo)₂]⁻ (2.290(1) Å),¹¹⁰ o el complejo organometálico [Au(C₆F₅)(DAPTA)]·0.5H₂O (2.262(3) Å).⁶⁹

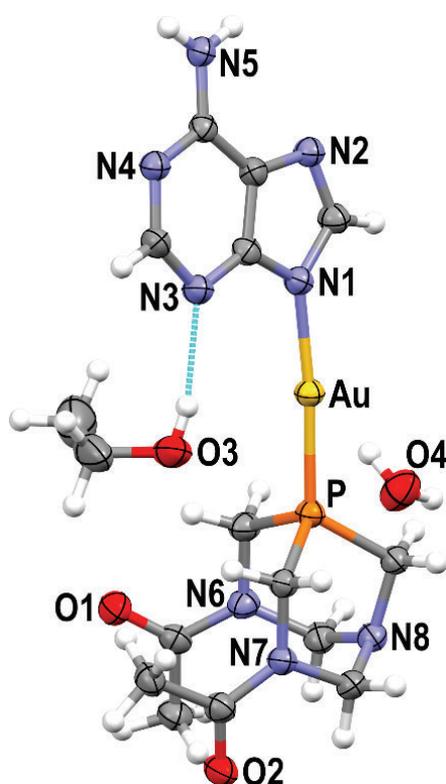


Figura 1.49. Unidad asimétrica de repetición de 6·EtOH·H₂O (elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja.

El empaquetamiento supramolecular de 6·EtOH·H₂O recrea el motivo en cinta de adenina que se observa en, por ejemplo, [Au(⁹*N*-adeninato)(PEt₃)] o en parte de la estructura de [Au(⁹*N*-adeninato)(PMe₃)] (**1**). Así, cada ligando adeninato actúa simultáneamente como dador y aceptor de dos pares de enlaces de hidrógeno, entre las posiciones atómicas ⁶CN-H...¹N y ⁶CN-H...⁷N, además de aceptar el enlace O-H...³N de la molécula de etanol de cristalización. La expansión de este motivo a lo largo del eje cristalográfico *b* forma la

nombrada cinta monodimensional (**Figura 1.50**, arriba). Por su parte, las moléculas de agua de cristalización, que también se encuentran incorporadas en la estructura supramolecular, forman parte de una red más compleja de enlaces de hidrógeno, en la que intervienen, entre otros, los grupos *N*-acetilo de la fosfina. En la parte central del motivo, un par de dichas moléculas de agua actúan como dadores de dos enlaces O-H...O, uno por cada enlace O-H, a los átomos de oxígeno de C=O, actuando como puente entre ellos. A su vez, el motivo se asiste por los diversos enlaces C-H...O que se muestran en la parte inferior de la **Figura 1.50**.

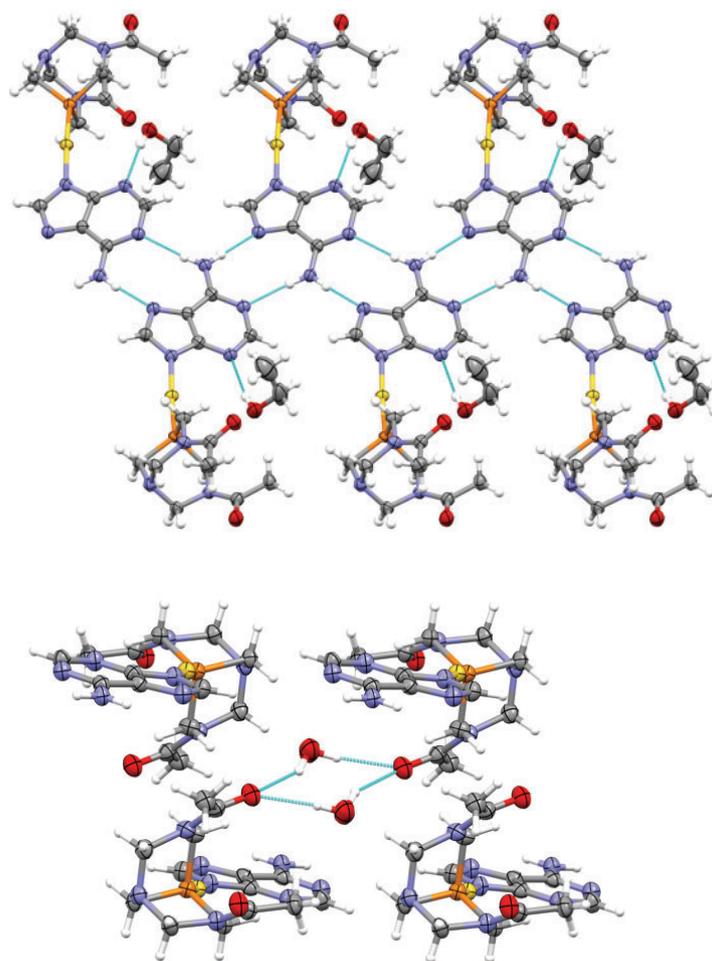


Figura 1.50. Arriba: parte de la cinta monodimensional de adenina a lo largo del eje cristalográfico *b* en la estructura de **6**·EtOH·H₂O (se omiten las moléculas de agua por claridad). Abajo: parte de la expansión por enlaces de hidrógeno O-H...O (línea discontinua azul) y C-H...O (líneas discontinuas naranja y verde) en la estructura de **6**·EtOH·H₂O (elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja.

1.4.3. Estudio de la dependencia temporal en las propiedades ópticas de $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) y $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{N-adeninato})(\text{DAPTA})]$ (**6**) en disolución acuosa.

El primer indicio observado con respecto a la dependencia temporal de las propiedades ópticas del complejo **5** en disolución acuosa es el cambio espontáneo de color de las disoluciones sobresaturadas en agua, de las que se obtienen los monocristales antes descritos como $\mathbf{5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Así, en un mismo sistema coexisten sólido blanco precipitado, cristales transparentes e incoloros formados por el apareamiento de $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ a través de interacciones aurofílicas y enlaces de hidrógeno, y un líquido sobrenadante que, de incoloro, ha cambiado su color a ámbar sin aparente descomposición hacia oro(0). Un ejemplo del cambio de color de la disolución se muestra en las fotografías de la **Figura 1.51**. Las disoluciones concentradas del complejo con la fosfina DAPTA (**6**), curiosamente, no experimentan ese mismo cambio de color, al menos en una forma evidente a la vista.

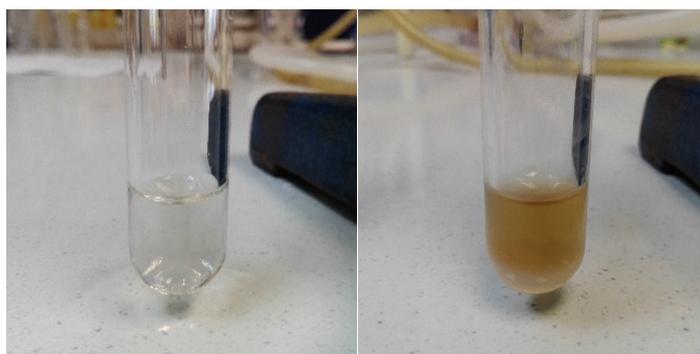


Figura 1.51. Fotografías de una misma disolución del complejo **5** en agua, recién preparada (izquierda), y transcurridas 48 h (derecha).

Aquel cambio de color se refleja en los espectros de absorción UV-Vis de **5** en disolución acuosa. En condiciones rutinarias de medida, tanto el espectro UV-Vis de **5** como el de **6** muestran una banda de alta energía a 208 nm (203 nm para **6**), otra absorción menos intensa, pero con mínima estructura, a 260 nm (con un hombro a 245 nm), y una última, débil, a 298 nm (**Figura 57**). Estas transiciones se asignan, como en **1** y **2**, a transiciones electrónicas intraligando (^1IL) localizadas en la adenina, levemente perturbadas por la desprotonación y coordinación del fragmento fosfinaoro(I) a la nucleobase.

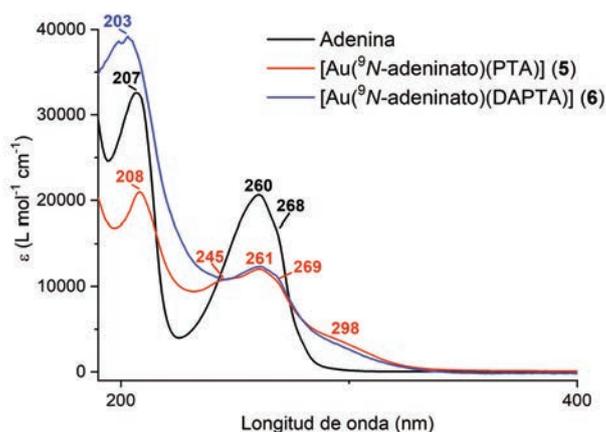


Figura 1.52. Espectro de absorción UV-Vis de adenina (negro), **5** (rojo) y **6** (azul), en disolución acuosa.

En la **Figura 1.53** (arriba a la izquierda) se muestra el perfil de absorción de una disolución de **5**, de concentración $2 \cdot 10^{-4}$ M, recién preparada en agua destilada. Esta concentración tan elevada da como resultado que la absorbancia del complejo a altas energías excede la ventana instrumental de la técnica espectroscópica; sin embargo, facilitará la observación de los sutiles cambios que van a tener lugar en la absorción al envejecer la disolución. Esta disolución se ha mantenido en la misma cubeta de cuarzo, protegida de la luz y de perturbaciones externas, durante todo el intervalo de medidas, que se han realizado a las 6, 24, 30 y 72 h respecto de la preparación de la muestra. Ahí se observa que el perfil de absorción de **5** no es estático en el tiempo, sino que se producen aumentos, disminuciones y movimientos lentos de los máximos de absorción. La descomposición a oro(0) queda descartada al no detectarse resonancias de plasmón crecientes, en torno a 520 nm, de nanopartículas metálicas. Como resultado, se observan tres puntos isobésticos a 233, 260 y 275 nm. La presencia de puntos de este tipo en los espectros se asocia con equilibrios químicos entre diferentes especies; en este caso, eliminada la posibilidad de reducción del metal, se consideran posibles reorganizaciones de ligandos o de disposiciones supramoleculares. En cualquier caso, la formación de nuevas interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ es una circunstancia que considerar ya que, como se recuerda, suelen tener un gran impacto en las propiedades ópticas de los compuestos de oro(I).

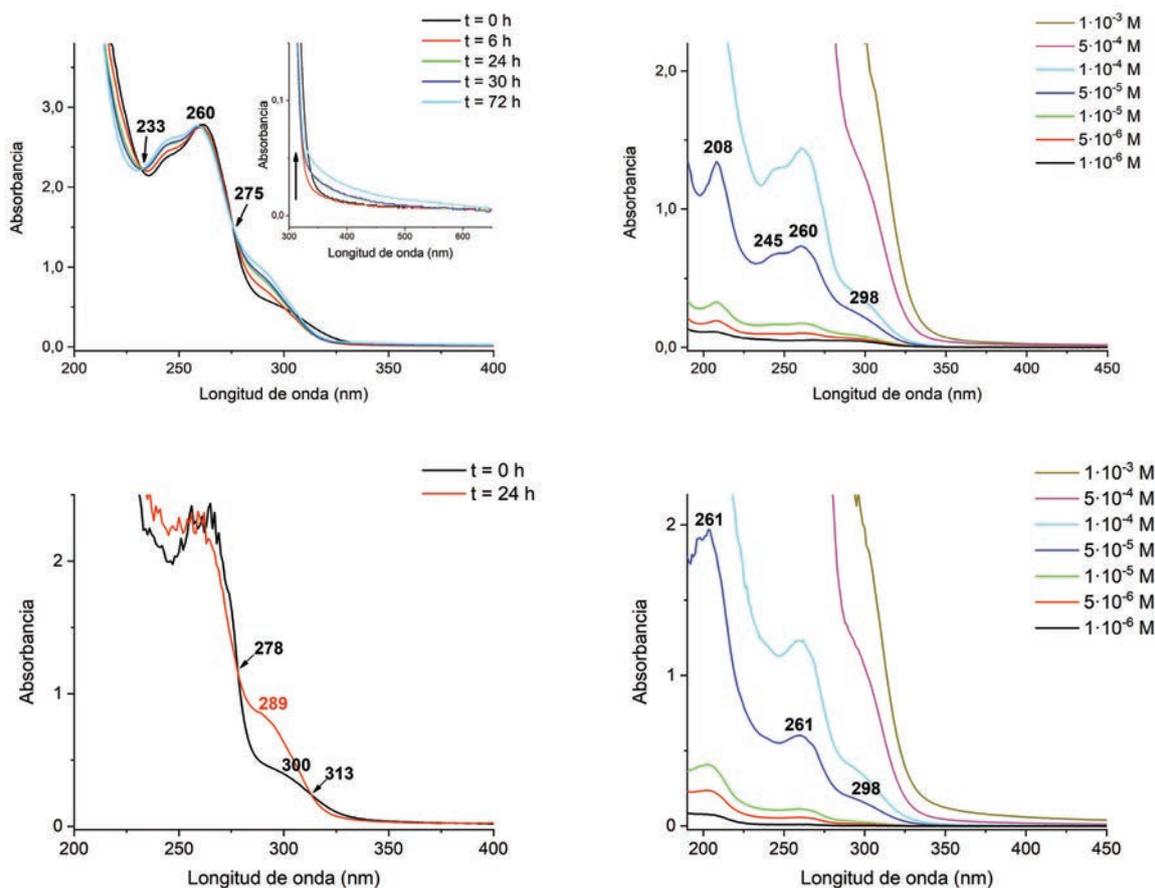


Figura 1.53. A la izquierda: colección de espectros de absorción UV-Vis de **5** (arriba; inserto: ampliación de la región entre 300 y 650 nm) y **6** (abajo) en disolución acuosa ($2 \cdot 10^{-4}$ M), a diferentes tiempos respecto de la preparación de la muestra. A la derecha: colección de espectros de absorción UV-Vis de **5** (arriba) y **6** (abajo) en disolución acuosa, a diferentes concentraciones en el rango $1 \cdot 10^{-6}$ M- $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Una inspección más detallada de la superposición de espectros revela la formación de una nueva banda de absorción a 400 nm como una cola de la absorción de menor energía, cuya intensidad crece paulatinamente a partir de las 6 h de medida. Esta absorción en la zona violeta-azul del espectro visible puede ser responsable del cambio de color de la disolución, tanto más evidente cuanto más concentrada está la misma. La aparición de absorciones de energías e intensidades similares ha sido interpretada por nuestro grupo de investigación y por otros, para complejos homo- y heteropolimetálicos de oro(I), como originadas en transiciones prohibidas singlete-triplete entre orbitales centrados a lo largo del eje intermetálico ($5d\sigma^* \rightarrow 6p_z\sigma$).^{73,93,111,112}

En un segundo estudio, se analizó el efecto de la concentración en el espectro UV-Vis de **5** a través de la medida de disoluciones recién preparadas de concentraciones en el rango $1 \cdot 10^{-6}$ M- $1 \cdot 10^{-3}$ M. La observación en este caso es más simple que en el anterior, pudiéndose apreciar en la **Figura 1.53** (arriba a la derecha) un desplazamiento progresivo del límite de la banda hacia el rojo, al incrementar la concentración de la muestra.

Este comportamiento parece poderse extender al complejo **6**, cuyo espectro de absorción en disolución acuosa también experimenta cambios con respecto al tiempo (**Figura 1.53**, abajo a la izquierda) y al incremento de concentración (**Figura 1.53**, abajo a la derecha). No hay aumento de la absorción a 400 nm, sin embargo, de acuerdo con la no observación de cambios de color en las disoluciones, lo que establece ya una primera diferencia en el comportamiento óptico entre ambos complejos **5** y **6**.

En conjunto, estos estudios confirman que el complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ sufre algún tipo de transformación en disolución acuosa que implica su reorganización en el medio, con la posible formación de nuevas interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$, lo que influye en sus propiedades de absorción. No se debe olvidar que los complejos de oro(I) y PTA, debido al pequeño ángulo cónico de la fosfina, pueden exhibir polimorfismo en fase sólida, no siendo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ una excepción.

La redistribución de los ligandos enlazados al centro de oro(I) conduciría invariablemente a pares iónicos como, por ejemplo, el hipotético $[\text{Au}(\text{PTA})_2][\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})_2]$. Si este proceso (u otro similar) tuviera lugar, la conductividad molar de las disoluciones acuosas debería aumentar progresivamente con respecto al tiempo. Sin embargo, la conductividad molar de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M de **5** en agua preparada para tal propósito permanece prácticamente inalterada durante 72 h, devolviendo además valores que se asignan a complejos neutros.

Aún más sorprendente es que estas disoluciones color ambar, si se han preparado en agua convenientemente desoxigenada por borboteo de gas inerte, son fotoluminiscentes, emitiendo luz roja al ser irradiadas con la luz UV de 365 nm de una lámpara de mano (**Figura 1.54**). A la vista de esto, se ha registrado el espectro de emisión de una disolución de **5** en

agua a la concentración 102 mM (excitación a 335 nm) durante un periodo de 48 h, cuyos espectros se muestran en la superposición de la **Figura 1.55** (arriba a la izquierda).

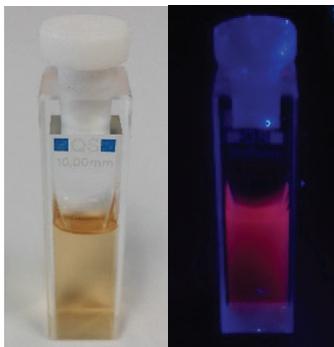


Figura 1.54. Disolución acuosa envejecida de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) bajo luz ambiental (izquierda), y bajo luz UV de 365 nm (derecha).

Este estudio de la fotoluminiscencia de la disolución frente al tiempo arroja una serie importante de nuevos datos a considerar. El primero de ellos es que el espectro de emisión de la disolución recién preparada muestra una única banda centrada en 440 nm. Esta emisión de alta energía está asociada a un tiempo de vida corto de 59 ns, lo que sugiere un proceso fluorescente. A medida que la disolución envejece, la intensidad de esta banda disminuye gradualmente a la vez que aparece una segunda banda, más ancha que la anterior, y centrada en 700 nm. Esta segunda banda de baja energía es la que da cuenta de la emisión de color rojo observada macroscópicamente a la par que el cambio de color de la disolución de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$. A diferencia de la anterior, el tiempo de vida asociado a esta nueva banda es largo (aprox. 1.4 μs), sugiriendo un proceso fosforescente. Ambas bandas poseen espectros de excitación diferentes pero solapados, siendo el de la emisión de baja energía considerablemente más ancho y asimétrico que el de la de alta energía. De nuevo con respecto a la emisión, la presencia de un punto isobéptico entre ambas bandas a 587 nm es consistente con la existencia de un proceso de equilibrio entre especies diferentes. Dicho equilibrio de conversión de la especie emisiva de luz azul a la de luz roja parece alcanzarse dentro de las 48 h, ya que no se registran variaciones en el espectro a tiempos más largos.

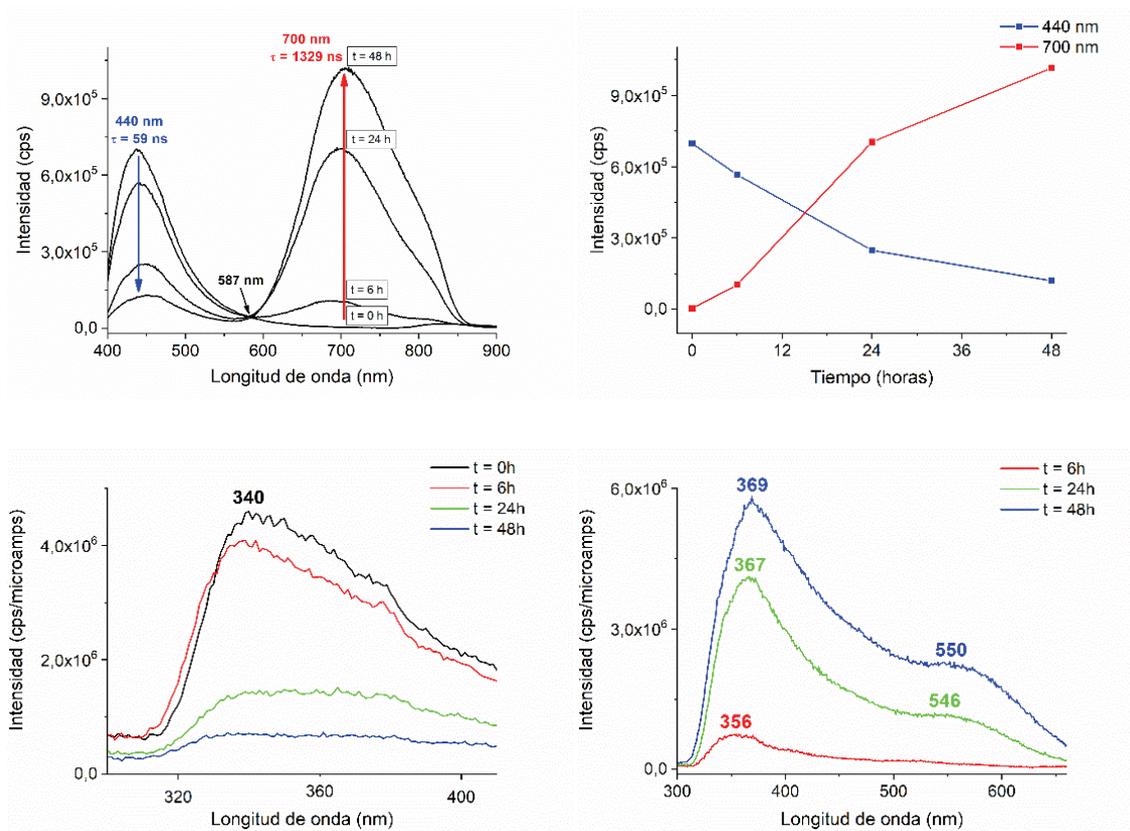


Figura 1.55. Arriba a la izquierda: colección de espectros de emisión de **5** en disolución acuosa (102 mM, $\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm, emisión registrada con un filtro de corte de 399 nm para suprimir el armónico de primer orden de la excitación), a diferentes tiempos respecto de la preparación de la muestra. Arriba a la derecha: representación de la intensidad de luminiscencia frente al tiempo para $\lambda_{\text{em}} = 440, 700$ nm. Abajo: colección de espectros de excitación de la banda de alta ($\lambda_{\text{em}} = 440$ nm, izquierda) y baja energía ($\lambda_{\text{em}} = 700$ nm, derecha).

En resumen, los diversos estudios ópticos realizados muestran que el complejo $[\text{Au}(\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ no permanece en absoluto inalterado en disolución acuosa. Así, este compuesto cambia su modo de asociación desde una entidad fluorescente azul hasta otra fosforescente roja, con una posible mayor participación de las interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ en su estabilización. En favor de este último punto cuentan el incremento de la absorción a 400 nm y el carácter fosforescente de la emisión de baja energía, ambas observaciones habituales en sistemas constituidos mayormente por aurofilia. Como ya se ha observado que el complejo $[\text{Au}(\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ es capaz de autoensamblarse como un dímero o como un polímero monodimensional infinito, por interacciones $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$, resulta muy sugerente la posibilidad

de que, en realidad, los diversos cambios ópticos producidos en el tiempo sean el resultado de una redistribución molecular que tenga lugar en el seno de la disolución acuosa, para la cual la aurofilia sea determinante. Sin embargo, esta hipótesis debe ser confirmada por otras técnicas adicionales (*vide infra*).

Este tipo de comportamiento óptico, llamado **emisión inducida por agregación** (*Aggregation Induced Emission*, AIE) es observado habitualmente en complejos de oro(I), especialmente en los organometálicos.^{113,114} Se basa en que la disolución del complejo en un disolvente (o mezcla de disolventes) fuerza su autoagregación por interacciones débiles (aurofilia en este caso) dando lugar a fotoluminiscencia o a un incremento notable de la intensidad de emisión. La gran mayoría de complejos que exhiben este comportamiento contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos, capaces ya de por sí de apilarse a través de interacciones π - π , a los que se les ha coordinado unidades pentafluorofeniloro(I), NHC-oro(I) o isocianurooro(I); sin embargo, cada vez se reportan más complejos de este tipo con ligandos fosfina hidrosolubles, dentro de los que se pueden considerar los hidrometalogelificantes de bajo peso molecular [Au(4-piridiletinil)(PTA)] (**VI**) y derivados, o el ampliamente discutido [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**).

Los complejos [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] y [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)], a pesar de compartir ligandos con otros LMWGs ya descritos en la **Introducción**, han resultado no ser capaces de formar un hidrometalogel por sí solos: todos los intentos, que incluyen saturación de disoluciones o evaporación espontánea del disolvente, dan lugar a la cristalización de **5**·3H₂O y la oligomerización del soluto restante en disolución, o a la precipitación de **6**.

El complejo **6**, por su parte, ha resultado dar lugar a disoluciones no luminiscentes, mostrando así que la funcionalización del ligando PTA en las posiciones *N*-dadoras no es trivial con respecto a los mecanismos de la posible auto-agregación de sus complejos de oro(I) en disolución acuosa.

1.4.4. Estudio de la reorganización molecular de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) en disolución acuosa a lo largo del tiempo por ^1H RMN y ^1H PGSE RMN.

Se han llevado a cabo experimentos ^1H PGSE RMN sobre dos muestras de **5** en disolución de agua deuterada a las concentraciones 5 mM y 25 mM, recién preparadas y tras 48 horas, abarcando así los tiempos donde se asume que las especies fotoemisivas azul y roja son predominantes en la disolución. Con ellos se pretende evaluar si se produce algún cambio medible de tamaño junto con la reorganización molecular propuesta para **5**.

En el espectro ^1H RMN de **5** en cloroformo deuterado (en rojo, **Figura 1.56**, ver el **Apartado E.3.5.** de la **Sección Experimental** para una asignación completa del mismo), donde el complejo es tan solo levemente soluble, las resonancias de los dos tipos de átomos de hidrógeno de la fosfina PTA aparecen como el sistema habitual AB de segundo orden para NCH_2N , y como un pseudo-singlete para PCH_2N (no se observa acoplamiento efectivo ^1H - ^{31}P , al igual que en otros derivados de oro(I) y PTA reportados).^{43,95,114} El mismo espectro de una muestra diluida en agua deuterada (5 mM, en verde, **Figura 1.56**) es muy similar al anterior, pudiéndose asumir que las moléculas quedan también completamente solvatadas en estas nuevas condiciones. A una concentración cinco veces superior (25 mM, en azul, **Figura 1.56**), el efecto de la auto-agregación como consecuencia del aumento de concentración es claramente evidente por el cambio de multiplicidad de la señal NCH_2N , la cual, del sistema AB claramente definido a 5 mM, pasa a resonar como un singlete desplazado mínimamente a campos más altos.

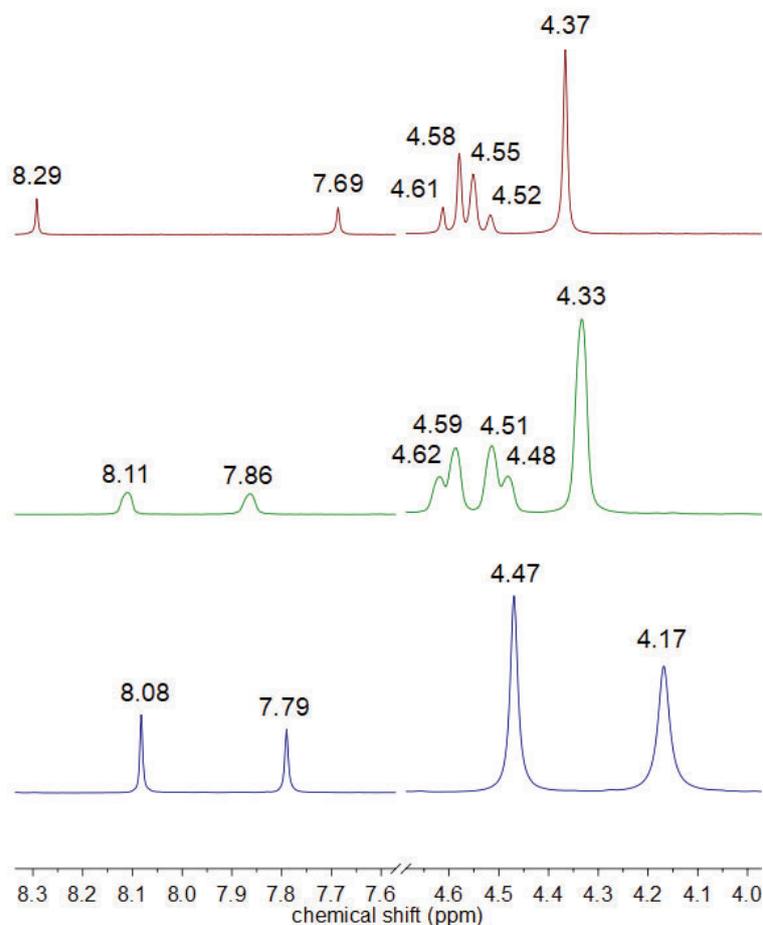


Figura 1.56. Espectros ^1H RMN de muestras recién preparadas de **5** en cloroformo deuterado (rojo) y agua deuterada (5 mM, verde; 25 mM, azul).

Tabla 1.10. Coeficientes de difusión translacional (D_t), radios hidrodinámicos (r_H) y nuclearidades de los agregados (n) de **5** a diferentes concentraciones en agua deuterada, obtenidos por ^1H RMN PGSE.

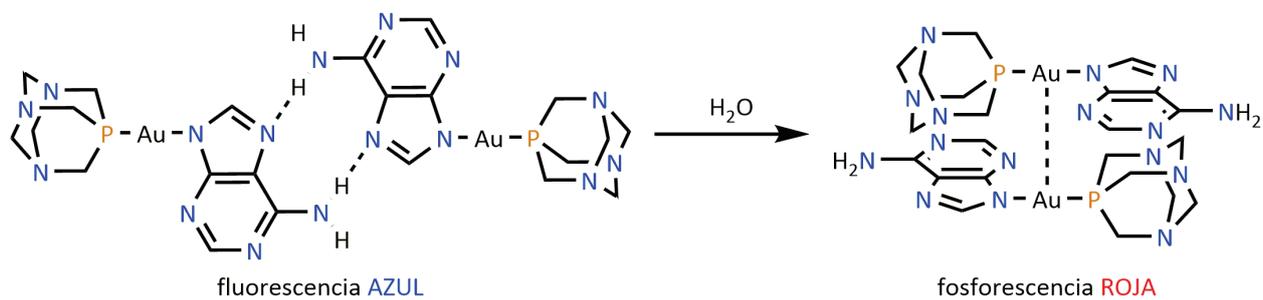
	$D_t \cdot 10^{10}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	r_H (Å)	n^*
5 mM			
t = 0 h	4.52364	4.82292	1.13
t = 48 h	4.64154	4.77317	1.10
25 mM			
t = 0 h	3.62560	6.17114	2.37
t = 48 h	3.63434	6.10807	2.30

* $n = V_H / V_{RX}$. $V_H = (4\pi/3) r_H^3$. $V_{RX} = V_{CU} / Z = 415.24 \text{ Å}^3$.

Para cada concentración y tiempo, se ha determinado el coeficiente de difusión translacional D_t como la pendiente de la recta de regresión de $\ln(I \cdot I_0^{-1})$ (para la señal del protón ^2CH) frente al cuadrado de la intensidad de gradiente de campo pulsado G^2 . A partir de este se ha derivado el radio hidrodinámico r_H (**Ecuación 1.5**) y, asumiendo una geometría esférica para la partícula en difusión, se ha estimado el número medio de moléculas por agregado como el cociente del volumen hidrodinámico V_H correspondiente entre el volumen de una sola molécula de **5** determinado en $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ por difracción de rayos-X (**Ecuaciones 1.6-1.8**). La comparación de D_t y n para las dos concentraciones a un mismo tiempo (por ejemplo, $t = 0$ h), es inmediata: un incremento en la concentración de **5** conduce a su auto-agregación de una situación monómera (5 mM) a dímica (25 mM). Este resultado explicaría el cambio de multiplicidad de la señal NCH_2N , sugiriendo su participación en el proceso de reorganización molecular. Sin embargo, cuando la comparación se realiza en función del tiempo el razonamiento es más sutil, ya que, al envejecer las muestras, D_t aumenta mínimamente y, por tanto, n disminuye ligeramente.

Si la explicación propuesta en el estudio de la fotoemisión de **5** se recuerda aquí, la reducción del tamaño de los agregados podría ser explicada en los mismos términos de reorganización molecular. De hecho, como la nuclearidad media de, por ejemplo, la muestra a 25 mM se mantiene a grandes rasgos constante (comparar 2.37 con 2.30 moléculas), la transformación que tiene lugar en disolución se puede entender como un proceso que, preservando el número total de moléculas, no modifica el tamaño de manera importante. Así, considerando el tipo de fuerzas débiles que se observan en las estructuras cristalinas de **5**, se propone, tal como se muestra en el **Esquema 1.10**, que los pares de moléculas de **5** unidas a través de enlaces de hidrógeno se transforman lentamente en dímeros unidos por interacciones aurofílicas, con una distancia $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ lo suficientemente corta como para dar lugar a una emisión fosforescente de baja energía (en la región espectral del rojo).

Esquema 1.10. Propuesta de reorganización molecular de **5** en disolución acuosa.



1.4.5. Estudio computacional de la reorganización molecular de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (**5**) en disolución acuosa.

El estudio teórico previo acerca de los modos principales de interacción de dos moléculas hipotéticas [Au(⁹N-adeninato)(PH₃)] (ver **Apartado 1.2.3.**), en el que se consideraron la aurofilia Au^I...Au^I y los enlaces de hidrógeno ⁶CN-H...⁷N, reveló que ambas fuerzas dan lugar a una estabilización MP2 similar al conjunto del dímero modelado. A partir de este resultado se infirió la existencia de un equilibrio frágil entre ambas, que puede explicar las diferencias de **1** y **5** con respecto a la hidrogelificación. En este sentido, la elección de la fosfina simplificada PH₃ como ligando auxiliar, si bien sirvió para frustrar posibles interacciones secundarias que habrían contaminado el resultado buscado en aquel momento, ahora parece inadecuado para explicar el caso particular de la reorganización de las moléculas de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] en disolución acuosa. De hecho, el cambio de multiplicidad de los protones NCH₂N de la fosfina PTA por un simple aumento de concentración es significativo con respecto a la participación, posiblemente clave, de ellos en este proceso dependiente del tiempo.

Por todo ello, se ha decidido llevar a término un segundo estudio computacional de la fortaleza de las interacciones que se pueden encontrar en las estructuras cristalinas de **5**, a saber, los enlaces de hidrógeno ⁶CN-H...N(PTA) y ⁶CN-H...⁷N, y la suma de la aurofilia Au^I...Au^I y las demás interacciones débiles que sustentan tanto los dímeros de **5**·3H₂O como la cadena infinita de átomos de oro(I) de **5**·0.83H₂O. Para ello, se ha optimizado sin restricciones de simetría una única molécula [Au(⁹N-adeninato)(PTA)], tomada de la estructura de rayos-X de **5**·0.83H₂O, al nivel de teoría DFT-D3/PBE. La estructura del mínimo de energía se ha empleado en la construcción de los modelos dímeros **5a-5c** (ver **Figura 1.57**) que, a su vez, han sido optimizados de nuevo, y sobre los que se ha calculado la energía de interacción entre moléculas a los niveles RHF y MP2 (**Tabla 1.11**), aplicándose la corrección de *counterpoise* al error de superposición de conjuntos de base.

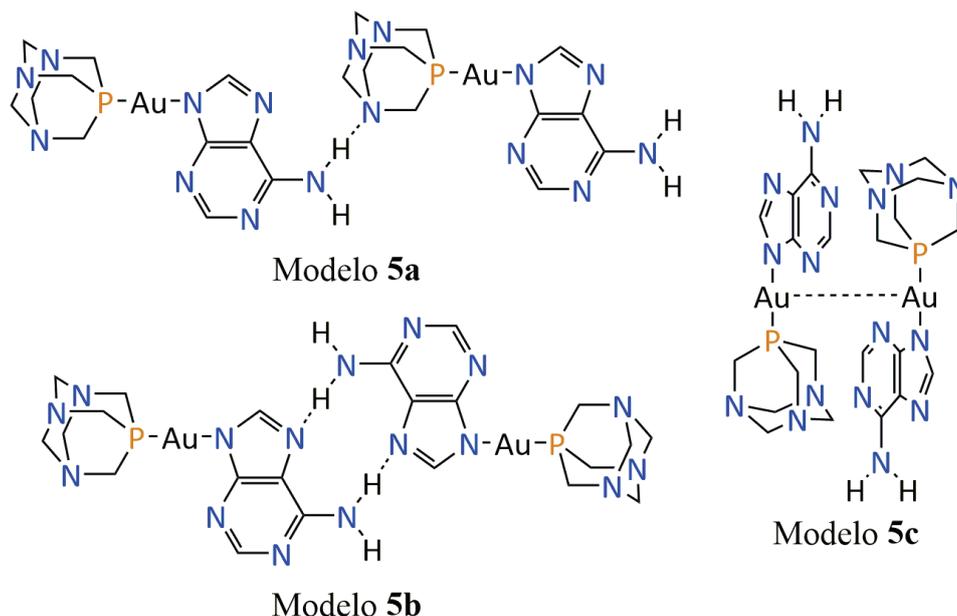


Figura 1.57. Modelos teóricos $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]_2$, para el estudio de las interacciones ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{N}(\text{PTA})$ (**5a**), ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$ (**5b**), y la suma de $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ y otras a lo largo del eje cristalográfico a (**5c**) encontradas en la estructura de rayos-X de $5\cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$.

La interpretación de los resultados de energía asociada a los enlaces de hidrógeno descritos por **5a** y **5b** es simple y recurrente: el dímero es más estable cuando se consideran los efectos de dispersión (comparar E_{MP2} con E_{RHF}) y, sorprendentemente, la estabilización proporcionada por ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{N}(\text{PTA})$ es notablemente superior a aquella de un único enlace ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$ (aprox. $-25.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), si bien, por la propia estructura molecular de la adenina, estos últimos aparecen siempre en pares.

Por su parte, la elevadísima energía de interacción de **5c** al nivel de teoría MP2 es difícilmente explicable considerando únicamente una interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$, aun siendo de fortaleza máxima. Una inspección más detallada de la estructura minimizada de **5c** nos muestra que la disposición relativa de las fosfinas PTA con respecto a los ligandos adeninato no es casual, sino que es tal que tres de sus enlaces C-H se encuentran perfectamente orientados hacia los átomos de nitrógeno del ligando adeninato (**Figura 1.58**). Así se suma la contribución de seis enlaces débiles C-H \cdots N a la de una interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$, más corta que las que sustentan la cadena infinita de $5\cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ (3.15558 \AA frente a $3.2203(4)$ - $3.3571(4)$)

Å). Estas interacciones son, presumiblemente, claves en la explicación de la reorganización molecular de **5** en agua.

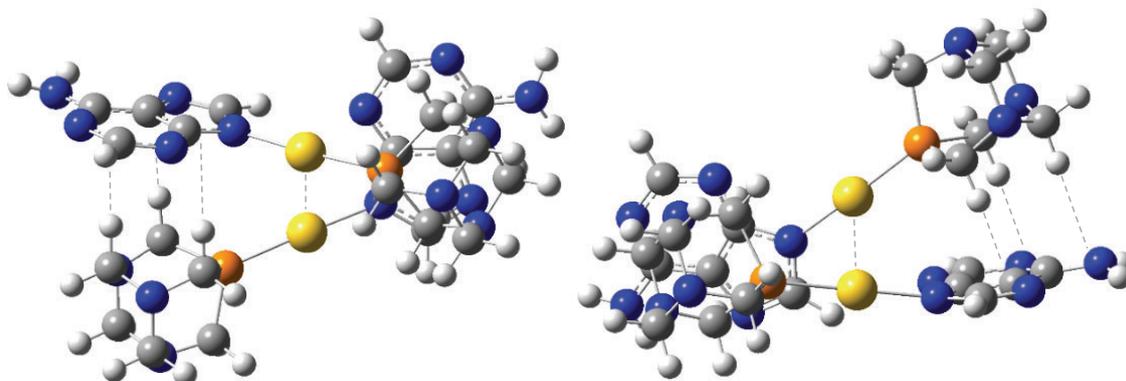


Figura 1.58. Dos vistas diferentes del modelo de interacción **5c**.

Tabla 1.11. Distancias de equilibrio y energías de interacción para los modelos **5a-5c**, a los niveles de teoría RHF y MP2, junto con las distancias análogas medidas en **5**·0.83H₂O.

	R_e (Å)	$V(R_e)$ (kJ·mol ⁻¹)
Modelo 5a (distancias <i>N</i> -dador... <i>N</i> -aceptor)		
Difracción de rayos-X	3.072(11), 3.089(9)	-
RHF	2.99	-14.37
MP2		-36.39
Modelo 5b (distancias <i>N</i> -dador... <i>N</i> -aceptor)		
Difracción de rayos-X	3.015(9), 3.024(13)	-
RHF	2.89	-30.56 ^a
MP2		-50.22 ^a
Modelo 5c (distancias Au ^I ...Au ^I)		
Difracción de rayos-X	3.2202(4), 3.2825(4), 3.3571(4)	-
RHF	3.16	+13.32
MP2		-122.33

^a Para dos enlaces de hidrógeno.

Por último, se han calculado las magnitudes termoquímicas ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 (simuladas a 298.15 K y 1 atm) para la dimerización de **5** en la forma de las estructuras

teóricas **5a-5c**. Tales datos se recogen en la **Tabla 1.12**. Para los tres modelos, el valor negativo de ΔG^0 indica que la asociación de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ es espontánea y por ello esperable, al menos en la forma de dímeros, aún a pesar de que la ΔS^0 asociada es también negativa, y por tanto desfavorable termodinámicamente. Sin embargo, la gran diferencia en los valores de ΔH^0 y ΔG^0 entre **5c** y los enlaces de hidrógeno **5a** y **5b** debe ser puesta de manifiesto. El producto de dimerización a través de una interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (junto con la contribución de seis enlaces $\text{C-H}\cdots\text{N}$) parece estar favorecido con respecto a los demás, de acuerdo con nuestra propuesta.

Tabla 1.12. Magnitudes termoquímicas ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 , calculadas para la dimerización de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ en la forma de la estructura de los modelos **5a-5c**, a 298.15 K y 1 atm.

	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)
Modelo 5a	-63.85	-212.23	-0.58
Modelo 5b	-70.57	-171.02	-19.58
Modelo 5c	-150.50	-227.96	-82.53

1.4.6. Estudio de la incorporación de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) en el hidrometalogel de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) en proporción variable.

A modo de final, se ha testado el efecto de la adición del complejo **5** al hidrometalogel de **1**. Con ello, se ha querido comprobar si el derivado con la fosfina PTA, a pesar de ser incapaz de formar un gel por sí solo en ninguna proporción ni condición experimental conocida, es capaz de reemplazar a **1** en diferentes proporciones dada su similitud estructural, formando así un nuevo material (co-gel) que combine la capacidad hidrogelificante de **1** con las interesantes propiedades ópticas en disolución acuosa de **5**.

Recuérdese que el complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) hidrogelifica espontáneamente a la concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, dando un material fotoluminiscente ($\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$) cuya emisión tiene origen en las interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ que se mantienen en la nanoestructura del gel.

Para probar esto, se han preparado nueve mezclas de **1** con proporciones crecientes de **5**, como se indica en la **Tabla 1.13**, igualando en todos los casos la concentración total de la muestra a la concentración crítica de gelificación de **1**. La gelificación de la muestra se ha asegurado observando su resistencia a la inversión del vial. Para cada muestra gelificada, se ha medido el espectro de emisión a diferentes tiempos hasta las 72 h, asegurando de esta forma que la conversión de **5** en su forma fotoemisiva roja tiene lugar al completo.

En primer lugar, se ha encontrado una relación crítica entre las concentraciones relativas de los dos complejos que impide la gelificación. Así, las muestras cuyo contenido de **5** excede los $60 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ permanecen fluidas, mientras que aquellas en que es inferior gelifican perfectamente en menos de 24 h. Tampoco tiene lugar la precipitación ni la cristalización de **5**, ni siquiera a tiempos largos, en claro contraste con las observaciones para las disoluciones puras, sugiriendo que la incorporación de este complejo, de hecho, es completa y se da a una escala molecular.

Tabla 1.13. Concentración de los complejos [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (**5**) y [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**), en mg·mL⁻¹ o mM, para las mezclas hidrogelificantes ensayadas.

Concentración (mg·mL ⁻¹)		Concentración (mM)		¿Gel?*
5	1	5	1	
10	90	20.5	221.0	S
20	80	41.0	196.5	S
30	70	61.4	171.9	S
40	60	81.9	147.4	S
50	50	102.4	122.8	S
60	40	122.9	98.2	S
70	30	143.3	73.7	N
80	20	163.9	49.1	N
90	10	184.3	24.6	N

* S: sí; N: no.

Como se esperaba, la presencia de **5** en el hidrometalogel de **1** tiene un impacto drástico en sus propiedades de absorción y fotoemisión. Así, el gel, perfectamente transparente, torna primero amarillento deviniendo en un color ambarino al envejecer, siendo más llamativo cuanto mayor es el contenido relativo en [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (**Figura 1.59**, izquierda). Esto se atribuye a la aparición e incremento de la banda débil de absorción a 400 nm asociada a las interacciones aurofílicas.



Figura 1.59. Fotografías del hidrometalogel de composición 50 mg·mL⁻¹ **1** + 50 mg·mL⁻¹ **5** bajo luz ambiental (izquierda) y UV de 365 nm (derecha), girado para mostrar su resistencia a la inversión. Nótese el color ámbar del gel y su emisión roja.

Respecto a la emisión se pueden formular conclusiones similares a las descritas anteriormente: la emisión original azul disminuye de intensidad en favor de una nueva roja (**Figura 1.59**, derecha) que, de nuevo, se asigna tentativamente a la formación de dímeros aurofílicos en el medio. La velocidad de conversión y las intensidades relativas finales de las dos bandas parecen ser dependientes de la concentración de **5** en la muestra; así, su incremento da lugar a una diferencia mayor entre las intensidades de ambas, y al alcance del equilibrio en menor tiempo (**Figura 1.60**).

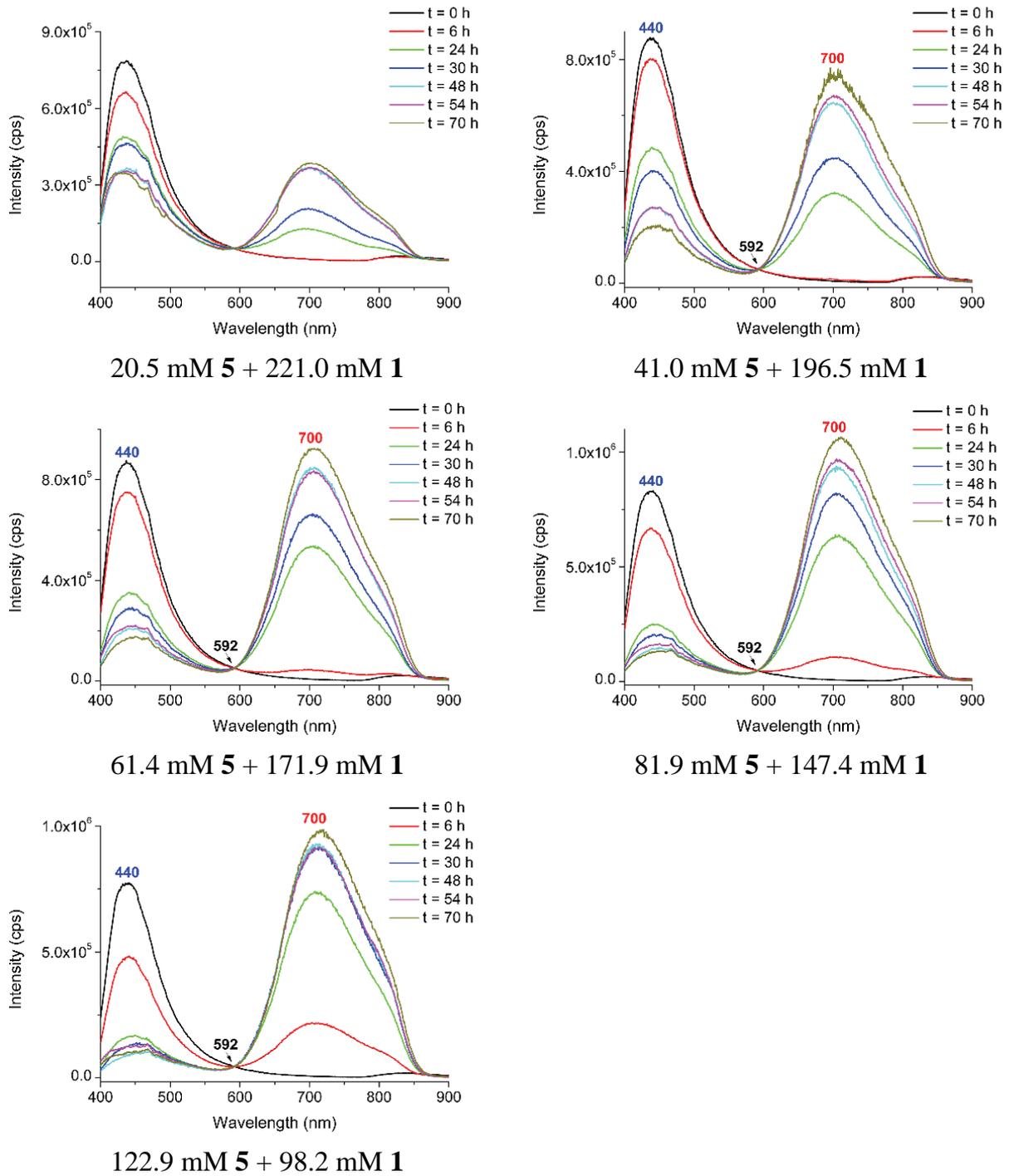


Figura 1.60. Colección de espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$, emisión registrada con un filtro de corte de 399 nm para suprimir el armónico de primer orden de la excitación) de las mezclas hidrogelificantes ensayadas de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) y $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

Esta perspectiva se completa con micrografías *cryo*-STEM de una dilución apropiada (1:2 en agua destilada) de un co-gel representativo (**Figura 1.61**, arriba a la derecha). Se ha escogido una mezcla con un contenido de **5** relativamente alto ($50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ **1** + $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ **5**) para una observación más clara del posible efecto del reemplazamiento molecular en la morfología basada en UNWs que se ha observado previamente en el hidrometalogel de **1** (**Figura 1.61**, arriba a la izquierda). Como resultado, el alineamiento parcial que se observaba allí se pierde en favor de un entrecruzamiento mucho más evidente de los UNW, los cuales, sin embargo, siguen siendo constitutivos de la muestra. Como, además, no se observan acúmulos segregados de la muestra, se puede asumir que las moléculas de **5** se encuentran perfectamente integradas en el sistema. Como se sugiere en la representación esquemática de la **Figura 1.61** (abajo), la incorporación de los agregados de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ en las fibras de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ proporciona una suerte de puntos adicionales de reticulado dada la cantidad de dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno que las moléculas de **5** presentan en sus dos ligandos, permitiendo un entrecruzamiento más denso.

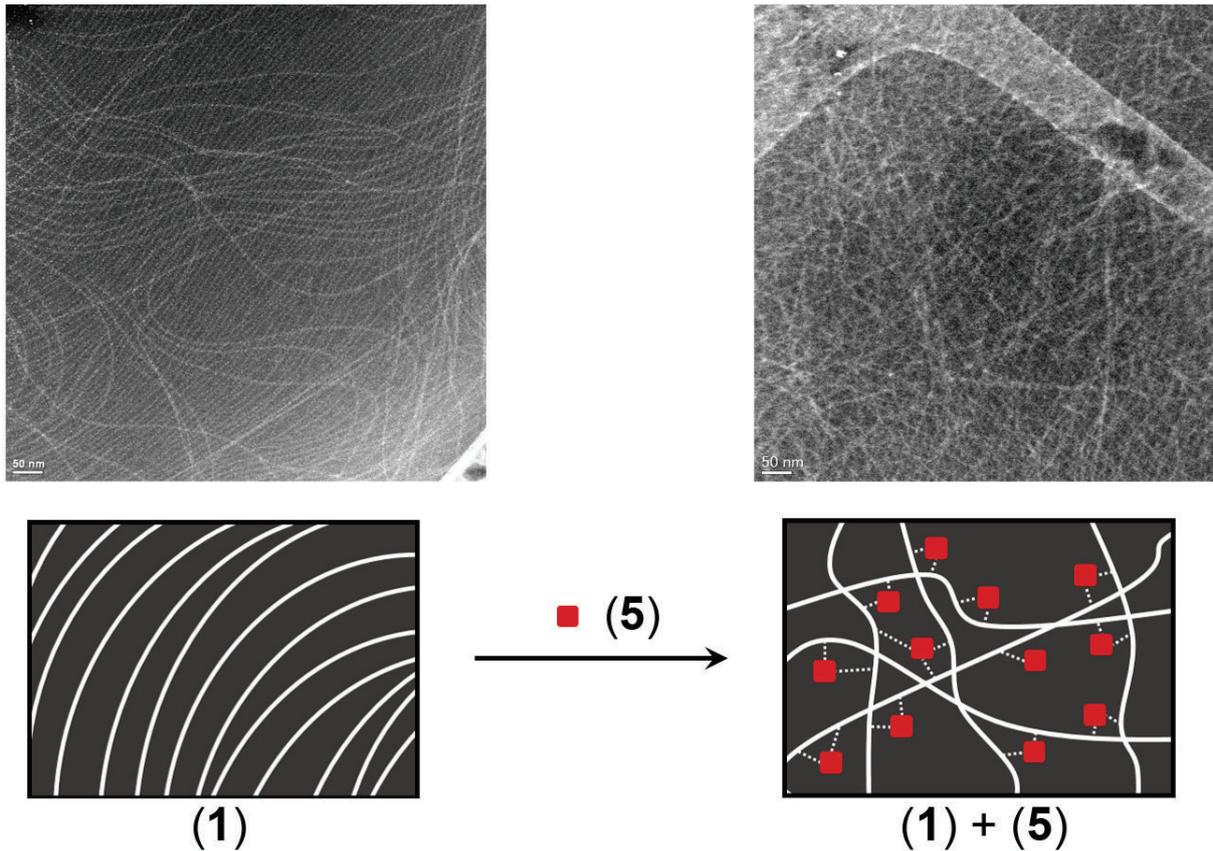


Figura 1.61. Micrografías *cryo*-STEM del gel de **1** (arriba a la izquierda, dilución 1:4) y del co-gel de **1 + 5** (arriba a la derecha, dilución 1:2). Representación esquemática de la propuesta de entrecruzamiento de los UNWs (abajo). Las líneas discontinuas blancas representan interacciones débiles (enlaces de hidrógeno, aurofilia, etc.).

La naturaleza molecular de estos nuevos UNWs se ha demostrado elucidando el estado de oxidación del oro por XPS. La observación de dos picos en el detalle del espectro $4f$ de oro, a 85.22 eV ($4f_{7/2}$) y 88.90 eV ($4f_{5/2}$), separados por un espaciado de 3.68 eV, es demostrativa de que el oro se presenta en su estado de oxidación +1, quedando así por tanto probada la naturaleza molecular de los componentes.

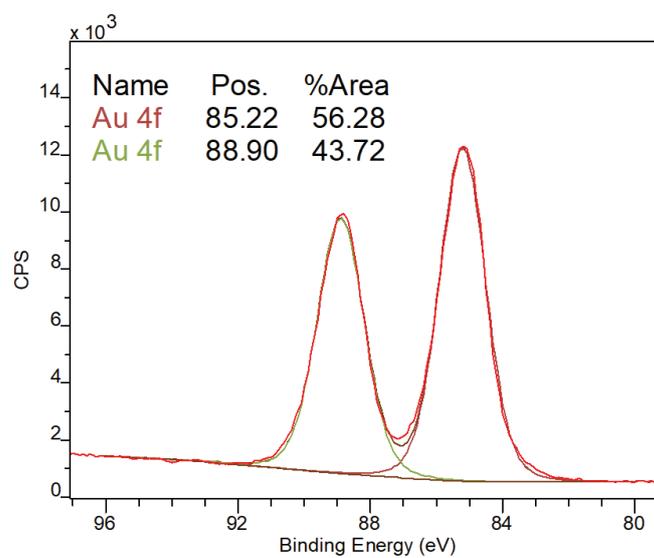


Figura 1.62. Detalle del pico 4f de oro del espectro XPS (cps frente a energía de enlace en eV) del xerogel de **1 + 5**.

CAPÍTULO 2

SINTESIS DE DIFOSFINO DERIVADOS DINUCLEARES DE ORO(I) Y ADENINA. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE AGREGACIÓN EN DISOLUCIÓN ACUOSA.

2.1. Introducción.

El fenómeno de la atracción aurofílica, tal como se ha discutido en la **Introducción General** y se ha mostrado en ejemplos concretos presentados a lo largo del **Capítulo 1**, se manifiesta estructuralmente a través de la aproximación espacial de los centros de oro(I) sujetos a un escaso impedimento estérico por parte de los ligandos, en el estado sólido y, en determinados casos, en disolución.

Es muy importante señalar que la aparición de estos contactos cortos $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ en las estructuras cristalinas de los compuestos de oro(I) no es el resultado de una imposición de la simetría de un grupo espacial concreto, sino un motivo estructural propio de este metal que se manifiesta cuando el balance energético global es favorable hacia su formación,^{115,116} teniendo en cuenta que proporcionan una estabilización comparable a la de un enlace de hidrógeno de fortaleza variable (aprox. $30\text{-}50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^{3-5,7} De hecho, este comportamiento, cuyo origen se relaciona con el movimiento electrónico (dispersión) de los átomos que se sitúan en proximidad y se refuerza por los efectos relativistas, se puede generalizar, aunque en mucha menor medida, a los demás miembros del grupo 11 en su estado de oxidación +1 - configuración electrónica de capa cerrada nd^{10} -, siendo cada vez más frecuente la observación de **argentofilia** ($\text{Ag}^{\text{I}}\cdots\text{Ag}^{\text{I}}$),¹¹⁷ **cuprofilia** ($\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$),¹¹⁸ **mercurofilia** ($\text{Hg}^{\text{II}}\cdots\text{Hg}^{\text{II}}$),¹¹⁹ o **metalofilia** en las combinaciones de oro(I) y otros metales pesados de capa cerrada ($\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Ag}^{\text{I}}$,¹²⁰ $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$,¹²¹ $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$,¹²² $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Hg}^{\text{II}}$,^{62,63,123} $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Pb}^{\text{II}}$,¹²⁴ etc.).

La sutileza y delicadeza del balance energético de la totalidad de interacciones débiles que se pueden establecer en el seno de las estructuras sólidas, más aún en las fases semisólidas o líquidas, donde además intervienen las moléculas de disolvente, hace que la producción de materiales con interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ controladas sea todavía impracticable e impredecible.

Por ejemplo, la formación de un mayor número de enlaces de hidrógeno puede conducir a la ruptura de las posibles interacciones intermetálicas en su favor.^{3,7} En este sentido, el empleo de ligandos multidentados es una gran alternativa para forzar la aproximación de dos (o más) centros metálicos en sus estructuras moleculares y, previsiblemente, en el estado sólido e incluso en disolución.

En contraposición a la situación en la que la interacción $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ no está asistida por los ligandos, y por ello depende grandemente de las propiedades estéricas y de enlace de estos (**interacción no soportada**), se encuentran aquellos ejemplos en que uno de los ligandos es ditópico, y por tanto capaz de enlazarse a dos centros metálicos, iguales o diferentes, actuando como soporte a la interacción homo- o heterometálica (**interacción soportada, Figura 2.1**). Los ejemplos más habituales de sistemas de este tipo son los complejos dinucleares de oro(I) con ligandos α, ω -difosfinas, que permiten establecer interacciones aurofílicas tanto intramoleculares como intermoleculares (**Figura 2.1**).

El empleo de dos o, en algunos casos extraordinarios, hasta tres ligandos puente enlazando simultáneamente dos centros de oro(I) da lugar a la formación de **diauraciclos** de tamaño variable, para los que es muy frecuente observar interacciones $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ transanulares de longitud variada. En general, estos sistemas son fotoemisores muy eficientes de vida larga (fosforescentes), en los que la emisión se produce por decaimiento desde un estado excitado $^3[(d\sigma^*)^1(p\sigma)^1]$ o $^3[(d\delta^*)^1(p\sigma)^1]$ (la asignación es ambigua), centrados ambos a lo largo del eje de la interacción intermetálica.^{14,75,125} Algunos de ellos, como el catión $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})_2]^{2+}$ (dppm = bis(difenilfosfino)metano), han sido estudiados como medio electroluminiscente en la fabricación de LEDs (en la forma de sal de trifluorometilsulfonato),¹²⁶ han sido descritos como poderosos fotorreductores en disolución, con valores de E^0 en el rango -1.6 ± 0.1 V frente al SCE,¹⁴ e incluso se ha estudiado su capacidad de catalizar el acoplamiento C-C entre haluros de alquilo por irradiación UV en presencia de reductores sacrificiales (trietilamina).¹²⁷

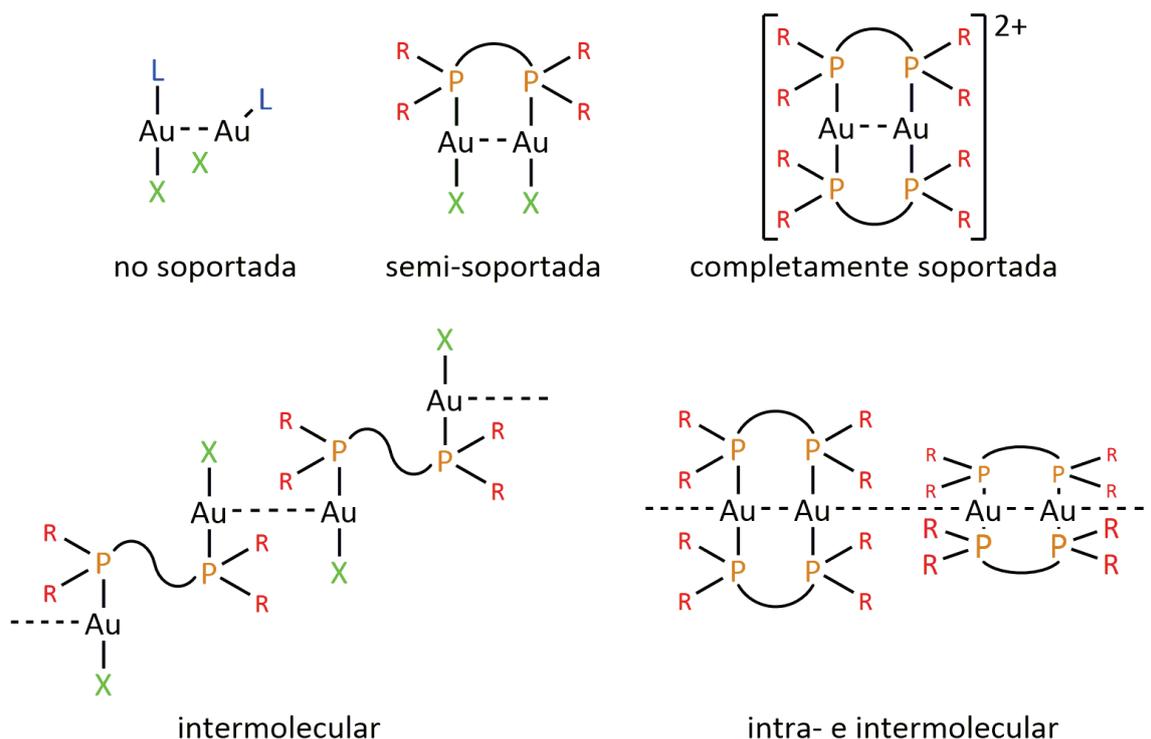
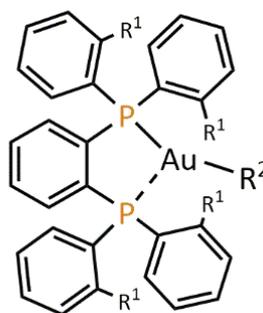
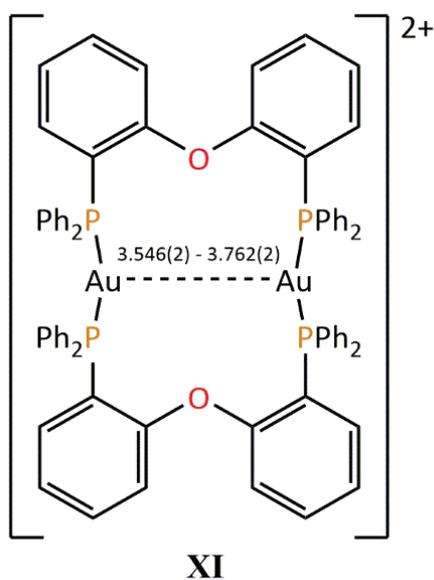


Figura 2.1. Ejemplos de interacciones aurofílicas no soportada (L = ligando neutro dador de dos electrones, X = ligando aniónico), semi-soportada y completamente soportada por ligandos α,ω -difosfina, tanto intra- como intermoleculares.

La flexibilidad del puente entre los átomos dadores es un factor determinante para la libertad conformacional del producto y, con ello, para la aparición de estas interacciones aurofílicas intramoleculares. Si el puente es muy rígido, la posición de los centros de oro(I) quedará fijada en el espacio, y la existencia de interacción dependerá exclusivamente de la distancia entre ellos. Una flexibilidad excesiva, por su parte, amplía notablemente el número de conformaciones moleculares estables posible, lo que puede actuar en contra de la aparición de aurofilia; sin embargo, es un buen requisito para la obtención de sistemas más sensibles a estímulos externos variados. En este sentido, P. Naumov, A. Deák y colaboradores prepararon los complejos diauracíclicos $[\text{Au}_2(\mu\text{-dpephos})_2]\text{X}_2$ (**XI**, X = NO_3 , CF_3SO_3 , BF_4 , PF_6 , SbF_6 ; dpephos = bis(2-difenilfosfino)feniléter) por mecanosíntesis, capaces de modular su intensa fotoluminiscencia en respuesta a cambios en la longitud de onda de excitación, variaciones de temperatura, y el molturado. Los autores proponen que son los sutiles cambios inducidos por los estímulos externos en la distancia $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ transanular los que dan cuenta de la multi-

respuesta luminiscente de sus complejos, todo ello permitido por la flexibilidad de los ligandos puente dpephos.¹²⁸

Otra familia de compuestos que demuestra la versatilidad coordinativa de los ligandos α,ω -difosfina rígidos es aquella en la que actúan como ligandos “quelato” frente a un solo centro de oro(I), dando origen a un muy interesante comportamiento fotofísico denominado **fluorescencia retardada activada térmicamente** (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*, TADF). En ellos, el entorno de coordinación del átomo de oro(I) es trigonal plano pero sujeto a una limitada distorsión estructural en el estado excitado, lo que se relaciona de forma inequívoca con sus curiosas propiedades ópticas.¹²⁹ Los peculiares complejos tricoordinados enormemente distorsionados [AuXL_{iPr}] (**XII**, X = Cl, I; L_{iPr} = 1,2-bis[bis-(2-isopropilfenil)fosfino]benceno)¹³⁰ y [AuR(dppBz)] (**XIII**, R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅; dppBz = 1,2-bis(difenilfosfino)benceno),¹³¹ que se muestran inmediatamente debajo, son ejemplos reportados muy recientemente por los grupos de M. Osawa y nuestro, respectivamente, con una gran eficiencia de emisión TADF.



R¹ = *i*Pr; R² = Cl, I (**XII**)

R¹ = H; R² = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅ (**XIII**)

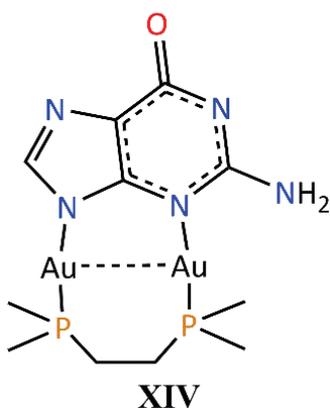
En resumen, una revisión exhaustiva de la química y potencial aplicabilidad de los α,ω -difosfina complejos de oro(I) excedería con mucho los límites y el objetivo de la presente introducción. Sin embargo, los ejemplos enumerados sirven para poner de manifiesto su indudable interés científico.

Por su parte, el ejemplo de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) presentado en el **Capítulo 1** pone de manifiesto la importancia de las interacciones aurofílicas en la gelificación de los complejos de oro(I) neutros, algo que ya había sido apuntado por otros autores al analizar la bibliografía existente sobre este tema.³³ Así, y a la vista de los diversos ejemplos que se han presentado en esta breve introducción, nos planteamos si el empleo de diferentes α,ω -difosfinas enlazando dos fragmentos $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})]$ podría ser una segunda alternativa para la obtención de nuevos complejos hidrometalogelificantes, con marcadas propiedades fotoluminiscentes en los estados sólido e hidrogel. De esta forma, se prevé que el soporte de la interacción aurofílica por el ligando α,ω -difosfina facilitaría la formación del contacto $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ en el medio acuoso y en la matriz del metalogel, evitando además el primer paso de dimerización a través de dichos contactos $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ que se ha propuesto para **1**. Además, una elección juiciosa de dichas α,ω -difosfinas permitirá estudiar, aunque no de forma exhaustiva, el efecto de la longitud del puente (que se puede relacionar con su flexibilidad), y de los sustituyentes enlazados al átomo de fósforo, en el comportamiento en disolución acuosa de los derivados dinucleares de oro(I) funcionalizados con adenina.

Así, a continuación, se presenta la síntesis, caracterización espectroscópica y estudio fotofísico de tres derivados $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$, con las α,ω -difosfinas alquílicas 1,2-bis(dimetilfosfino)etano (*dmpe*), bis(dimetilfosfino)metano (*dmpm*) y 1,2-bis(dietilfosfino)etano (*depe*). La elección de estas difosfinas no es trivial: la fosfina *dmpe* se puede considerar formalmente como un dímero perfecto de trimetilfosfina, y con ello su derivado $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ lo será también con respecto al LMWG $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**). Por su parte, la comparación de éste con el respectivo complejo de *dmpm* permitirá considerar el efecto en las propiedades ópticas y reológicas de forzar aún más la aproximación entre los centros de oro(I), al acortar el puente entre los átomos de fósforo. Por último, el complejo de *depe* contará con cadenas alquílicas auxiliares mínimamente más largas, modificando así la hidrofilia del derivado y la posible aproximación intermolecular de los centros de oro(I) en estado sólido y disolución.

Asimismo, también se ha ensayado un procedimiento para la preparación de complejos en los que la interacción aurofílica esté soportada, además de por la α,ω -difosfina,

por el propio ligando adeninato. El complejo resultante respondería a la estequiometría $[\text{Au}_2(\mu\text{-adeninato})(\mu\text{-diphos})]\text{X}$ (X = anión no coordinante), y sería análogo al preparado por A. Laguna y colaboradores con el dianión de la nucleobase guanina, $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-guaninato})(\mu\text{-dmpe})]\cdot(\text{KBr})_{0.75}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XIV**). Este último presenta una interacción aurofílica soportada de 3.033(2) Å en su estructura cristalina, es hidrosoluble, y luminiscente en estado sólido a temperatura ambiente y 77 K, y en disolución de dimetilsulfóxido.¹³²



En aquellos casos en que se disponga de información estructural, se estudiarán además las propiedades ópticas de los derivados mediante cálculos teóricos a los niveles de teoría DFT y TD-DFT, y se propondrá un origen electrónico a las mismas.

Por último, el capítulo se completa con la presentación de la técnica de dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS), que se ha empleado, en virtud de lo que ahí se explica, como herramienta para poder comparar la libertad de movimiento difusional de las moléculas de agua retenidas en las matrices fibrosas de los hidrometalogeles de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N}\text{-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**, descrito en el **Apartado 1.2.**) y $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N}\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**).

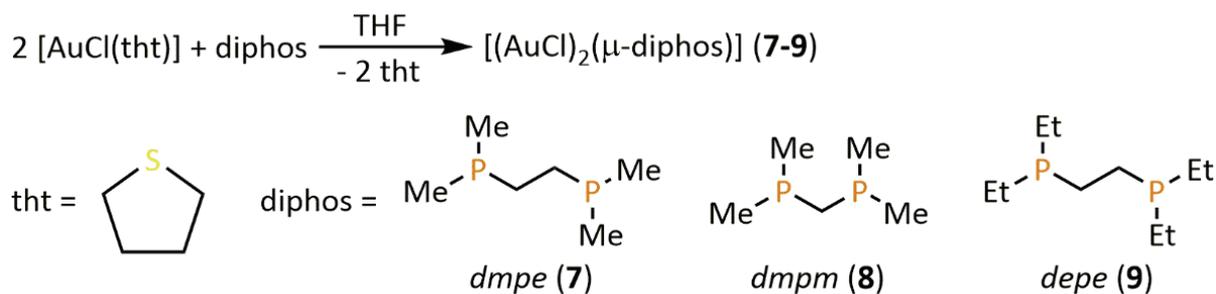
2.2. Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [(AuCl)₂(μ-diphos)] (diphos = *dmpe* (7), *dmpm* (8), *depe* (9)).

La síntesis de los derivados precursores [(AuCl)₂(μ-diphos)] (7-9) ya se encontraba recogida en la bibliografía con anterioridad a la presentación de este trabajo. El complejo 7 se prepara por desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno del precursor de oro(I) [AuCl(tht)] por la fosfina *dmpe*, en disolución de diclorometano.¹³³ Por su parte, los métodos descritos para la preparación de 8 y 9 requieren de la reacción bajo atmósfera inerte de la difosfina con un reactivo de oro(I) formado *in situ* por reducción del anión tetracloroaurato(III) con 2,2'-tiodietanol, en disolución de metanol (8),¹³⁴ o en una mezcla de agua y metanol (9).¹³⁵

Sin embargo, para evitar el manejo de sales de oro(III) altamente reactivas y obtener los productos deseados por vías de reacción más limpias, se ha diseñado un nuevo protocolo de síntesis por reacción directa de la difosfina con dos equivalentes del precursor de oro(I) [AuCl(tht)] en disolución de tetrahydrofurano, bajo atmósfera inerte (**Esquema 2.1**). La elección de tetrahydrofurano en vez de diclorometano como disolvente de reacción no es casual, ya que así se pretende evitar posibles polimorfismos en los productos: para [(AuCl)₂(μ-dppe)], por ejemplo, la presencia o ausencia de moléculas de diclorometano en la red cristalina afecta al grado de agregación por interacciones Au^I...Au^I.¹³⁶ De esta forma, se obtienen [(AuCl)₂(μ-dmpe)] (7) y [(AuCl)₂(μ-dmpm)] (8) por precipitación espontánea en el medio de reacción, como una única fracción de producto de gran pureza, y en un alto grado de rendimiento (81% (9) - 97% (7)). Estos sólidos así obtenidos son de color blanco, solubles en dimetilsulfóxido, levemente solubles en diclorometano, e insolubles en *n*-hexano, dietiléter y diisopropiléter.

Por su parte, el producto [(AuCl)₂(μ-depe)] (9), que no precipita en tetrahydrofurano por la mayor solubilidad que le confieren las cadenas alquílicas más largas, se aísla por concentración a vacío de la mezcla y precipitación por adición de *n*-hexano. El sólido así obtenido es, a diferencia de 7 y 8, soluble en disolventes organoclorados, acetona, tetrahydrofurano, metanol y etanol.

Esquema 2.1. Síntesis de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (**7**), *dmpm* (**8**), *depe* (**9**)).



Los datos analíticos y espectroscópicos recabados de los derivados **7-9** son consistentes con el desplazamiento completo del ligando tetrahidrotiofeno de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ por la difosfina y la formación de derivados dinucleares neutros.

Los espectros FTIR muestran las vibraciones de tensión de los enlaces Au-Cl a 310 cm^{-1} (**7**), 321 cm^{-1} (**8**) o 322 cm^{-1} (**9**, ver **Figura 2.3** en el **Apartado 2.4**).

Los espectros ^1H RMN de **7-9**, medidos en disolución de dimetilsulfóxido deuterado, muestran únicamente las resonancias de los átomos de hidrógeno de las difosfinas, algunas de ellas como sistemas de segundo orden. De esta forma, en el espectro de **7** se observa un pseudosinglete a 2.19 ppm, asociado a los cuatro átomos de hidrógeno del puente etileno, y un sistema de segundo orden centrado en 1.68 ppm, que se corresponde con la resonancia de los átomos de hidrógeno de los grupos *P*-metilo. El espectro de **8** es más simple que el anterior, ya que los átomos de fósforo del ligando *dmpm* son equivalentes magnéticamente, y la resonancia de los átomos de hidrógeno del grupo metileno puente aparece como un triplete a 2.87 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 12.8 \text{ Hz}$), junto con un sistema de segundo orden centrado en 1.81 ppm con el mismo origen al descrito para **7**. Por último, el espectro de **9** muestra un pseudosinglete a 2.17 ppm, además de las señales de los grupos metileno (doblete de cuadrupletes mal resuelto) y metilo (doblete de tripletes, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 19.4 \text{ Hz}$) de los sustituyentes etilo de la difosfina *depe*.

Por su parte, en los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN tan solo se observa una única señal singlete, a 5.49 (**7**), 1.72 (**8**) o 32.63 (**9**) ppm, confirmándose así la formación de derivados donde los dos átomos de fósforo de las difosfinas son equivalentes.

2.3. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-depe})]$ (**9**).

Se ha obtenido un monocristal adecuado para la determinación de la estructura de rayos-X de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-depe})]$ (**9**) por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de acetona, a 4 °C. En estas condiciones, el complejo cristaliza en el grupo espacial $P 2_1/n$ del sistema cristalino monoclinico, con una ocupancia de dos moléculas $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-depe})]$ por cada celdilla unidad. La unidad asimétrica de repetición tan solo contiene una de las mitades de la molécula, ya que la totalidad de ésta se genera por inversión con respecto al centro del enlace C-C puente (**Figura 2.2**). Las distancias y ángulos de enlace Au-Cl (2.2976(12) Å), Au-P (2.2338(12) Å), y Cl-Au-P (172.93(4)°) son similares a otros medidos en, por ejemplo, el monofosfino complejo más similar, $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ (Au-Cl, 2.305(8), 2.306(8) Å; Au-P, 2.232(9), 2.231(8) Å; Cl-Au-P, 178.5(3), 178.9(3)°),¹³⁷ aunque las distancias Au-Cl del difosfino complejo son levemente más cortas que las de aquel.

Las dos posiciones coordinantes del ligando *depe* se encuentran saturadas por sendos fragmentos neutros $[\text{AuCl}]$, que se disponen en una conformación relativa *anti*. Esta situación impide el establecimiento de una interacción aurofílica intramolecular. Además, la distancia más corta entre centros de oro(I) de distintas moléculas, de 3.692 Å, es lo suficientemente larga como para afirmar la no existencia de estas interacciones en la estructura de **9**, lo que podría dar cuenta de la ausencia de fotoluminiscencia del complejo.

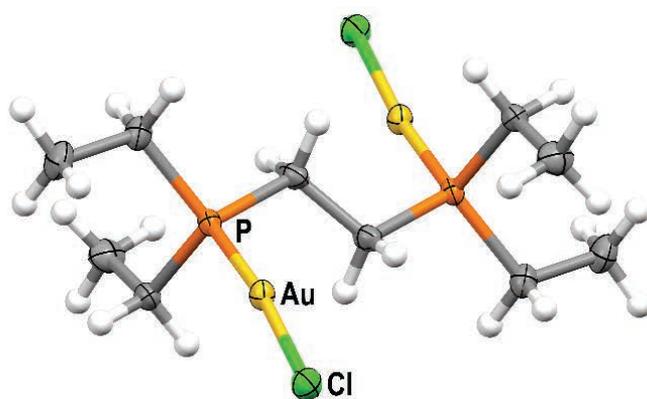


Figura 2.2. Unidad molecular de **9** (duplicada a partir de la unidad asimétrica), vista a lo largo del eje cristalográfico *b*. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; Cl, verde; P, naranja.

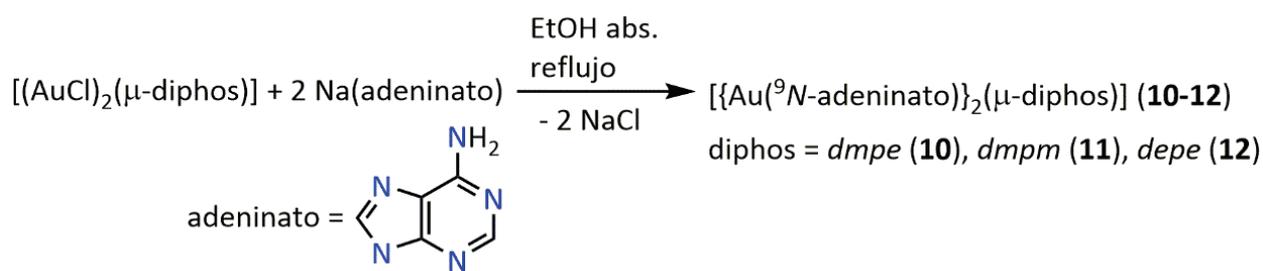
Esta estructura demuestra que el nuevo procedimiento de síntesis ideado, por reacción directa de la difosfina con el precursor $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en tetrahidrofurano anhidro, conduce a la formación de un complejo dinuclear neutro en lugar de un par iónico, como $[\text{Au}_2(\mu\text{-diphos})_2][\text{AuCl}_2]_2$, formado por la redistribución de los ligandos. Además, a pesar de su gran simplicidad, es el primer ejemplo de estructura de rayos-X en la que participa el ligando ditópico *depe* en la química de oro(I).

2.4. Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados $[\{Au(^9N\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (10**), *dmpm* (**11**), *depe* (**12**)) y $[Au_2(\mu\text{-}^3N,^9N\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](CF_3CO_2)$ (**13**).**

Una vez sintetizados, aislados y caracterizados los tres complejos precursores $[(AuCl)_2(\mu\text{-diphos})]$, se ha procedido a la síntesis de los nuevos derivados dinucleares $[\{Au(^9N\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (**10**), *dmpm* (**11**), *depe* (**12**)) y $[Au_2(\mu\text{-}^3N,^9N\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](CF_3CO_2)$ (**13**).

Los complejos $[\{Au(^9N\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (**10**), *dmpm* (**11**), *depe* (**12**)) se han preparado por reacción del respectivo precursor $[(AuCl)_2(\mu\text{-diphos})]$ (**7-9**) con dos equivalentes de adeninato de sodio, en etanol absoluto a la temperatura de reflujo. Al término de la reacción, se retira el cloruro de sodio, que precipita como subproducto, por filtración sobre un lecho de tierra de diatomeas. El filtrado resultante se concentra a vacío, y se fuerza la precipitación de los complejos **10-12** por adición de *n*-hexano (**Esquema 2.2**). Los tres complejos precipitan como sólidos de color blanco en buen rendimiento (80% (**11**) - 82% (**10**)). Son solubles en agua, metanol y etanol, e insolubles en disolventes organoclorados, *n*-hexano, dietiléter y diisopropiléter.

Esquema 2.2. Síntesis de $[\{Au(^9N\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (**10**), *dmpm* (**11**), *depe* (**12**)).



El análisis de los productos sólidos por espectroscopia IR revela detalles estructurales análogos a los deducidos para los monofosfino derivados del **Capítulo 1**. En el espectro UATR-IR de los tres difosfino complejos aparece una absorción ancha y estructurada en el rango $3500\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$, asociada a la vibración de tensión de los enlaces N-H del grupo $^6C\text{-}$

NH₂. Asimismo, desaparece la absorción de tensión del enlace ⁹N-H (2791-2690 cm⁻¹) de la adenina libre. En conjunto, ello sugiere que cada centro de oro(I) se enlaza a la posición ⁹N de un anión adeninato independiente, dejando los grupos ⁶C-NH₂ libres para la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Además, la comparación con los espectros FTIR de sus precursores [(AuCl)₂(μ-diphos)] desvela la desaparición de la banda de tensión ν(Au-Cl), lo que es un indicio del intercambio efectivo de los ligandos aniónicos en la reacción (**Figura 2.3**).

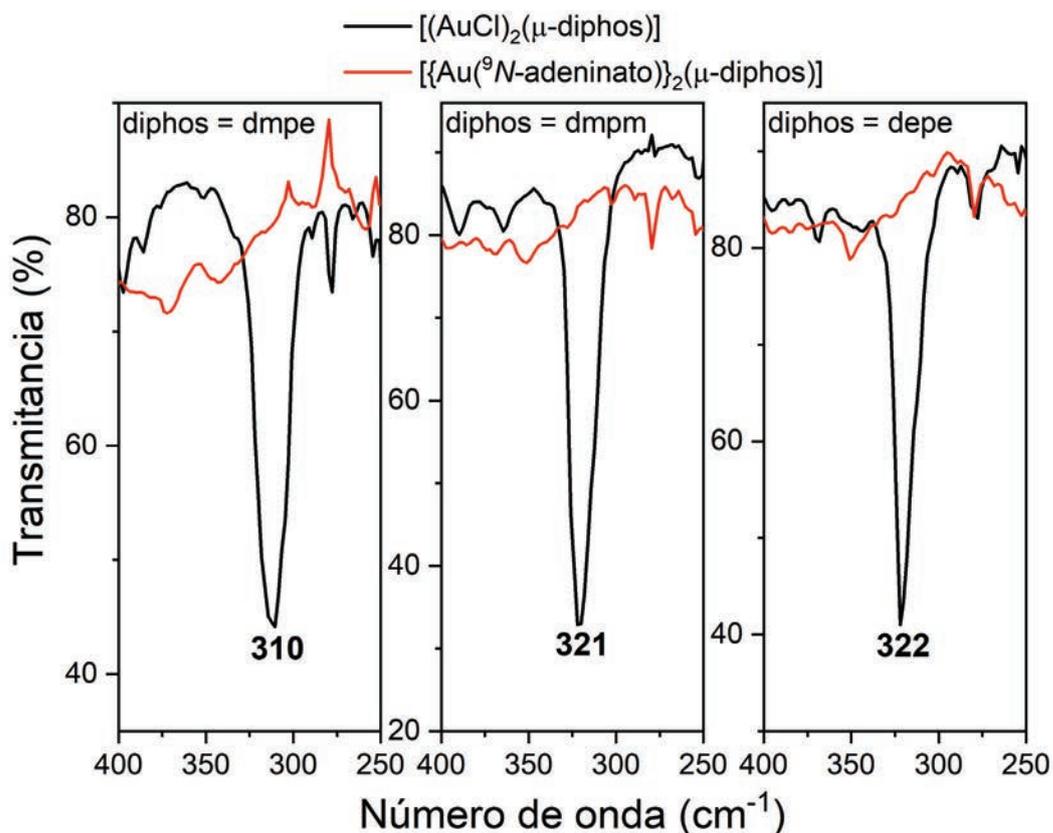


Figura 2.3. Superposición de las regiones de baja energía del espectro FTIR de los precursores [(AuCl)₂(μ-diphos)] (negro) y los productos [{Au(⁹N-adeninato)}₂(μ-diphos)] (rojo), evidenciando la desaparición de la banda de tensión ν(Au-Cl).

Los espectros ¹H RMN de los tres derivados **10-12** en metanol deuterado confirman la presencia de dos ligandos adeninato en la estructura de los productos finales, al encontrarse la relación de integrales fosfina:adeninato en proporción 1:2. Los átomos de hidrógeno ²CH y ⁸CH de los ligandos adeninato resuenan como singletes a 8.13 y 7.75 (**10**), 8.06 y 7.61 (**11**), u 8.09 y 7.66 (**12**) ppm respectivamente. Por su parte, se aprecian cambios en los patrones de

multiplicidad de las resonancias de los átomos de hidrógeno fosfínicos con respecto a los espectros ya descritos de los precursores $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-diphos})]$ (en dimetilsulfóxido deuterado), salvo para $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-depe})]$ (**12**, ver **Sección Experimental**). En particular para **11**, las señales del grupo metileno puente desaparecen, bien porque queden ocultas bajo la señal del disolvente parcialmente deuterado, bien porque esos átomos de hidrógeno sean lo suficientemente ácidos en este medio como para ser reemplazados por átomos de deuterio.

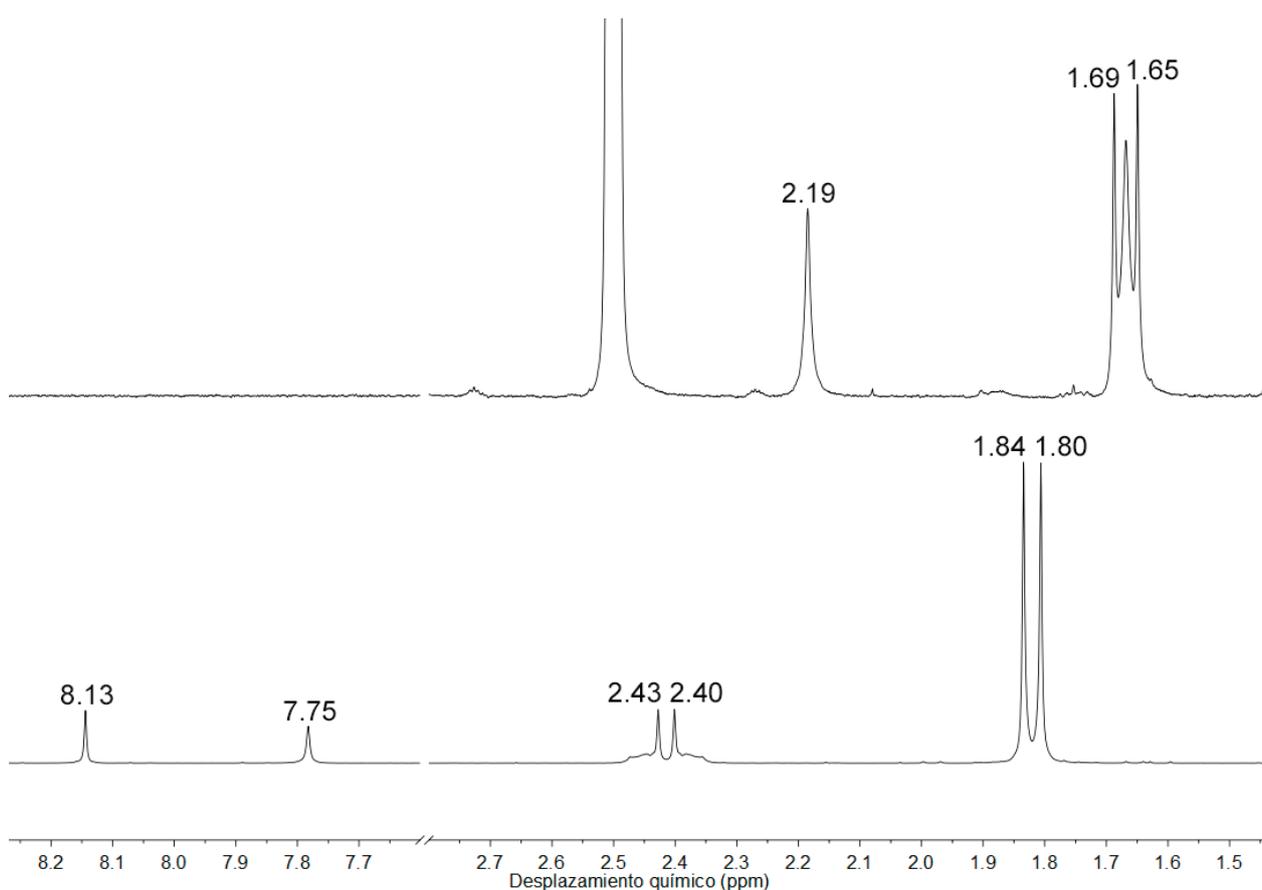


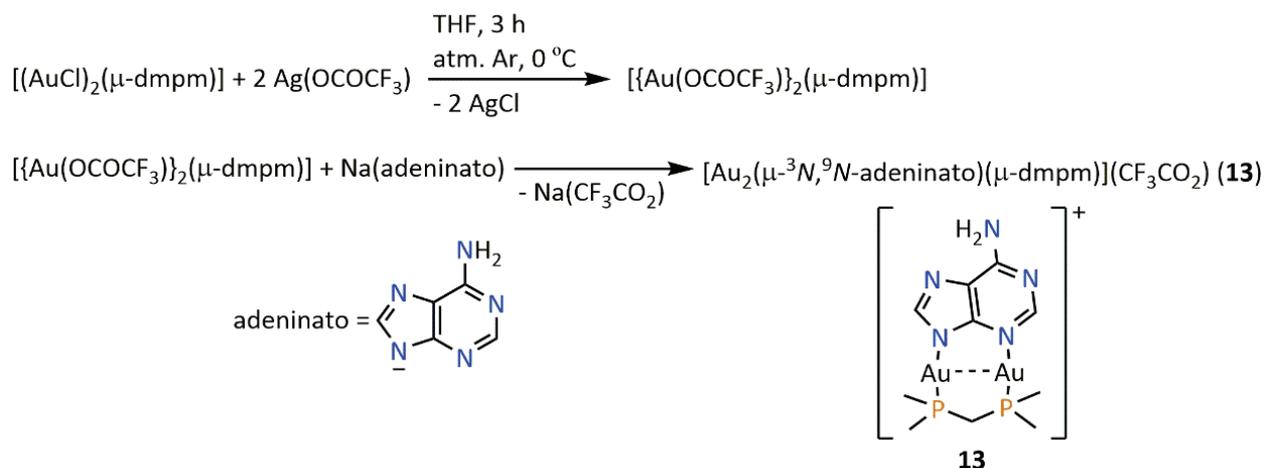
Figura 2.4. Comparación de los espectros ^1H RMN de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**7**, 300 MHz, dimetilsulfóxido deuterado, arriba) y $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**, 300 MHz, metanol deuterado, abajo), donde se evidencia el cambio de multiplicidad de las señales del ligando *dmpe*.

En los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **10-12** tan solo se observa una única señal que resuena como un singlete a -1.21 (**10**), 2.19 (**11**), o 25.55 (**12**) ppm, lo que indica su equivalencia.

Por último, en los espectros ESI-MS en el modo positivo de los tres complejos **10-12** se registra un pico mayoritario correspondiente a la especie diauracíclica catiónica $[\text{Au}_2(\mu\text{-adeninato})(\mu\text{-diphos})]^+$ (**10**, 678.1 Da; **11**, 664.0 Da; **12**, 734.1 Da), que se forma bajo las condiciones de medida por pérdida de uno de los ligandos adeninato. Como se muestra a continuación, esta especie iónica cíclica, para el caso en que $\text{diphos} = \text{dmpm}$, es estable y se puede preparar y aislar en forma sólida por una vía de reacción diferente.

Dicho diauraciclo iónico $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**) se ha preparado a través de una vía de síntesis similar a la desarrollada para **2**. Así, se hace reaccionar durante 3 h una suspensión de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dmpm})]$ (**8**) en tetrahidrofurano anhidro enfriado a 0 °C con dos equivalentes de $\text{Ag}(\text{OCOCF}_3)$, bajo atmósfera inerte. La formación e inmediata precipitación de AgCl , completamente insoluble en el medio, fuerza el avance lento de la reacción, que se observa como un cambio en el aspecto del sólido blanco en suspensión. Al término de la reacción, se filtra al aire sobre un lecho de tierra de diatomeas el contenido del matraz, y se añade un equivalente de adeninato de sodio al filtrado transparente. El nuevo sólido que se forma progresivamente se corresponde con el producto de interés, $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**), y se aísla por filtración de la suspensión tras 1 h bajo agitación (**Esquema 2.3**). La completa insolubilidad de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**8**) en tetrahidrofurano ha imposibilitado el éxito de una síntesis análoga a esta, mientras que en el caso de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-depe})]$ (**9**), ha sido su muy similar solubilidad con el subproducto $\text{Na}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ y su considerablemente menor estabilidad térmica lo que no ha permitido su aislamiento.

Esquema 2.3. Síntesis de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3N,^9N\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**).



La formación del derivado **13**, en el que los dos centros de oro(I) exhiben un entorno de coordinación asimétrico, se confirma por la observación del sistema de segundo orden AB en el espectro $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (en metanol deuterado) que se muestra en la **Figura 2.5**.

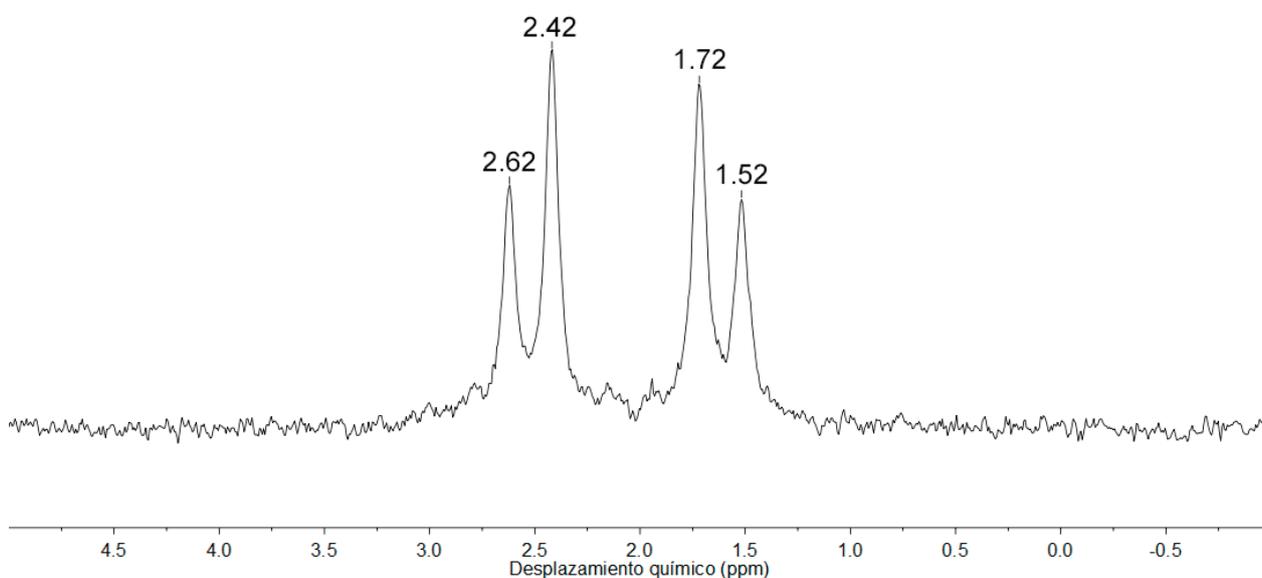


Figura 2.5. Detalle del espectro $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3N,^9N\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**).

El espectro ^1H RMN de **13** es, a grandes rasgos, similar al descrito para el dinuclear de *dmpm* (**11**). Sin embargo, aparte del hecho de que, como era esperable, la relación de integrales entre los átomos de hidrógeno de los ligandos adeninato y fosfina muestra que aquí ambos se encuentran en proporción equimolecular, la señal de los grupos *P*-metilo no resuena

como un único multiplete (como en **11**), sino como dos dobletes aparentes, solapados. Esto es así por la coordinación asimétrica de los centros de oro(I) a los que se enlazan.

En su espectro ^{19}F se observa la señal de multiplicidad singlete de los átomos de flúor del anión trifluoroacetato, a -76.86 ppm.

La interpretación del espectro UATR-IR de **13** es similar a la de los adeninato complejos anteriores, e incluye la observación de bandas de tensión $\nu(\text{N-H})$ a 3328 y 3170 cm^{-1} , y $\nu(\text{C=O})$ a 1661 cm^{-1} .

El espectro ESI-MS, en su correspondiente modo positivo o negativo, muestra como pico mayoritario aquel asignable al respectivo ion del par que constituye la fórmula de **13**. De esta forma, en ESI-MS(+) se registra un único pico, a 664.0 Da, que se atribuye al catión $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})]^+$, mientras que en ESI-MS(-), de entre todos, destaca el pico a 113.0 Da, atribuido a $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$.

La medida de la conductividad molar de **13** en disolución de metanol, de 71.2 $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, próxima a la cota inferior del intervalo considerado para electrolitos uni-univalentes en ese disolvente, confirma de nuevo el carácter iónico de **13**, y con ello, tanto la estequiometría como la fórmula molecular propuestas en el **Esquema 2.3**.

Tabla 2.1. Resumen de los datos analíticos y espectroscópicos recabados de los complejos **10-13**.

	10	11	12	13
UATR-IR (cm ⁻¹)	3315 (v (N-H)) 3170 (v (N-H))	3315 (v (N-H)) 3130 (v (N-H))	3312 (v (N-H)) 3130 (v (N-H))	3328 (v (N-H)) 3170 (v (N-H)) 1661 (v (C=O))
¹ H RMN δ /ppm	8.13 (2H, s, ² CH) 7.75 (2H, s, ⁸ CH) 2.43-2.40 (4H, m, CH ₂) 1.84-1.80 (12H, d, CH ₃)	8.06 (2H, s, ² CH) 7.61 (2H, s, ⁸ CH) 1.98-1.94 (12H, m, CH ₃)	8.09 (2H, s, ² CH) 7.66 (2H, s, ⁸ CH) 2.41-2.38 (4H, m, CH ₂) 2.23-2.12 (8H, m, CH ₂) 1.35-1.23 (12H, dt, CH ₃)	8.16 (1H, s, ² CH) 7.83 (1H, s, ⁸ CH) 3.23-3.14 (2H, t, CH ₂) 2.00-1.95 (12H, m, CH ₃)
³¹ P{ ¹ H} RMN δ /ppm	-1.21 (s)	2.19 (s)	25.55 (s)	2.07 (AB q)
ESI-MS (+) m/z (Da)	678.1	664.0	734.1	664.0

2.5. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**) y $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},\text{}^9\text{N-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**).

Se han obtenido monocristales adecuados para la determinación de la estructura de rayos-X de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**) por dos vías de cristalización diferentes. En ambos casos hay una participación íntima de las moléculas de disolvente de cristalización en la expansión de las estructuras supramoleculares de **10**, por lo que en este complejo se observa un marcado pseudo-polimorfismo.

Cuando el complejo **10** cristaliza por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de etanol absoluto a temperatura ambiente, lo hace en el grupo espacial *P*-1 del sistema cristalino triclinico. La celdilla unidad de este cristal está ocupada por dos moléculas de **10**, que cristalizan enlazadas a otras dos moléculas de etanol. El entorno de coordinación de cada centro de oro(I), que se muestra en la **Figura 2.6**, es próximo a la linealidad (ángulos N-Au-P: 175.0(4), 178.1(4)°) y está formado por uno de los dos átomos de fósforo del ligando *dmpe*, que actúa como puente entre los dos metales, y la posición desprotonada ^9N del ligando adeninato. Las distancias de enlace Au-P, de 2.238(4) y 2.241(4) Å, así como las distancias Au-N, de 2.034(12) y 2.026(12) Å, son muy similares a las observadas en los diversos complejos mononucleares $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PR}_3)]$ descritos a lo largo del **Capítulo 1**, y por ello no serán discutidas.

La disposición relativa *gauche* de los dos grupos dimetilfosfina respecto del enlace carbono-carbono del puente etileno (ángulo de torsión P-C-C-P: -63.45°) permite la aparición de una interacción aurofílica semi-soportada de 2.9919(8) Å, significativamente más corta que las interacciones no soportadas observadas en $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (3.2081(6) Å), $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.0942(7), 3.0969(7) Å) y $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]\cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ (3.2203(4), 3.3571(4), 3.2825(4) Å), pero levemente más larga que la interacción completamente soportada por dos ligandos *dmpe* de los diauraciclos $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.872(2) Å), $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.9265(5) Å), $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})_2]\text{Br}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (2.9438(6) Å) y $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})_2]\text{I}_2\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2.974(3) Å).¹³⁸ Esta interacción será responsable, como se describirá más adelante, de la intensa fosforescencia de

color azul observada para **10** en el estado sólido y, presumiblemente, en su forma de hidrometalogel (**Apartados 2.6.** y **2.8.**).

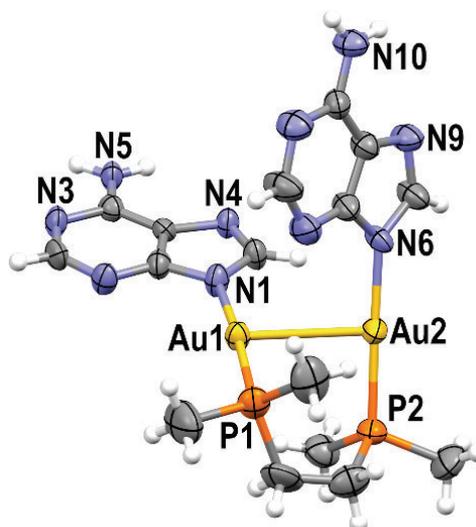


Figura 2.6. Unidad asimétrica de repetición de **10·EtOH** (elipsoides al 50% de probabilidad). Se ha omitido la molécula de etanol para facilitar la vista. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja.

La disposición supramolecular de **10·EtOH** (**Figura 2.7**) recuerda mucho al motivo en forma de lámina plegada determinado para el complejo **1**. Así, en **10·EtOH**, uno de los dos ligandos adeninato de cada molécula de **10** actúa simultáneamente como dador y aceptor de dos enlaces de hidrógeno, entre las posiciones ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$, con otro ligando adeninato de la molécula vecina inmediata. El patrón de enlaces de hidrógeno del segundo ligando adeninato es más complejo, ya que se enlaza tanto a otro ligando adeninato por dos enlaces de hidrógeno entre las posiciones ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, como a las dos moléculas de etanol de cristalización por enlaces ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$ y $\text{O-H}\cdots{}^1\text{N}$. En este sentido, las moléculas de etanol actúan como un puente en los enlaces de hidrógeno entre pares de ligandos adeninato. La repetición de este motivo de enlace forma una lámina, que queda plegada gracias a la torsión ya discutida de los grupos $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})]$ a lo largo de las líneas de pliegue, paralelas al eje cristalográfico *b*.

La distancia medida entre los centros de oro(I) de unidades $[\text{Au}_2(\mu\text{-dmpe})]$ consecutivas, de 7.492 Å, es mucho mayor que el doble del radio de van der Waals del oro(I), obviando así un efecto de estabilización adicional de la estructura por interacciones aurofílicas

extendidas entre dichas moléculas. Sin embargo, sí que se observa una proximidad significativa entre el átomo de hidrógeno ${}^2\text{C-H}$ y el centro de oro(I) más próximo de la molécula consecutiva, de $2.8154(2)$ Å, que se puede corresponder con un enlace de hidrógeno a oro(I) ${}^2\text{C-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$, como el que se ha descrito en la estructura cristalina de **2**. De hecho, esta distancia en **10**·EtOH es más corta que la medida en **2** ($2.8230(4)$ Å), lo que podría indicar una mayor fortaleza de este contacto. La **Figura 2.7** muestra una vista de la supraestructura formada por la combinación de los diversos enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$, ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$ y $\text{O-H}\cdots{}^1\text{N}$, y los contactos ${}^2\text{C-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$.

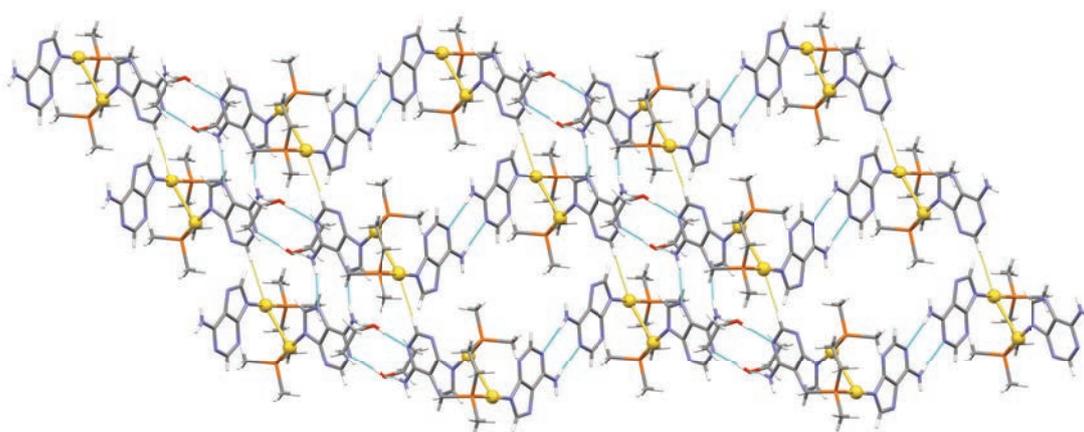


Figura 2.7. Expansión bidimensional de **10**·EtOH vista a lo largo del eje cristalográfico a , formada por enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$, ${}^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$ y $\text{O-H}\cdots{}^1\text{N}$ (línea discontinua azul), y contactos ${}^2\text{C-H}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (línea discontinua amarilla). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja.

Tabla 2.2. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace de hidrógeno seleccionados para **10**·EtOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\theta(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O1-H1A...N3	0.82	1.984	2.788	166.83
N5-H5A...O1 ^{#1}	0.86	2.156	2.909	145.97
N5-H5B...N4 ^{#2}	0.86	2.056	2.891	163.49
N10-H10A...N8 ^{#3}	0.86	2.158	3.011	171.34
C3 ^{#4} -H3 ^{#4} ...Au2	0.96	2.815	3.775	175.99

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x + 2, -y + 1, -z + 1$;

#2: $-x + 2, -y + 2, -z + 1$;

#3: $-x + 2, -y + 2, -z$;

#4: $x, y + 1, z$.

Por otra parte, se ha logrado resolver la estructura de un cristal crecido lentamente en la propia matriz del hidrometalogel de **10** (**Apartado 2.8.**). En estas nuevas condiciones, el cristal vuelve a pertenecer al grupo espacial $P-1$ del sistema cristalino triclínico, pero la expansión supramolecular es claramente diferente a la descrita para **10**·EtOH. Aquí, dos moléculas de **10** ocupan la celdilla unidad junto con cuatro moléculas de agua de cristalización, con las que se encuentran enlazadas. El entorno de coordinación de los centros de oro(I) es idéntico al descrito para **10**·EtOH, con distancias de enlace Au-P de 2.2436(15) y 2.2472(15) Å, distancias Au-N de 2.049(5) y 2.060(5) Å, y ángulos de enlace N-Au-P de 177.63(14)° y 177.27(15)°. Sin embargo, el ángulo de torsión P-C-C-P se incrementa desde 63.45° hasta 97.51°, lo que provoca que la interacción aurofílica semi-soportada, aunque todavía presente, se alargue ligeramente a su vez, hasta 3.0512(3) Å. Por último, se establece una nueva interacción intramolecular de tipo C-H... π , de 2.529 Å, entre el átomo de hidrógeno $^8\text{C-H}$ de un ligando adeninato y la densidad electrónica del anillo imidazol del otro, como se muestra en la **Figura 2.8.**

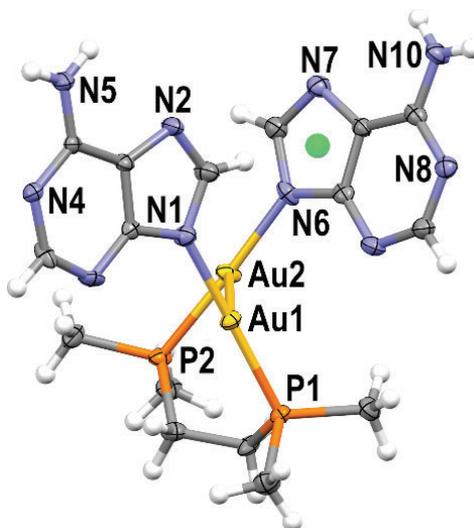


Figura 2.8. Unidad asimétrica de repetición de **10**·2H₂O (elipsoides al 50% de probabilidad). Se han omitido las moléculas de agua para facilitar la vista. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja; centroide, verde.

La presencia de moléculas de agua en la red cristalina, más pequeñas que las de etanol y capaces a su vez de formar más enlaces de hidrógeno, da lugar a un empaquetamiento supramolecular mucho más compacto y complejo que en **10**·EtOH. De esta forma, una de las

dos moléculas de agua cristalográficamente independientes encontradas en la celdilla unidad actúa simultáneamente como dador de dos enlaces de hidrógeno ($\text{O-H}\cdots^1\text{N}$, $\text{O-H}\cdots^3\text{N}$) y como aceptor de otro ($^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$), asistiendo la formación del motivo supramolecular que se recoge en la **Figura 2.9** y que discurre a lo largo del eje cristalográfico b . En ella se puede observar, además, que los ligandos adeninato continúan interactuando entre ellos a través de otros enlaces $^6\text{CN-H}\cdots^7\text{N}$ y $^6\text{CN-H}\cdots^1\text{N}$. Esta participación más estrecha y “compacta” de las moléculas de agua contrasta fuertemente con el aparente desorden de la estructura de $5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cuyo monocristal fue también obtenido a partir de una disolución acuosa.

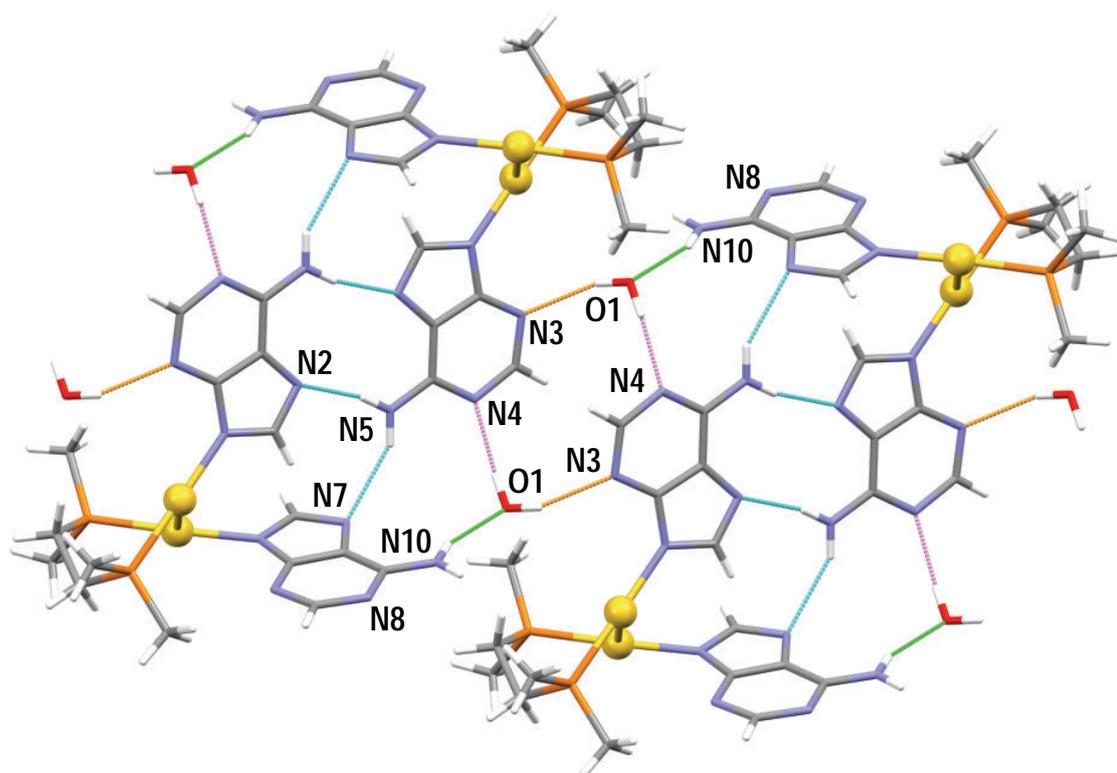


Figura 2.9. Expansión de la estructura cristalina de $10\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a lo largo del eje cristalográfico b , por enlaces de hidrógeno $^6\text{CN-H}\cdots^7\text{N}$ (línea discontinua azul), $\text{O-H}\cdots^1\text{N}$ (línea discontinua violeta), $\text{O-H}\cdots^3\text{N}$ (línea discontinua naranja) y $^6\text{CN-H}\cdots\text{O}$ (línea discontinua verde). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja.

Tabla 2.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **10**·2H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)
N5-H5A...N7 ^{#1}	0.88	2.320	3.125	151.97
N5-H5B...N2 ^{#1}	0.88	2.118	2.979	165.70
N10-H10A...N8 ^{#2}	0.88	2.205	3.034	156.80
N10-H10B...O1	0.88	2.148	2.970	155.21
O1-H1D...N3 ^{#3}	0.87	2.130	2.956	158.60
O1-H1E...N4 ^{#1}	0.87	2.015	2.866	165.73

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; #2: $-x + 1, -y + 2, -z$;

#3: $x, y + 1, z$.

El complejo [Au₂(μ-³N,⁹N-adeninato)(μ-dmpm)](CF₃CO₂) (**13**) cristaliza por difusión de *n*-hexano en disoluciones de etanol absoluto a temperatura ambiente, como prismas transparentes incoloros y fotoluminiscentes de color azul, de buen tamaño y calidad para la determinación de su estructura por difracción de rayos-X. Estos cristales pertenecen al grupo espacial *P*-1 del sistema cristalino triclinico, y contienen en su celdilla unidad cuatro unidades fórmula [Au₂(μ-³N,⁹N-adeninato)(μ-dmpm)](CF₃CO₂) junto con seis moléculas de agua de cristalización (**13**·1.5H₂O). El fragmento molecular catiónico de la estructura es un complejo dinuclear diauracíclico formado por la coordinación simultánea de dos centros de oro(I) a las posiciones ³N y ⁹N de un mismo ligando adeninato, y enlazados a su vez a través de su segunda posición de coordinación por un ligando *dmpm*, que actúa como un segundo puente. El resultado de ello son los dos ciclos casi planos de ocho miembros que se muestran en la **Figura 2.10**, los cuales presentan una interacción aurofílica soportada transanular de 2.9338(4) o 2.9472(4) Å, una por cada uno de los dos cationes que integran la unidad asimétrica. Esta interacción es aún más corta que la determinada en **10**·EtOH (2.9919(8) Å) o **10**·2H₂O (3.0512(3) Å), y se ajusta bien a las medidas en otros complejos dinucleares de oro(I) con la difosfina *dmpm* para los que existe evidencia estructural, como los diauraciclos [Au₂(μ-dmpm)₂](X₂) (X = Cl, 3.0143(3) Å; Br, 3.023(1) Å; I, 3.0190(4) Å; ClO₄, 3.028(2) Å; PF₆, 3.045(1) Å),¹³⁸⁻¹⁴¹ el diaurabicyclo soportado por tres difosfinas [Au₂(μ-dmpm)₃](BF₄)₂·0.5C₇H₈ (3.040(1), 3.050(1) Å)¹⁴² o el ditiolato [Au₂(μ-dmpm)(μ-*i*-mnt)] (*i*-mnt = S₂C₂(CN)₂²⁻, 2.925(3), 2.893(3) Å).¹⁴³ Aquí, además, se observa claramente la

formación de cadenas discretas de cuatro átomos de oro(I), formadas por los dos cationes asimétricos dispuestos en secuencia cabeza-cola, y separados por una interacción aurofílica intermolecular muy corta de 2.9877(4) Å. Como consecuencia de la tensión propia del anillo, los ángulos de enlace N-Au-P se alejan de la linealidad observada habitualmente para oro(I), cerrándose hasta valores en el rango 170.89(19)-174.60(18)°, y separando levemente los centros de oro(I). Las distancias de enlace Au-P observadas son 2.241(2), 2.249(2), 2.250(2) y 2.231(2) Å, las distancias Au-⁹N son 2.070(7) y 2,064(6) Å, y las distancias Au-³N son 2.089(7) y 2.079(6) Å. Es notable que las distancias Au-N son más cortas (0.01 – 0.02 Å aprox.) cuando el átomo de nitrógeno al que se enlaza el metal pertenece al anillo imidazol del anión adeninato.

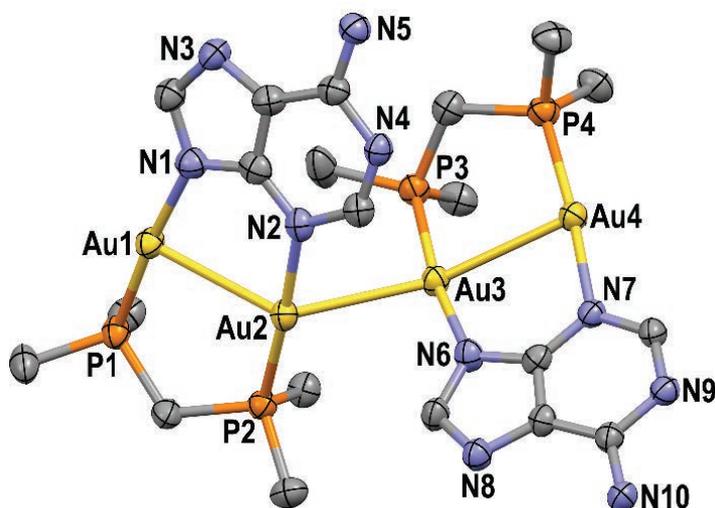


Figura 2.10. Cadena tetrametálica de **13**·1.5H₂O (elipsoides al 50% de probabilidad). Se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad. Código de colores: C, gris; Au, amarillo; P, naranja; N, azul.

La disposición supramolecular de estos pares de cationes está gobernada, como era esperable, por la capacidad de formación de enlaces de hidrógeno ⁶CN-H...¹N y ⁶CN-H...⁷N de los ligandos adeninato puente. Sin embargo, el apilamiento por interacciones entre las nubes de densidad π-electrónica de los anillos pirimidina, de 3.378 Å, también resulta importante en esta descripción estructural, y es la contribución de ambos lo que da lugar a las cadenas que conforman la red cristalina de **13**·1.5H₂O y que se muestran en la **Figura 2.11**. La participación de los aniones trifluoroacetato y las moléculas de agua de cristalización a

través de numerosos enlaces de hidrógeno en la expansión supramolecular es intrincada y compleja; sirvan la **Tabla 2.4** y la **Figura 2.12** a tal propósito descriptivo.

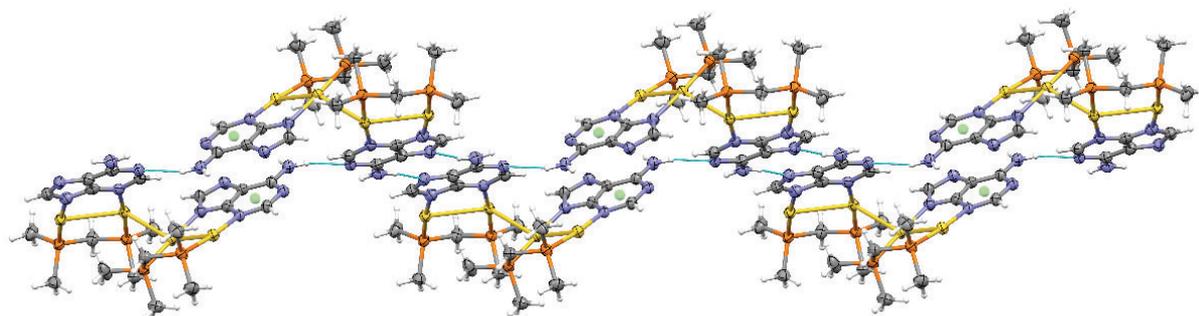


Figura 2.11. Expansión de la estructura cristalina de $13 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ por enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$ y ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, e interacciones de apilamiento π - π . Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; P, naranja; N, azul; centroide, verde.

Tabla 2.4. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de hidrógeno seleccionados para $13 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ (D-H...A)
N5-H5B...O7	0.88	2.008	2.871	166.39
O5-H5D...O2	0.87	1.972	2.807	160.36
N5-H5A...N3 ^{#1}	0.88	2.068	2.907	159.15
N10-H10A...N4 ^{#2}	0.88	2.124	2.984	165.40
C4-H4...N9 ^{#2}	0.95	2.727	3.432	131.92
N10-H10B...O7 ^{#3}	0.88	2.473	3.287	154.01
O6-H6B...O2 ^{#4}	0.87	2.787	3.510	141.46
O7-H7A...N8 ^{#4}	0.87	1.923	2.778	167.85
O6-H6B...O1 ^{#4}	0.87	2.175	2.913	142.54
O7-H7B...O3 ^{#5}	0.87	1.927	2.782	167.06
O5-H5C...O4 ^{#6}	0.87	1.898	2.735	161.03
O6-H6A...O5 ^{#7}	0.87	1.989	2.828	161.62

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x - 1, -y + 1, -z + 1$;

#2: $-x, -y, -z + 1$;

#3: $x + 1, y, z$;

#4: $x + 1, y, z$;

#5: $-x - 1, -y, -z + 1$;

#6: $-x, -y, -z + 2$;

#7: $-x, -y + 1, -z + 2$.

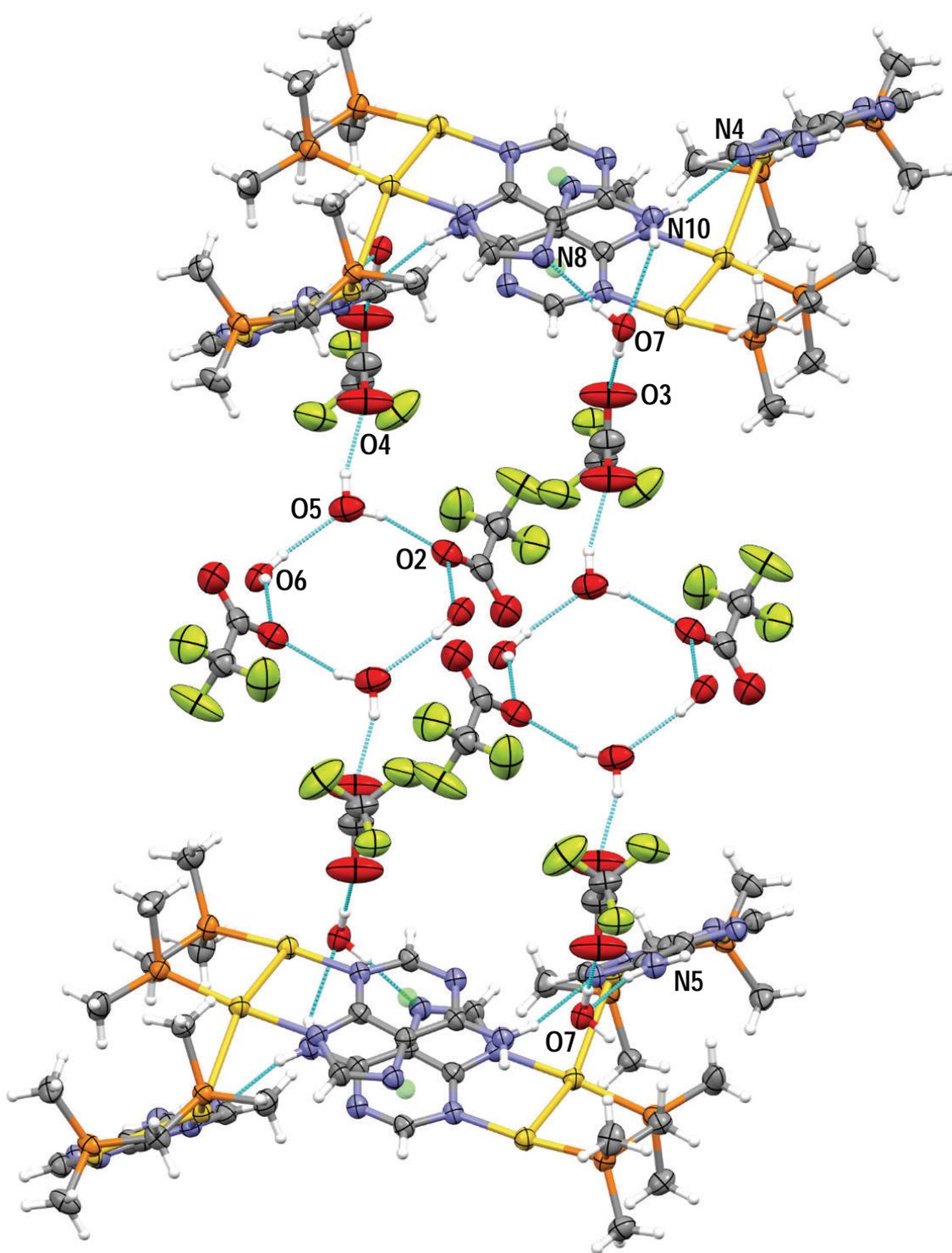


Figura 2.12. Expansión de la estructura cristalina de **13**·1.5H₂O por la combinación de enlaces de hidrógeno ⁶CN-H...¹N, ⁶CN-H...⁷N, ⁶CN-H...O y O-H...O, e interacciones de apilamiento π-π. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja; centroide, verde.

2.6. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados 10-13.

Ya se ha señalado anteriormente que la presencia de interacciones aurofílicas soportadas por ligandos otorga a los compuestos de oro(I) propiedades ópticas muy interesantes, siendo la más común y notable la fotoluminiscencia en estado sólido.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-Vis en disolución acuosa de los derivados **10-13**, a la concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M, y se han comparado con el respectivo espectro de la adenina. En la **Figura 2.13** se puede apreciar que los espectros de los cuatro derivados **10-13** muestran, en general, un perfil de absorción muy similar, conformado por una banda intensa de alta energía próxima a 204 nm, y otra menos energética e intensa a 251 nm, acompañadas de otras dos a 224 y 269 nm que aparecen como hombros de las anteriores. Los valores detallados de $\epsilon(\lambda)$ para cada compuesto se encuentran recogidos en la **Tabla 2.5**. Dado que ninguna de las tres difosfinas consideradas presenta sistema π -deslocalizado, y las bandas de absorción de los complejos son muy similares en energía e intensidad a las de la adenina libre, se propone que la absorción UV-Vis de los derivados **10-13** tiene su origen en transiciones intraligando (1IL) de carácter $\pi \rightarrow \pi^*$ (o $n \rightarrow \pi^*$) originadas en los fragmentos adeninato. Esta misma afirmación concuerda con las observaciones hechas para los derivados mononucleares $[Au(^9N\text{-adeninato})(PR_3)]$ ($PR_3 = PMe_3$ (**1**), PTA (**5**), DAPTA (**6**)) y las conclusiones ya explicadas de E. R. T. Tiekink y T. Kurucsev.⁶⁶ Por último, la mínima absorción de **13** a 310 nm puede deberse a una transición centrada en la interacción $Au^I \cdots Au^I$.

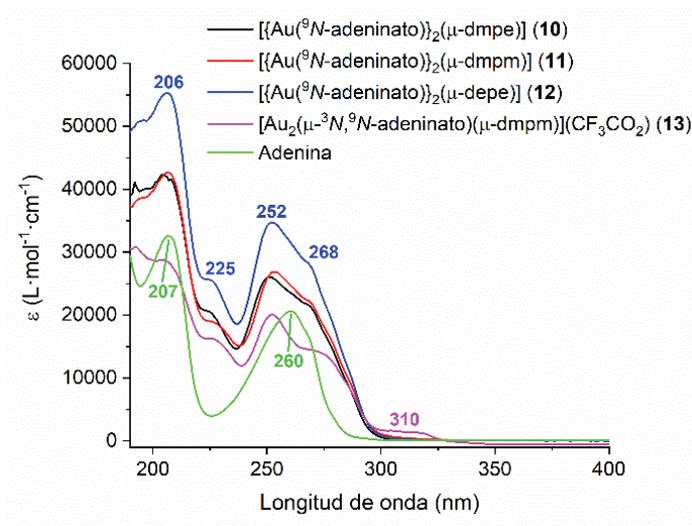


Figura 2.13. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **10** (negro), **11** (rojo), **12** (azul) y **13** (magenta), y la nucleobase adenina (verde), en disolución acuosa.

A continuación, se ha registrado el espectro de absorción en estado sólido de los compuestos **7-13** a partir de la medida de reflectancia difusa (DRUV-Vis) en mezcla de KBr anhidro. La **Figura 2.14** muestra los espectros apareados según el ligando difosfina que compone el complejo, lo que permite apreciar las modificaciones en el perfil de absorción que tienen lugar al sustituir los ligandos aniónicos cloruro por adeninato.

En general, el cambio de ligandos se traduce en el desplazamiento del límite inferior de la absorción del derivado de adeninato hacia energías más bajas que el respectivo de cloruro, muy notablemente en los casos de **11** y **13**. En cualquiera de ellos (**10-13**), sin embargo, la absorción es mucho mayor en esa región que la que exhibe la adenina libre, poniendo de manifiesto la contribución de los fragmentos metálicos y sus posibles interacciones (aurofilia) en el fenómeno de absorción en estado sólido.

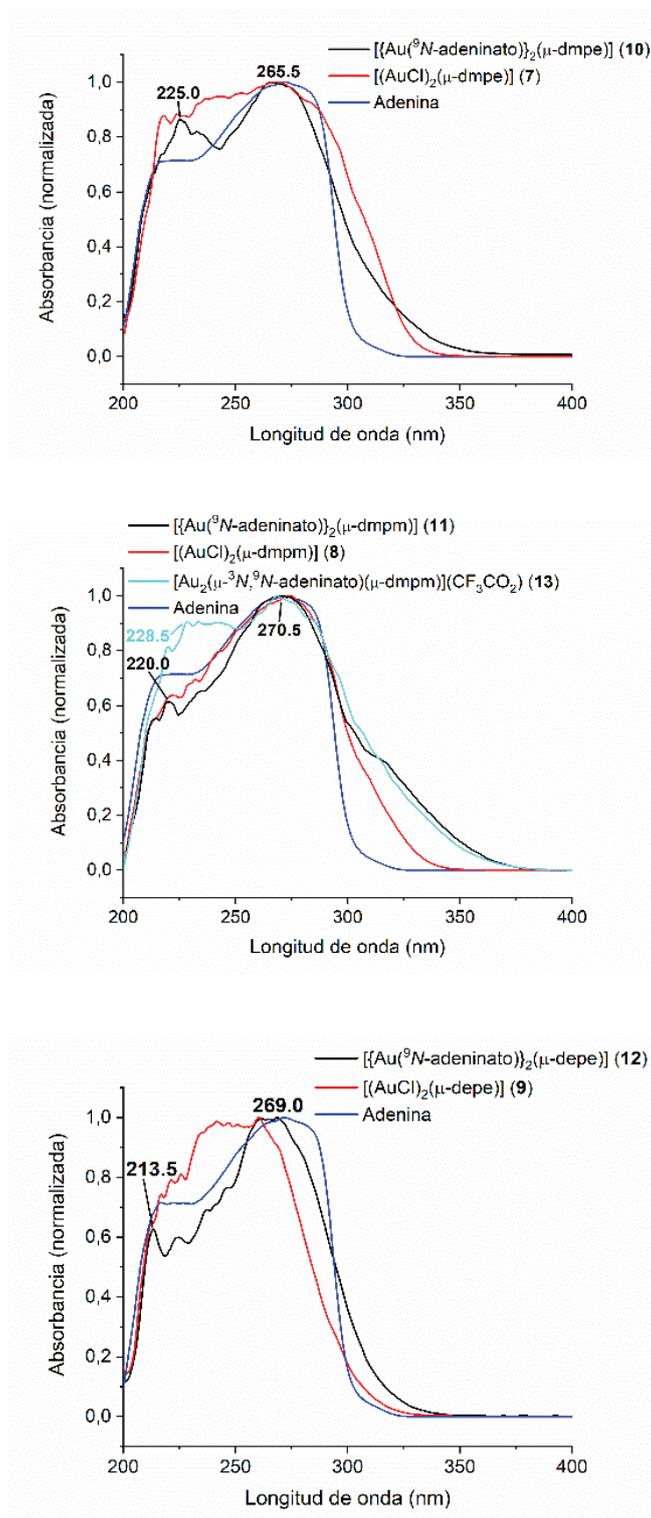


Figura 2.14. Espectros de absorción DRUV-Vis de **7-13** y adenina agrupados en función del ligando difosfina que contienen, medidos en mezcla de KBr.

Los tres compuestos $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (**10-12**) exhiben una luminiscencia intensa de color azul cuando son irradiados con la luz UV de 365 nm de una lámpara de mano. Esta emisión se corresponde, en los tres casos, con una única banda no estructurada con máximos a 453 ($\lambda_{\text{ex}} = 351$ nm, **10**), 467 ($\lambda_{\text{ex}} = 374$ nm, **11**) o 450 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 354$ nm, **12**), lo que da cuenta de las leves variaciones en el color observado de la emisión de los tres complejos. Los rendimientos cuánticos asociados a estas emisiones son 33.2% (**10**), 23.7% (**11**) y 24.1% (**12**). El enfriamiento de las muestras a 77 K provoca el desplazamiento de las bandas de excitación y emisión hacia mayores energías (menores longitudes de onda, ver la **Figura 2.15** y la **Tabla 2.5**) en los tres casos, además de un cambio notable en el perfil de las excitaciones, que ahora son más anchas.

Por último, se han medido los tiempos de vida de emisión de los tres complejos **10-12**. Aunque tan solo se va a detallar el caso del complejo $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**), las conclusiones que aquí se deducen son aplicables, por su similitud, a los tres derivados, cuyos datos se recogen en la **Tabla 2.5**. A temperatura ambiente, el decaimiento de la emisión a 453 nm ajusta bien con una función exponencial de tres términos, que devuelve un tiempo de vida, ponderado por la contribución de cada término, de 617 ns (aprox. 0.6 μs). Este tiempo de vida es largo (> 500 ns), lo cual, unido al gran desplazamiento de Stokes de 6415 cm^{-1} (que revela distorsión estructural elevada del estado excitado con respecto al fundamental), sugiere un proceso de desactivación por emisión fosforescente, esto es, decaimiento radiante desde un estado excitado de multiplicidad triplete.

La similitud en el comportamiento fotoemisivo de los tres derivados sugiere un origen similar, si no idéntico, de su emisión fosforescente, el cual se va a analizar desde un punto de vista teórico para el compuesto **10** en el apartado siguiente.

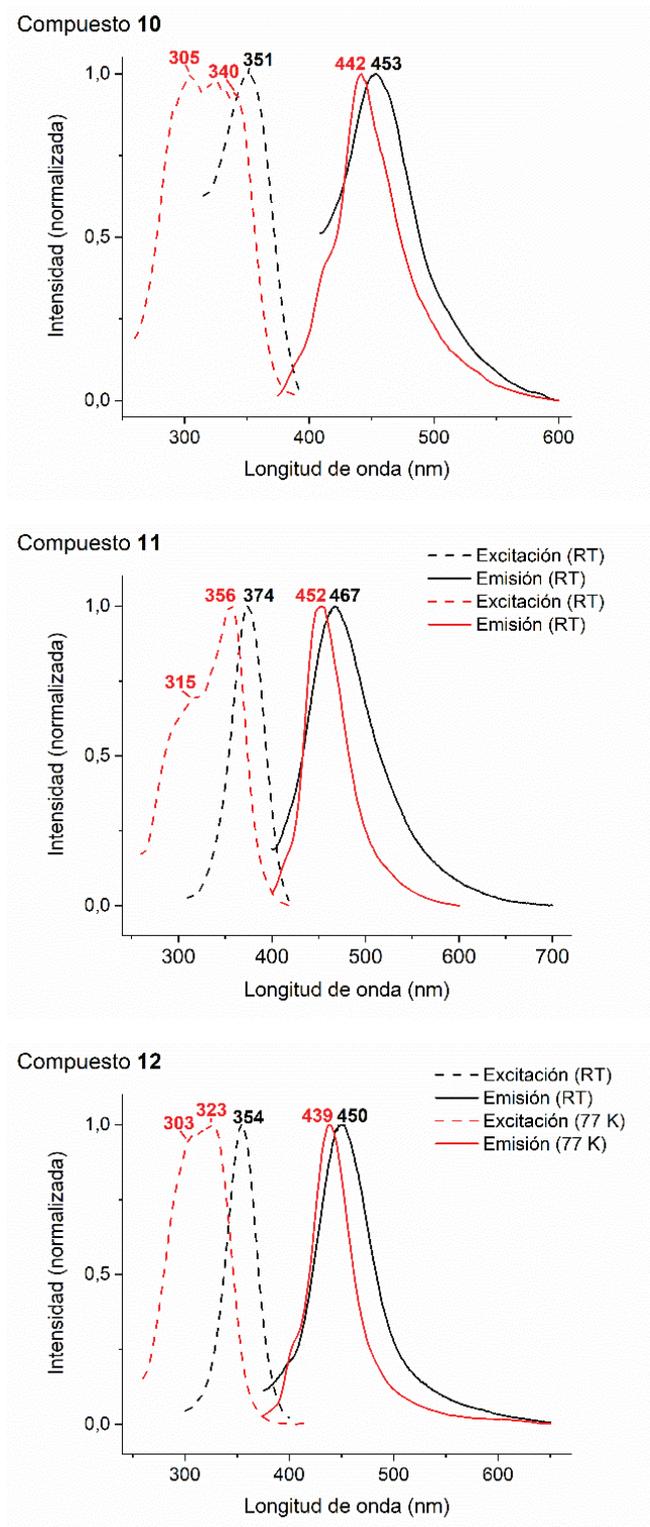


Figura 2.15. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de 10-12, a temperatura ambiente (negro) y 77 K (rojo).

El sólido de **13** aislado por precipitación espontánea en tetrahidrofurano es también un interesante fotoemisor de luz azul, aunque cabe suponer que, debido a la muy notable diferencia estructural y supramolecular de éste con respecto a la familia de compuestos $[\{Au(^9N\text{-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (**10-12**), el origen y las propiedades de su emisión serán considerablemente distintas, y por ello se discuten aquí por separado. Para éste, la excitación óptica de la muestra a 375 nm da origen a una banda ancha de emisión en la región azul-verde del espectro, máxima a 466 nm. El enfriamiento de la muestra a 77 K revela una mínima estructuración en esta banda, con un espaciado entre los dos picos resueltos a 433 y 457 nm, de 1213 cm^{-1} , asignable a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. Este detalle estructural no es evidente en los espectros de **10-12**, y parece sugerir una participación más significativa del ligando adeninato en el proceso emisor de **13** que en el de aquellos. La medida del tiempo de vida de emisión a temperatura ambiente de 368 ns sugiere también que el estado excitado que se desactiva ópticamente es de multiplicidad triplete y, por tanto, el proceso es de naturaleza fosforescente, lo que parece indicar también la importancia de los centros de oro(I) y la interacción aurofílica en la emisión azul de **13**.

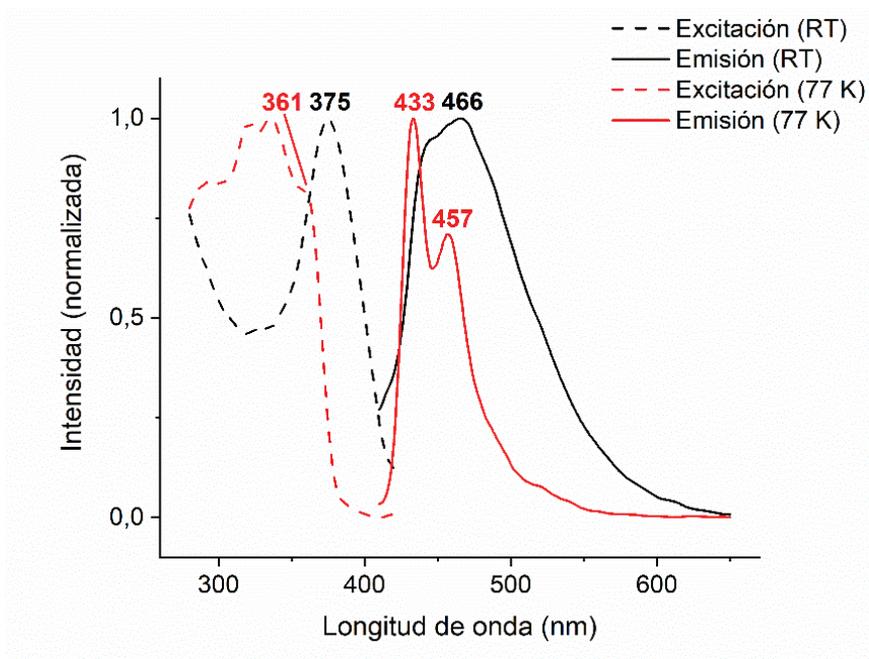


Figura 2.16. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de **13**, a temperatura ambiente (negro) y 77 K (rojo).

Tabla 2.5. Resumen de las propiedades fotofísicas de los complejos **10-13**.

	Absorción		Fotoluminiscencia			
	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹) (λ (nm)) ^a	DRUV-Vis (nm)	λ_{em} (nm)		τ (ns) (λ_{ex} (nm)) ^b	ϕ (%)
			(λ_{ex} (nm)) RT	(λ_{ex} (nm)) 77 K		
Compuesto 10	42324 (204)					
	20650 (224)	225.0	453	442	617	33.2
	26047 (251)	265.5	(351)	(340)	(370)	
	21392 (269)					
<hr/>						
Compuesto 11	42666 (207)					
	18953 (226)	220.0	467	452	890	23.7
	26863 (253)	270.5	(374)	(358)	(370)	
	22334 (268)					
<hr/>						
Compuesto 12	55311 (206)					
	25458 (226)	213.5	450	439	319	24.1
	34733 (252)	269.0	(354)	(325)	(370)	
	27849 (269)					
<hr/>						
Compuesto 13	28724 (205)					
	16262 (225)			433		
	20062 (252)	228.5	466	457	368	14.6
	13941 (274)	270.5	(375)	(361)	(370)	
	1436 (310)					
<hr/>						

^a En H₂O.^b Longitud de onda del nanoLED empleado.

2.7. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**) y $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},\text{}^9\text{N-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**13**).

Con vistas a explicar el comportamiento fotofísico descrito en el apartado anterior para los complejos $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$, se ha realizado un estudio teórico a los niveles de cálculo DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas del derivado $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**), el único del que se dispone de información indubitable acerca de su estructura molecular. Por analogía de los comportamientos fotofísicos y la similitud de sus fórmulas moleculares, es posible que las conclusiones que se deduzcan sobre **10** sean también aplicables a **11** y **12**.

En una primera aproximación, se optimizó la estructura de una sola unidad $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ tomada de la estructura de difracción de rayos-X de **10**·EtOH, al nivel DFT/PBE sin restricciones geométricas, incluyendo la tercera corrección de Grimme a los efectos dispersivos (D3). El resultado de este cálculo es el modelo **10a** que se muestra en la **Figura 2.17**, cuyos parámetros de enlace más relevantes se recogen en la **Tabla 2.6**, junto con los mismos determinados por difracción de rayos-X. Este modelo, aunque reproduce muy adecuadamente la interacción aurofílica semi-soportada por la difosfina *dmpe* (3.03 Å frente a 2.9919(8) Å), muestra una excesiva torsión molecular encaminada hacia el establecimiento de una nueva interacción de apilamiento $\pi\text{-}\pi$ entre los anillos imidazol de los ligandos adeninato, inexistente en la unidad asimétrica de **10**·EtOH. Esto hace que la comparativa de las propiedades que se deduzcan del modelo **10a** con las del propio compuesto **10** sea dudosa.

Por ello, y para intentar evitar este problema en la medida de lo posible, se preparó un segundo modelo que incluye dos unidades $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ enlazadas a través de dos enlaces de hidrógeno ${}^6\text{CN-H}\cdots{}^7\text{N}$, y relacionadas entre sí por un centro de inversión situado en el plano de los enlaces de hidrógeno. Esta disposición reproduce parte de la red cristalográfica de **10**·EtOH. Este nuevo modelo (modelo **10b**) se optimizó al nivel de teoría DFT-D3/PBE restringido al grupo puntual de simetría C_i , esperando de esta forma obtener un modelo comparable a la estructura cristalina de **10**·EtOH, habiendo reducido considerablemente el tiempo de cálculo necesario para la optimización. La estructura del

modelo **10b** optimizado se muestra en la **Figura 2.17**, mientras que sus parámetros de enlace se recogen en la **Tabla 2.6**. Este nuevo modelo representa de manera excelente la distancia de interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (2.99 Å frente a 2.9919(8) Å) y guarda mayor similitud con la supraestructura de $\mathbf{10}\cdot\text{EtOH}$ que **10a**, por lo que se considera un modelo adecuado para la simulación de las propiedades ópticas de **10**.

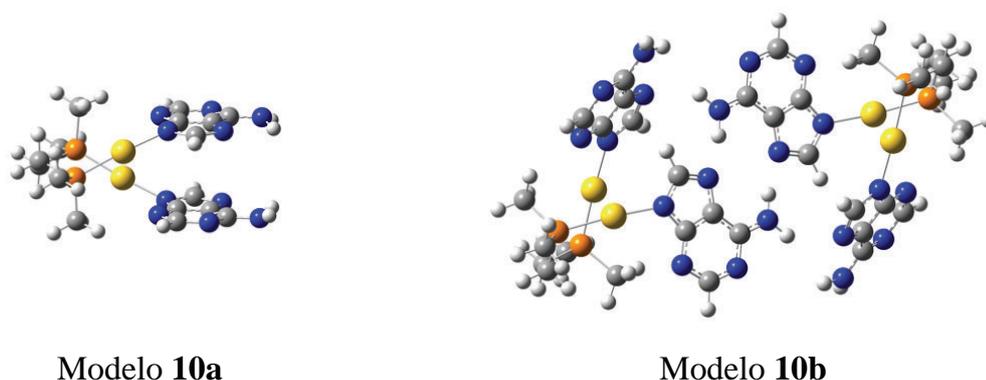


Figura 2.17. Modelos teóricos **10a** (monómero) y **10b** (dímero).

Tabla 2.6. Distancias, ángulos y torsiones de enlace seleccionadas de $\mathbf{10}\cdot\text{EtOH}$, **10a** y **10b**.*

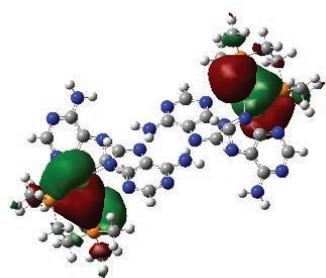
Distancias (Å), ángulos (°) y torsiones (°) de enlace	Rayos-X $\mathbf{10}\cdot\text{EtOH}$	Modelo 10a	Modelo 10b
Au-P	2.238(4) 2.241(4)	2.27	2.27 2.28
Au-N	2.026(12) 2.034(12)	2.04	2.03 2.04
$\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$	2.9919(8)	3.03	2.99
N-Au-P	175.0(4) 178.1(4)	175.4	172.0 177.0
N- $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -N	62.76	55.8	68.8
P-C-C-P	63.43	55.9	58.9

* Las distancias y ángulos de enlace que aparentemente no se recogen en esta tabla son idénticas y se generan por las operaciones de simetría propias del grupo puntual. Así, el modelo **10a** converge libremente al grupo puntual C_2 (el eje de simetría C_2 biseca el puente dmpe), mientras que el modelo **10b** está circunscrito al grupo puntual C_i .

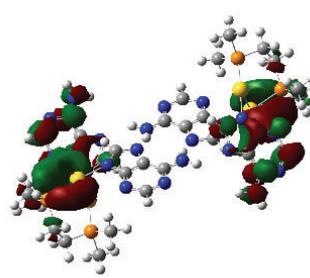
El cálculo DFT permite conocer la estructura y distribución de la densidad electrónica de los orbitales moleculares activos desde un punto de vista óptico. La **Tabla 2.7** recoge la composición de orbitales seleccionados como contribución de los diferentes constituyentes moleculares, a partir del análisis poblacional de los mismos. Este análisis revela que el orbital HOMO está completamente centrado sobre los dos ligandos adeninato enlazados a través de enlaces de hidrógeno; el orbital LUMO, por su parte, muestra una clara contribución enlazante localizada sobre el eje de interacción Au^I...Au^I, además de otras participaciones subsidiarias de los ligandos. Esto hace suponer que este orbital LUMO posee un carácter mayoritario 6s/6p, lo que, en definitiva, demuestra la importancia de la interacción aurofílica en la estructura electrónica del complejo **10** y, presumiblemente, en **11** y **12**.

Tabla 2.7. Composición de los orbitales seleccionados del modelo **10b** como contribución de sus constituyentes moleculares, calculada a partir del análisis poblacional.

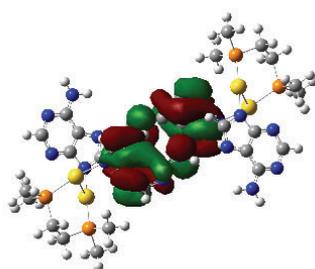
Orbital	Contribución (%)		
	Au	⁹ N-adeninato	μ- <i>dmpe</i>
LUMO+28 (215)	23	66	11
LUMO+19 (206)	20	70	10
LUMO+18 (205)	20	71	9
LUMO+17 (204)	20	73	7
LUMO+16 (203)	21	72	7
LUMO+15 (202)	43	45	13
LUMO+14 (201)	43	43	14
LUMO+9 (196)	37	45	18
LUMO+1 (188)	68	4	28
LUMO (187)	68	4	28
HOMO (186)	< 1	99	< 1
HOMO-1 (185)	1	99	0
HOMO-2 (184)	1	99	0
HOMO-6 (180)	12	86	2
HOMO-7 (179)	12	87	1



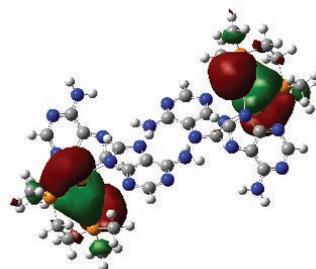
MO 188 (LUMO+1)



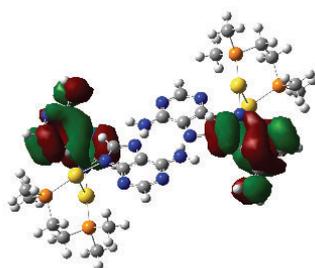
MO 196 (LUMO+9)



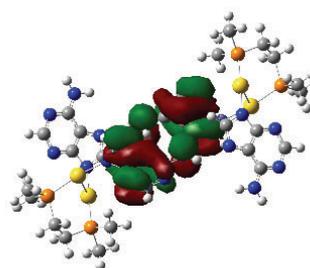
MO 186 (HOMO)



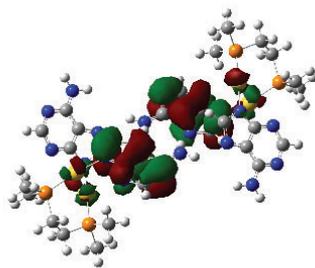
MO 187 (LUMO)



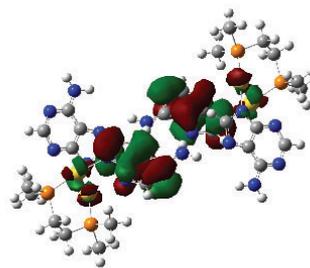
MO 184 (HOMO-2)



MO 185 (HOMO-1)

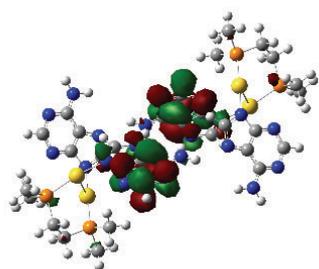


MO 179 (HOMO-7)

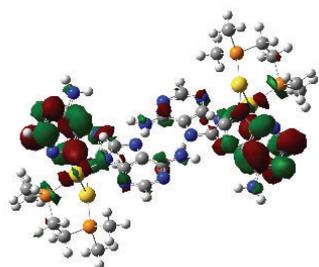


MO 180 (HOMO-6)

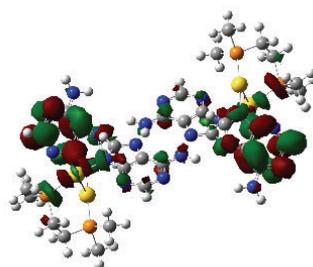
Figura 2.18. Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas del modelo **10b**.



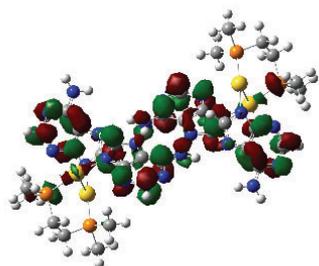
MO 215 (LUMO+28)



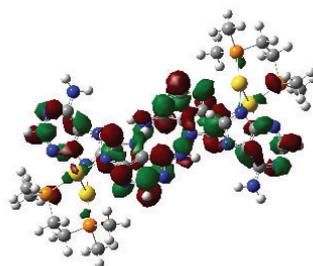
MO 205 (LUMO+18)



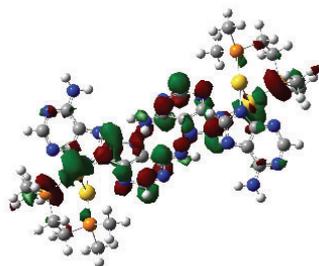
MO 206 (LUMO+19)



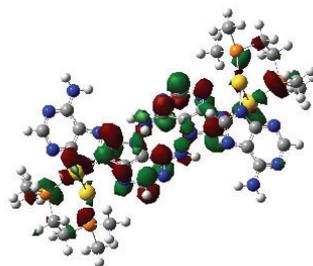
MO 203 (LUMO+16)



MO 204 (LUMO+17)



MO 201 (LUMO+14)



MO 202 (LUMO+15)

Figura 2.18 (continuación). Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas del modelo **10b**.

En un siguiente paso, se ha realizado un cálculo TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete permitidas por simetría y *spin* del modelo optimizado **10b**. Además, atendiendo al tiempo de vida largo de la emisión (1073 ns), que sugiere un proceso de desactivación por fosforescencia, se ha calculado también la primera excitación singlete-triplete del mismo modelo. Las energías (longitudes de onda) y fuerzas del oscilador calculadas, así como las contribuciones orbitálicas a cada transición, se recogen en la **Tabla 2.8**. Un análisis cuidadoso de la fuerza del oscilador y la forma de los orbitales implicados en las excitaciones revela información muy significativa sobre las propiedades fotofísicas del complejo. Así, como se observa en la **Figura 2.19**, se ha comparado el perfil de las excitaciones calculadas de manera teórica con los espectros de absorción (DRUV-Vis en KBr) y excitación en estado sólido de **10**. Las transiciones singlete-singlete permitidas ($f > 0$) reproducen en buen grado la energía de la absorción DRUV-Vis de **10**.

Tabla 2.8. Primeras transiciones singlete-singlete permitidas de mayor intensidad, y primera transición singlete-triplete, calculadas al nivel TD-DFT, para el modelo **10b**.

Transición	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%)		
B $S_0 \rightarrow S_{30}$	274.80	0.1395	HOMO-7	\rightarrow	LUMO (39)
			HOMO-6	\rightarrow	LUMO+1 (40)
C $S_0 \rightarrow S_{56}$	246.34	0.1594	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+14 (16)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+15 (60)
D $S_0 \rightarrow S_{72}$	239.40	0.4532	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+14 (17)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO+17 (19)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+16 (32)
E $S_0 \rightarrow S_{84}$	236.76	0.1182	HOMO-2	\rightarrow	LUMO+9 (8)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+19 (11)
F $S_0 \rightarrow S_{97}$	230.45	0.0975	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+18 (14)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+28 (24)
A $S_0 \rightarrow T_1$	379.41	Prohibida por <i>spin</i>	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+1 (26)
			HOMO	\rightarrow	LUMO (51)

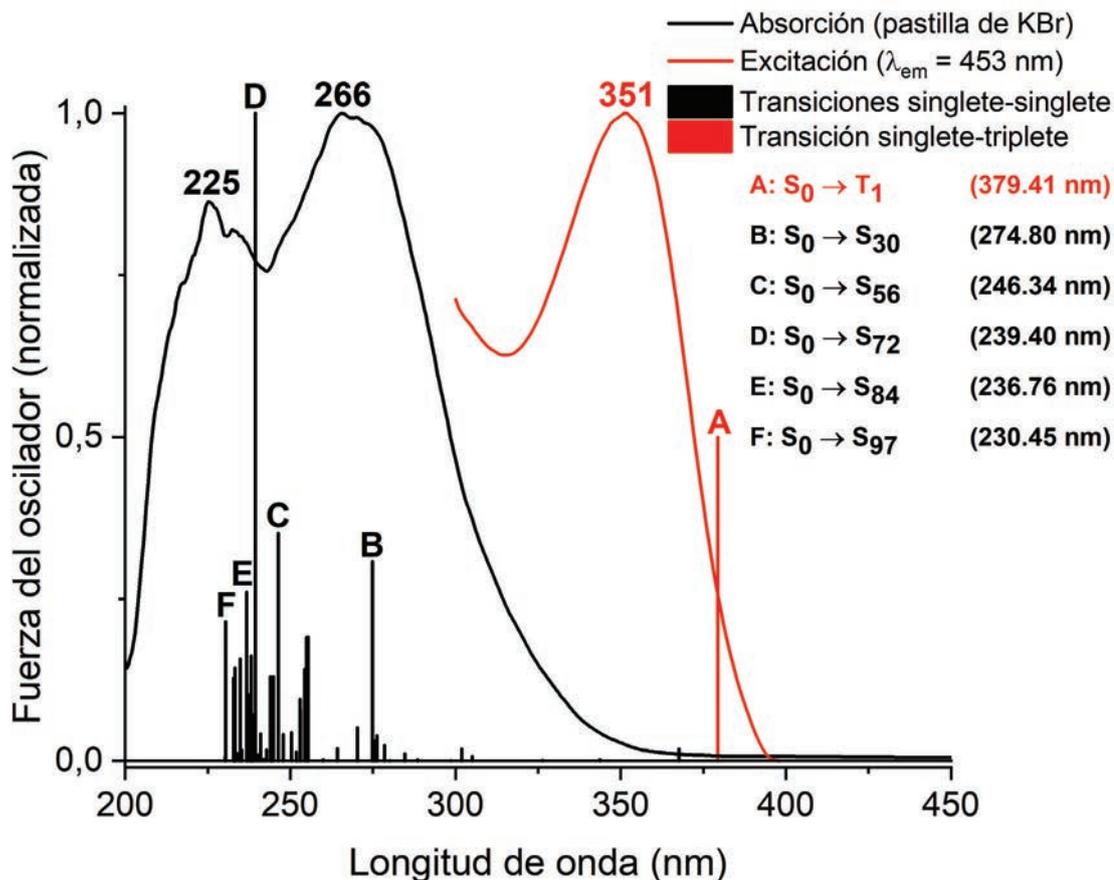


Figura 2.19. Primeras transiciones singlete-singlete y singlete-triplete calculadas al nivel TD-DFT, superpuestas a los espectros de absorción DRUV-Vis (en mezcla de KBr) y de excitación de **10**.

La energía de la primera transición singlete-triplete calculada para **10b** (379.41 nm) queda fuera del espectro de absorción de **10**, de acuerdo con la prohibición por el cambio en el *spin* electrónico (la fuerza de oscilador ilustrada en la **Figura 2.18** es arbitraria); sin embargo, queda englobada dentro del espectro de excitación, y mostrando además un buen acuerdo con la energía máxima de 351 nm. La mayor contribución a esta transición prohibida es la transición entre los orbitales frontera HOMO → LUMO que, como se recuerda, responde a una transferencia de carga desde orbitales localizados en los ligandos adeninato al orbital 6s/6p dispuesto entre los centros de oro(I) en interacción (³LMMCT, *ligand to metal...metal charge transfer*, **Figura 2.20**). Este último resultado permite concluir que, en efecto, el proceso de emisión de **10** es fosforescencia, y resalta la importancia y papel crucial de la interacción Au^I...Au^I intramolecular en la aparición de la intensa fotoluminiscencia de **10**.

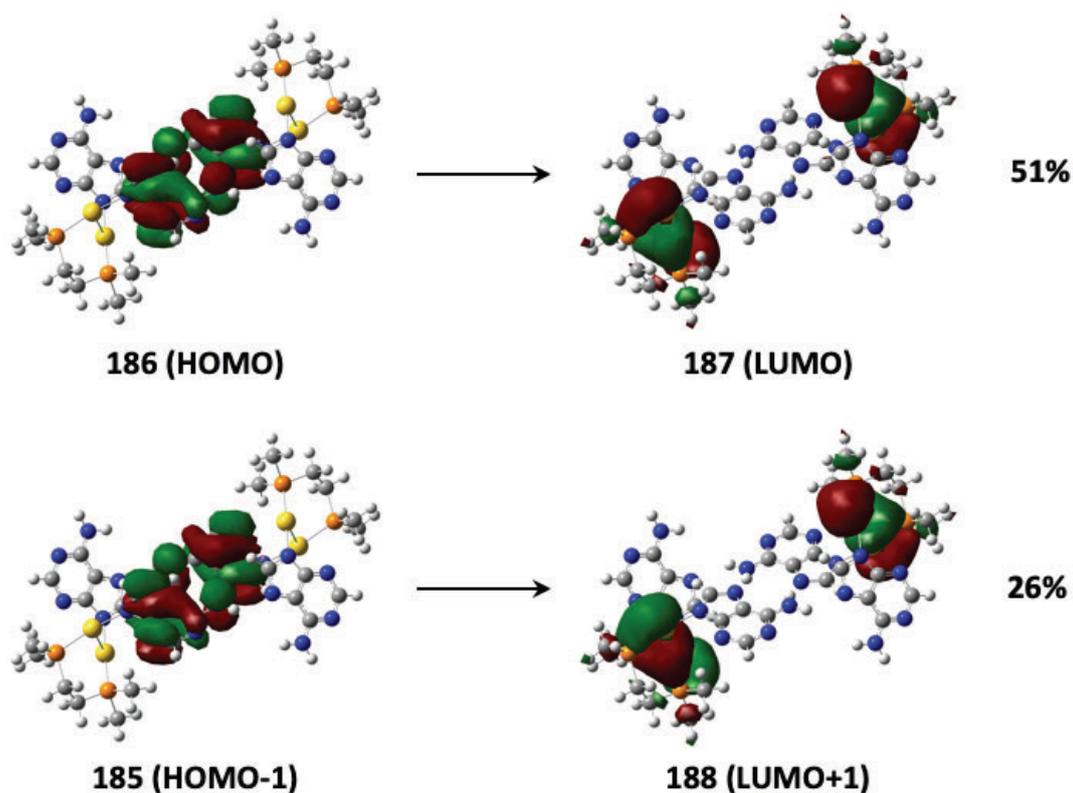


Figura 2.20. Contribuciones mayoritarias a la primera transición singlete-triplete del modelo **10b**.

Por último, la extrapolación de esta conclusión a los difosfino complejos **11** y **12** debe ser realizada con precaución, ya que no se dispone de información estructural sobre ellos. Aunque la observación de fotoluminiscencia asociada a tiempos de vida largos es un buen indicio para sugerir la existencia de interacciones aurofílicas en sus estructuras cristalinas, más aún a la luz del estudio teórico presentado, no se puede en ningún caso discernir si dicha interacción será intramolecular, intermolecular, o si nos encontramos ante polímeros lineales infinitos soportados por los dos tipos de interacción, en **11** y **12**.

La estructura electrónica de mínimo de energía que modeliza al dímero tetrametálico de **13**·1.5H₂O tampoco se obtuvo por optimización directa del fragmento correspondiente de la estructura de rayos-X. En ese caso, la optimización converge perdiendo la representatividad porque progresa rompiendo la interacción aurofílica intermolecular en favor de una serie de contactos interfaciales, que se logran al enfrentar los planos moleculares de los dos cationes. Para evitar esta circunstancia, se decidió optimizar primero sin restricciones un catión [Au₂(μ-

$^3N,^9N$ -adeninato)(μ -dmpm)] $^+$ aislado, al nivel de teoría DFT-D3/PBE; esto resulta en la estructura del modelo **13a** (**Figura 2.21**). La optimización respeta en general las distancias y ángulos interatómicos del diauraciclo y, en particular, la interacción aurofílica, de 2.95 Å.

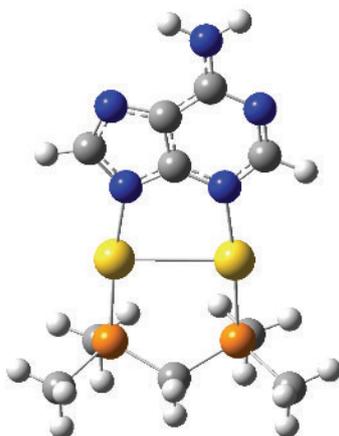
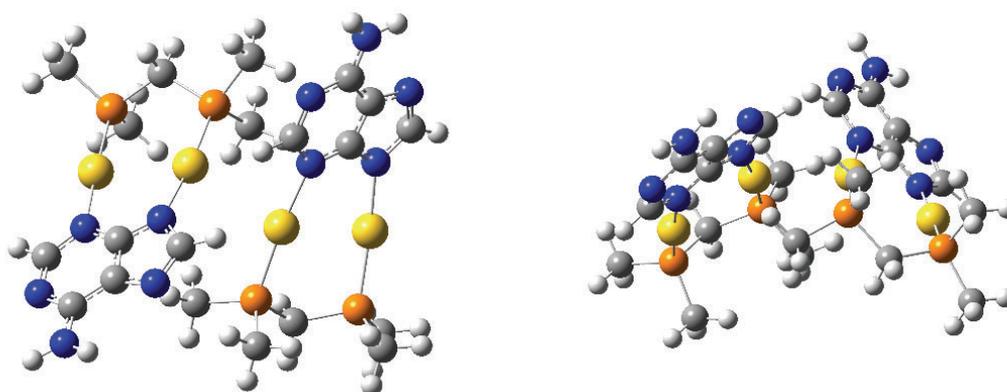


Figura 2.21. Modelo teórico **13a**.

En un segundo cálculo de optimización, se dispusieron dos de dichas moléculas de **13a**, en la misma secuencia cabeza-cola que se observa en la estructura cristalina, pero partiendo de una situación inicial en la que los cuatro átomos de oro(I) quedan colineales, y los dímeros separados una distancia $Au^I \cdots Au^I$ de aprox. 3 Å. Esa disposición se optimizó, al igual que en **13a**, al nivel de teoría DFT-D3/PBE sin restricciones geométricas y, ahora, sí que se mantiene la interacción aurofílica intermolecular, de 3.09 Å, en el mínimo de energía (modelo **13b**, **Figura 2.22**). A modo de comparativa, en la **Tabla 2.9** se recogen una serie de parámetros geométricos seleccionados de la estructura de rayos-X de **13**·1.5H₂O y los modelos **13a** y **13b**.

Tabla 2.9. Distancias, ángulos y torsiones de enlace seleccionadas de **13**·1.5H₂O, **13a** y **13b**.

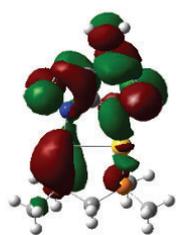
Distancias (Å), ángulos (°) y torsiones (°) de enlace	Rayos-X 13 ·1.5H ₂ O	Modelo 13a	Modelo 13b
Au-P (<i>trans</i> a ⁹ N)	2.241(2) 2.250(2)	2.24	2.29 2.29
Au-P (<i>trans</i> a ³ N)	2.249(2) 2.231(2)	2.25	2.30 2.29
Au- ⁹ N	2.070(7) 2.064(6)	2.07	2.05 2.06
Au- ³ N	2.089(7) 2.079(6)	2.09	2.08 2.07
Au ^I ...Au ^I (transanular)	2.9338(4) 2.9472(4)	2.95	2.97 2.97
Au ^I ...Au ^I (intermolecular)	2.9877(4)	-	3.09
⁹ N-Au-P	174.6(2) 170.89(19)	174.6	172.1 173.2
³ N-Au-P	174.07(18) 174.60(18)	174.0	174.6 176.9
Au ^I ...Au ^I ...Au ^I	129.692(13) 148.488(13)	-	133.1 136.5
Au ^I ...Au ^I ...Au ^I ...Au ^I	100.71	-	90.7

**Figura 2.22.** Dos vistas del modelo teórico **13b**.

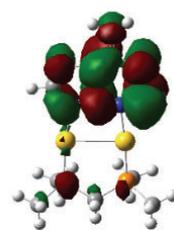
En seguida, se han empleado ambos modelos **13a** y **13b** como base para cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones permitidas singlete-singlete y, a la luz del tiempo de vida de emisión largo de **13** (368 ns), que sugiere un proceso de decaimiento por fosforescencia, de la primera excitación prohibida singlete-triplete. En la **Figura 2.25** se superponen las excitaciones calculadas para ambos modelos a los espectros de absorción DRUV-Vis (medido en mezcla de KBr) y de excitación de **13**. En la **Tabla 2.10** se recogen las longitudes de onda, fuerzas del oscilador y contribuciones orbitálicas de las transiciones más intensas que se indican en dicha **Figura 2.25**; aquellos orbitales implicados se recogen en la **Figura 2.23** (modelo **13a**) y **Figura 2.24** (modelo **13b**).

Tabla 2.10. Primeras transiciones singlete-singlete permitidas de mayor intensidad, y primera transición singlete-triplete, calculadas al nivel TD-DFT, para los modelos **13a** y **13b**.

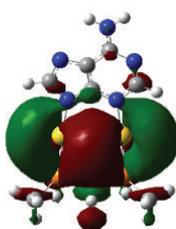
Modelo 13a						
Transición	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%)			
B	$S_0 \rightarrow S_2$	305.25	0.0356	HOMO	→	LUMO (29)
				HOMO	→	LUMO+1 (69)
C	$S_0 \rightarrow S_6$	251.09	0.0966	HOMO-1	→	LUMO+1 (36)
				HOMO	→	LUMO+3 (49)
D	$S_0 \rightarrow S_8$	243.78	0.3347	HOMO-2	→	LUMO (18)
				HOMO-1	→	LUMO+1 (34)
				HOMO	→	LUMO+3 (26)
E	$S_0 \rightarrow S_{23}$	206.73	0.1756	HOMO-2	→	LUMO+3 (34)
				HOMO	→	LUMO+7 (25)
A	$S_0 \rightarrow T_1$	379.83	Prohibida por <i>spin</i>	HOMO	→	LUMO (20)
				HOMO	→	LUMO+3 (59)
Modelo 13b						
Transición	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%)			
B	$S_0 \rightarrow S_7$	275.72	0.4107	HOMO-2	→	LUMO+1 (42)
C	$S_0 \rightarrow S_{14}$	252.91	0.0984	HOMO	→	LUMO+4 (26)
D	$S_0 \rightarrow S_{20}$	242.92	0.1328	HOMO-1	→	LUMO+5 (16)
E	$S_0 \rightarrow S_{34}$	227.67	0.1128	HOMO-3	→	LUMO+2 (9)
A	$S_0 \rightarrow T_1$	389.03	Prohibida por <i>spin</i>	HOMO	→	LUMO (15)
				HOMO	→	LUMO+4 (22)



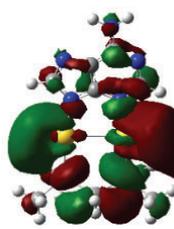
MO 69 (LUMO+3)



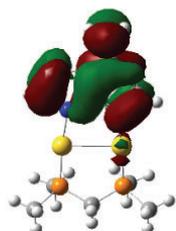
MO 73 (LUMO+7)



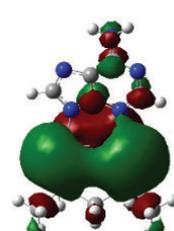
MO 67 (LUMO+1)



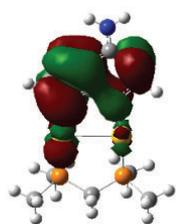
MO 68 (LUMO+2)



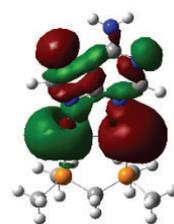
MO 65 (HOMO)



MO 66 (LUMO)



MO 63 (HOMO-2)



MO 64 (HOMO-1)

Figura 2.23. Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas del modelo **13a**.

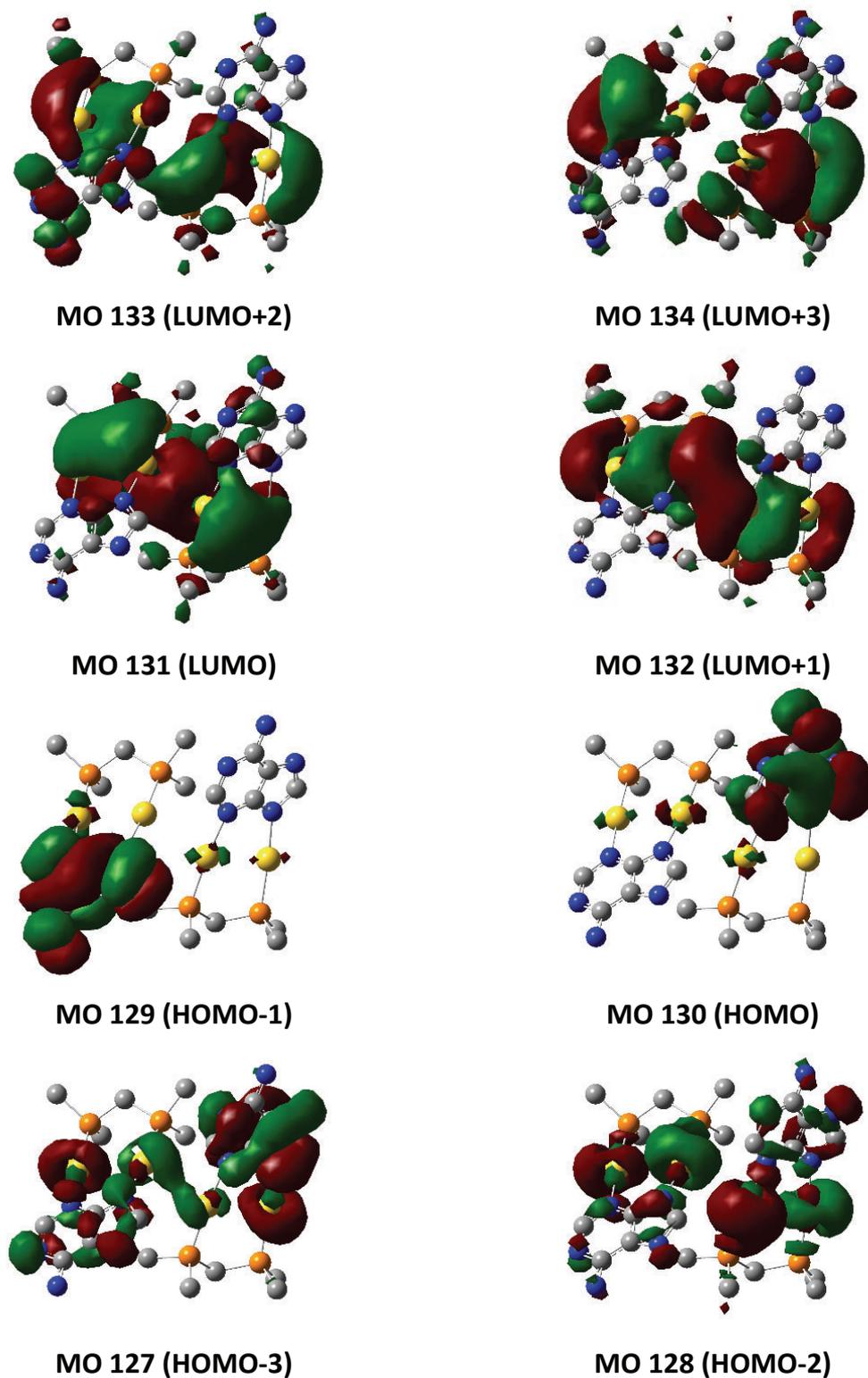


Figura 2.24. Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas del modelo **13b** (se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad).

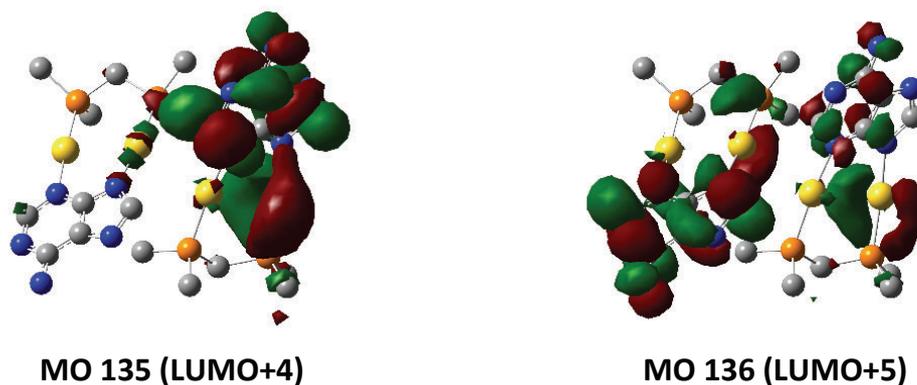


Figura 2.24 (continuación). Orbitales moleculares implicados en las transiciones de mayor contribución a las excitaciones teóricas del modelo **13b** (se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad).

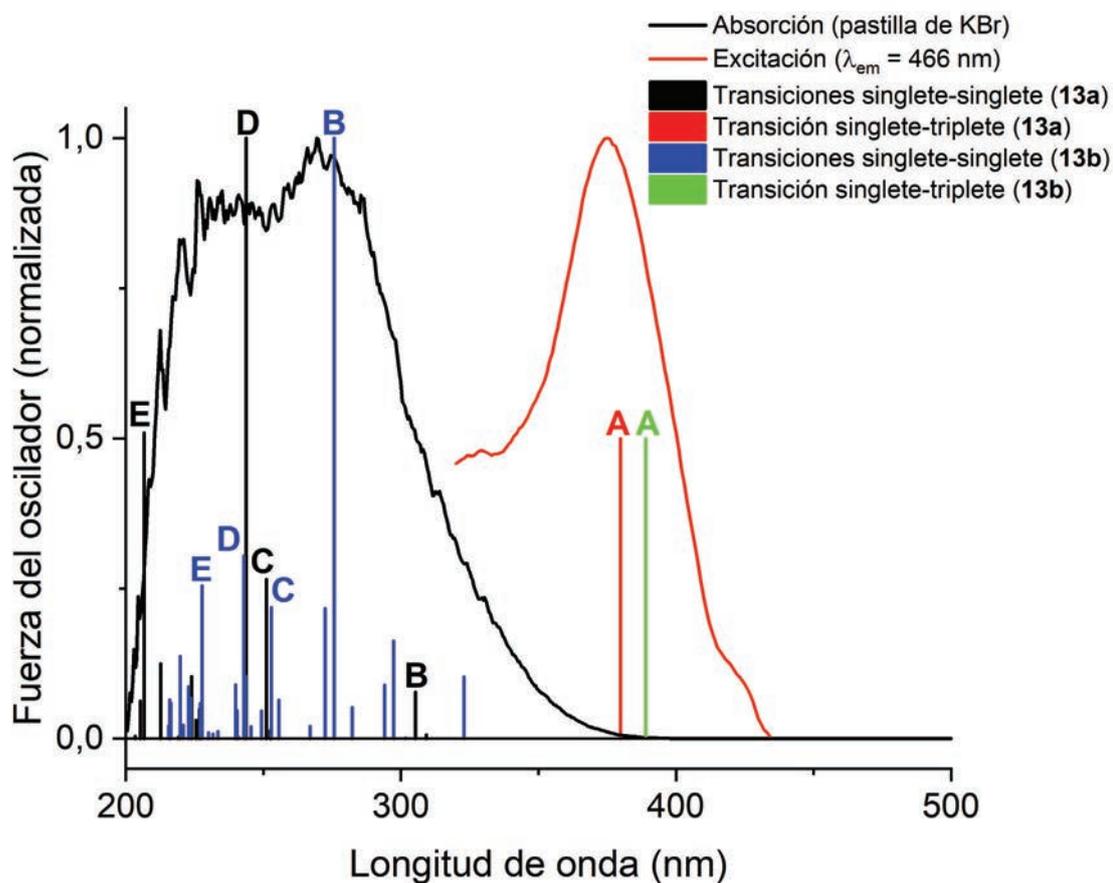


Figura 2.25. Primeras transiciones singlete-singlete y singlete-triplete calculadas al nivel TD-DFT, superpuestas a los espectros de absorción DRUV-Vis (en mezcla de KBr) y de excitación de **13**.

En la **Figura 2.25** se puede comprobar que el acuerdo entre las energías calculadas para la transición al primer estado triplete de los dos modelos **13a** y **13b**, y la energía de excitación de la muestra sólida de **13**, es muy bueno en ambos casos. Si se considera al monómero catión $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})]^+$ como la unidad mínima con capacidad fotoemisiva (**13a**), la transición tiene su origen en la mezcla de una transferencia de carga $^3\text{LMMCT}$, desde el orbital HOMO, localizado mayoritariamente sobre el ligando adeninato puente, hasta el orbital LUMO, con una gran componente sobre la interacción aurofílica, junto con una transferencia de carga ^3IL perturbada por los centros de oro(I), entre los orbitales HOMO y LUMO+3. Si, por el contrario, se considera al dímero tetrametálico que se observa en la estructura de rayos-X (**13b**), el origen de la excitación resulta no ser muy diferente: se combinan una transición HOMO \rightarrow LUMO con carácter $^3\text{LMMCT}$ y otra HOMO \rightarrow LUMO+4 de carácter ^3IL . En este último caso, la estabilización energética adicional que le otorga al orbital LUMO el mayor número de centros de oro(I) en interacción (cuatro en **13b** frente a dos en **13a**), hace que la energía de excitación sea menor y, por tanto, su longitud de onda, mayor.

Por último, dado que el modelo **13b** representa más adecuadamente la estructura determinada en estado sólido para el complejo $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$, y que la descripción teórica que se deduce a partir de él es consistente con las medidas espectroscópicas experimentales, se puede concluir que dicho modelo es, de los dos considerados, el más válido para la descripción de las propiedades ópticas del complejo **13**.

2.8. Formación del hidrometalogel de **10**.

En este punto del texto conviene recordar los dos objetivos que se han perseguido al preparar los derivados dinucleares de oro(I) y adenina que se han descrito a lo largo del capítulo. En primer lugar, se pretendía obtener una nueva familia de fotoemisores en estado sólido al forzar la aproximación espacial de los dos centros de oro(I) por el soporte de la α,ω -difosfina de puente corto y, en el caso de **13**, del propio ligando adeninato. Este punto en particular ha demostrado ya ser suficientemente exitoso.

En segundo término, heredando las pretensiones expuestas en el **Capítulo 1**, se esperaba que alguno de estos nuevos complejos fuera capaz, por un adecuado balance de fuerzas intermoleculares e interacciones con el disolvente, de formar un hidrometalogel estable. Más aún, se esperaba que el soporte de la interacción aurofílica diera lugar a un material fotoluminiscente, y que, al haber sintetizado los complejos como dímeros aurofílicos mínimamente diferentes, la concentración crítica de gelificación de alguno de ellos fuera menor que la de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

Los resultados observados en este segundo punto son realmente sorprendentes, ya que las mínimas modificaciones estructurales que distinguen a un complejo de otro, a saber, la longitud del puente α,ω -difosfina, la longitud de las cadenas auxiliares, o el doble soporte de la interacción aurofílica por ambos ligandos, conducen a muy diferentes comportamientos en disolución acuosa.

El primero de los complejos que se decidió ensayar fue $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**), con la esperanza de que, al ser el más similar de entre los tres derivados **10-12** con respecto a un hipotético dímero de **1** (la única diferencia formal de **10** con respecto a **1**₂ es la pérdida de una molécula de dihidrógeno para acoplar dos grupos metilo y formar el puente etileno entre los átomos de fósforo) fuera el más exitoso del grupo $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ en la hidrogelificación. Para ello, se procedió de forma análoga a como se describió anteriormente para **2**, por evaporación controlada a vacío en matraz Schlenk de una disolución de concentración conocida de **10**. Este procedimiento dio lugar al semisólido translúcido de la fotografía de la **Figura 2.26**, que se muestra girado para ilustrar

su resistencia a la inversión, tal y como se espera de un material tipo gel. Esta observación viene a confirmar que la premisa meramente estructural acerca de **10** y **1** puede tener una cierta relevancia química para el diseño de nuevos LMWGs.



Figura 2.26. Hidrometalogel de **10** obtenido por concentración a vacío en matraz Schlenk de una disolución diluida, girado para mostrar su resistencia a la inversión.

Sin embargo, la observación más sorprendente a este respecto es que estas muestras, al ser almacenadas en reposo durante varios días, cristalizan espontáneamente (**Figura 2.27**). Los cristales que se forman son, además, de excelente calidad para la determinación estructural por difracción de rayos-X, lo que ha permitido el registro de la estructura nombrada como **10·2H₂O**, descrita en el **Apartado 2.5**. La formación de monocristales en una mesofase intrínsecamente desordenada como un hidrogel no es en absoluto un hecho banal, sino una prueba de que la fase hidrogel de **10** no es termodinámicamente estable sino un estado metaestable favorecido por la cinética del proceso. Este mismo razonamiento es el que se emplea para explicar la tendencia de los hidrogeles de guanósina asistidos por catión metálico (ver **Figura I.5**, p. 11) hacia su disrupción y cristalización tras pocas horas de su preparación, lo que es un gran inconveniente en la química supramolecular de ese nucleósido natural.^{48,50}



Figura 2.27. Monocristales de **10·2H₂O** obtenidos por cristalización espontánea en el seno de la matriz del hidrogel de **10**.

Antes de discutir las propiedades ópticas y reológicas, y la nanoestructura del nuevo hidrometalogel de **10**, se van a comentar los resultados observados para los derivados $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpm})]$ (**11**), $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-depe})]$ (**12**) y $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N-adeninato})(\mu\text{-dmpm})(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**13**). Ninguno de ellos forma, bajo las mismas condiciones que el anterior, un hidrometalogel. En su lugar, en las disoluciones de **11** aparecen agregados transparentes de aspecto cristalino que, sin embargo, no son adecuados para la determinación de su estructura por difracción de rayos-X, mientras que en las de **12** y **13** se forman precipitados sólidos. Estos cambios tan extremos en el comportamiento en disolución acuosa son chocantes si se recuerda que las diferencias estructurales entre estos complejos y **10** son mínimas. De nuevo, esta realidad demuestra que la producción de geles supramoleculares a partir del diseño *a priori* de moléculas o complejos metálicos es aún una tarea basada en la prueba y el error.

Un estudio más exhaustivo de la cgc de **10** permitió apreciar que a partir de una concentración de $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, las disoluciones del complejo dimetálico son notablemente más viscosas que el agua destilada, si bien necesitan de largos tiempos en reposo a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para formarse y son extremadamente frágiles a cualquier esfuerzo mecánico, incluida la propia inversión del vial. Es sin embargo a partir de $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ cuando la disolución es capaz de gelificar por completo, dando un material translúcido capaz de sustentar su propio peso (**Figura 2.28**, izquierda).

2.8.1. Estudio de las propiedades ópticas del hidrometalogel de **10**.

Si una disolución de la concentración adecuada de **10** se prepara con agua previamente desoxigenada por borboteo de gas inerte y se deja reposar durante varias horas, el hidrometalogel que se forma resulta ser fotoluminiscente cuando se irradia con la luz UV de 365 nm de una lámpara de mano. La luz que emite es de color azul, y a simple vista se aprecia que tanto el color como la intensidad de emisión son claramente diferentes con respecto a la luminiscencia observada en el estado sólido. Las fotografías que se recogen en la **Figura 2.28** muestran el hidrometalogel en la misma cubeta de cuarzo bajo luz ambiental (izquierda) y luz UV de 365 nm (derecha). Esa emisión se corresponde con una banda ancha

que se extiende entre 380 y 600 nm, con máximos a 410, 465 y 488 nm, asociada a una banda de excitación que se maximiza a 354 nm. La observación de estructura en la banda de emisión sugiere la participación de los ligandos adeninato en el proceso emisor de este material.

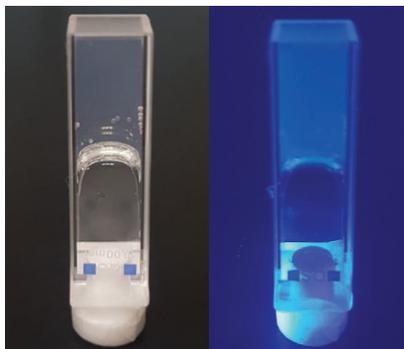


Figura 2.28. Fotografías del hidrometalogel de **10** ($50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), girado para mostrar su resistencia a la inversión. A la izquierda: bajo luz ambiental. A la derecha: bajo luz UV de 365 nm.

Tomando ventaja de este hecho, se ha estudiado la variación de la respuesta fotoluminiscente del gel frente a incrementos controlados de temperatura, desde $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $65.0 \text{ }^\circ\text{C}$, y cuyos espectros se recogen en la **Figura 2.29**. Ahí se puede comprobar que, aparte de la natural desactivación de la emisión por procesos no radiantes, favorecidos térmicamente, hay un salto apreciable en la intensidad entre los espectros medidos a 40.0 y $45.0 \text{ }^\circ\text{C}$, resaltado con una flecha en la figura. Esto coincide con el intervalo de temperaturas en los que el hidrometalogel comienza a ser fluido dentro de la cubeta de medida, pudiéndose relacionar entonces esa pérdida de intensidad de emisión con la transición entre *gel* y *sol* que experimenta el material.

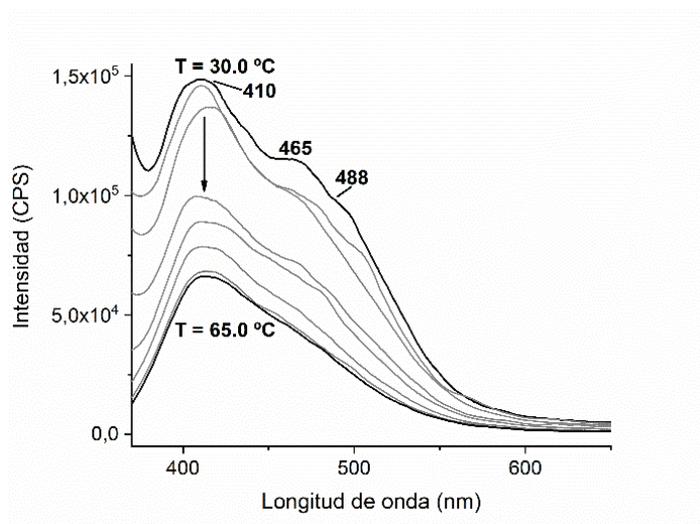


Figura 2.29. A la izquierda: espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$) del hidrometalogel de **10** a temperatura creciente, desde 30.0 hasta 65.0 °C (intervalos de 5°C). A la derecha: transición termotrópica entre los estados gel y sol.

2.8.2. Estudio de las propiedades mecánicas del hidrometalogel de **10**.

Las propiedades mecánicas de este material se han evaluado mediante ensayos oscilatorios de barrido, los cuales determinan los módulos de almacenaje (G') y pérdida (G'') de una muestra aprisionada entre una placa fija y otra oscilante, frente a una variable creciente, que puede ser la tensión (τ , amplitud de la oscilación) o la frecuencia (f , número de oscilaciones por segundo). Los valores relativos de estos dos módulos se relacionan con el carácter viscoelástico del material: en el intervalo de tensiones/frecuencias en el que el material se comporta mayoritariamente como un gel, el comportamiento es elástico y el módulo de almacenaje es superior al de pérdida ($G' > G''$). Al contrario, cuando la dominancia es viscosa, lo que sucede cuando la estructura supramolecular del gel se rompe porque no es capaz de asimilar el estímulo mecánico creciente, el módulo de almacenaje es inferior al de pérdida ($G' < G''$).

La **Figura 2.30** representa la variación de G' y G'' frente a la tensión τ creciente, a una frecuencia de oscilación fija de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.7958 Hz). En todo el régimen de frecuencias en el que el valor de G' (círculos rojos) es mayor que el de G'' (círculos negros), el material es elástico (predomina el estado de gel), y capaz de disipar el estímulo mecánico sin daño en su estructura reticular. La tensión a partir de la cual la fuerza mecánica vence la resistencia de la red supramolecular se determina gráficamente a partir del punto de corte de las rectas que describen los dos regímenes de G' . Para el compuesto **10** a la concentración del 10% (w/w), τ^* resulta ser 7.623 Pa . Este valor es intermedio entre el de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**, aprox. 60 Pa) y el de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**, 2.044 Pa).

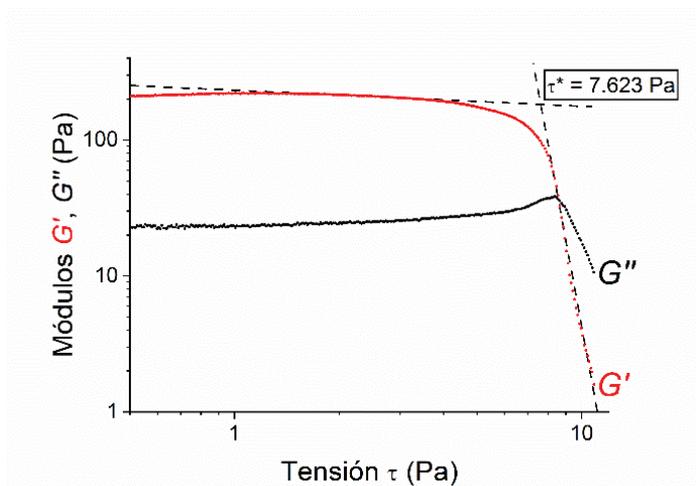


Figura 2.30. Ensayo oscilatorio por barrido de tensiones (frecuencia angular constante de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) de una muestra de hidrometalogel de **10** (concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Por último, la **Figura 2.31** recoge el ensayo oscilatorio por barrido de frecuencias, a una tensión fija de 0.4455 Pa . La interpretación es análoga a la del ensayo anterior: a frecuencias elevadas se fuerza el tránsito del estado gel ($G' > G''$) al sol ($G' < G''$).

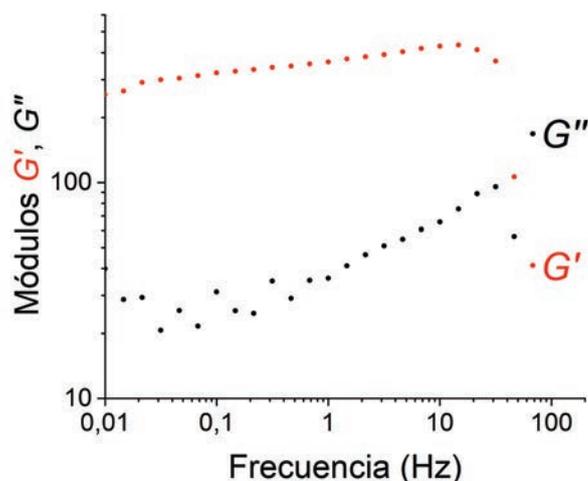


Figura 2.31. Ensayo oscilatorio por barrido de frecuencias (tensión constante de 0.4455 Pa) de una muestra de hidrometalogel de **10** (concentración de 100 mg·mL⁻¹).

2.8.3. Estudio de la morfología del hidrometalogel de **10** por técnicas de microscopía electrónica.

Como final al estudio propuesto para este nuevo hidrometalogel, se ha revelado su estructura nanométrica a través de micrografías adquiridas mediante la técnica cryo-STEM, sobre una muestra diluida en agua destilada en proporción 1:4. Aquellas imágenes más significativas se recogen en la **Figura 2.32**, donde se puede apreciar, a los diversos aumentos microscópicos que se presentan, la curiosa textura de este material. En particular, en la cuarta micrografía, donde se ofrece el aumento de un agregado aislado, se observa una textura formada por la aglomeración de fibras finas, más evidente en los bordes de la masa blanca, y que da al conjunto un aspecto similar a una esponja o a la red de poros de las piedras pómez. Las demás imágenes dan cuenta de la misma apariencia. En la última, además, se muestran nanopartículas de oro formadas por la descomposición del material, a consecuencia de la permanencia prolongada del haz de electrones muestreador en un mismo punto de la muestra.

Así, pues, estos resultados son particularmente chocantes si se comparan con la morfología de los otros hidrogeles presentados en esta Tesis Doctoral, a saber, los UNWs auto-ensamblados de [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**), las fibras rectas y gruesas, pero sensibles a estímulos mecánicos, de [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**2**), o la red de UNWs

entrecruzados del co-gel preparado por la mezcla de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**) y **1**. Aunque el origen propuesto para cada una es diferente, como diferentes son la multitud de fuerzas débiles que establece cada molécula gelificante y que sustentan al material en cuestión, en los tres ejemplos anteriores predomina una asociación fibrilar bien definida. En este último caso que nos ocupa, dicho predominio se pierde en favor de una reticulación mucho más evidente. Una posible explicación se justificaría en la mayor libertad conformacional que le confiere a cada molécula dinuclear de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**) el hecho preciso de ser dinuclear. Al mantenerse siempre unidas por enlaces químicos robustos dos subunidades con potencial capacidad gelificante, cada molécula de **10** puede rotar como convenga sus enlaces, previniendo un orden supramolecular mayor en una forma bien definida.

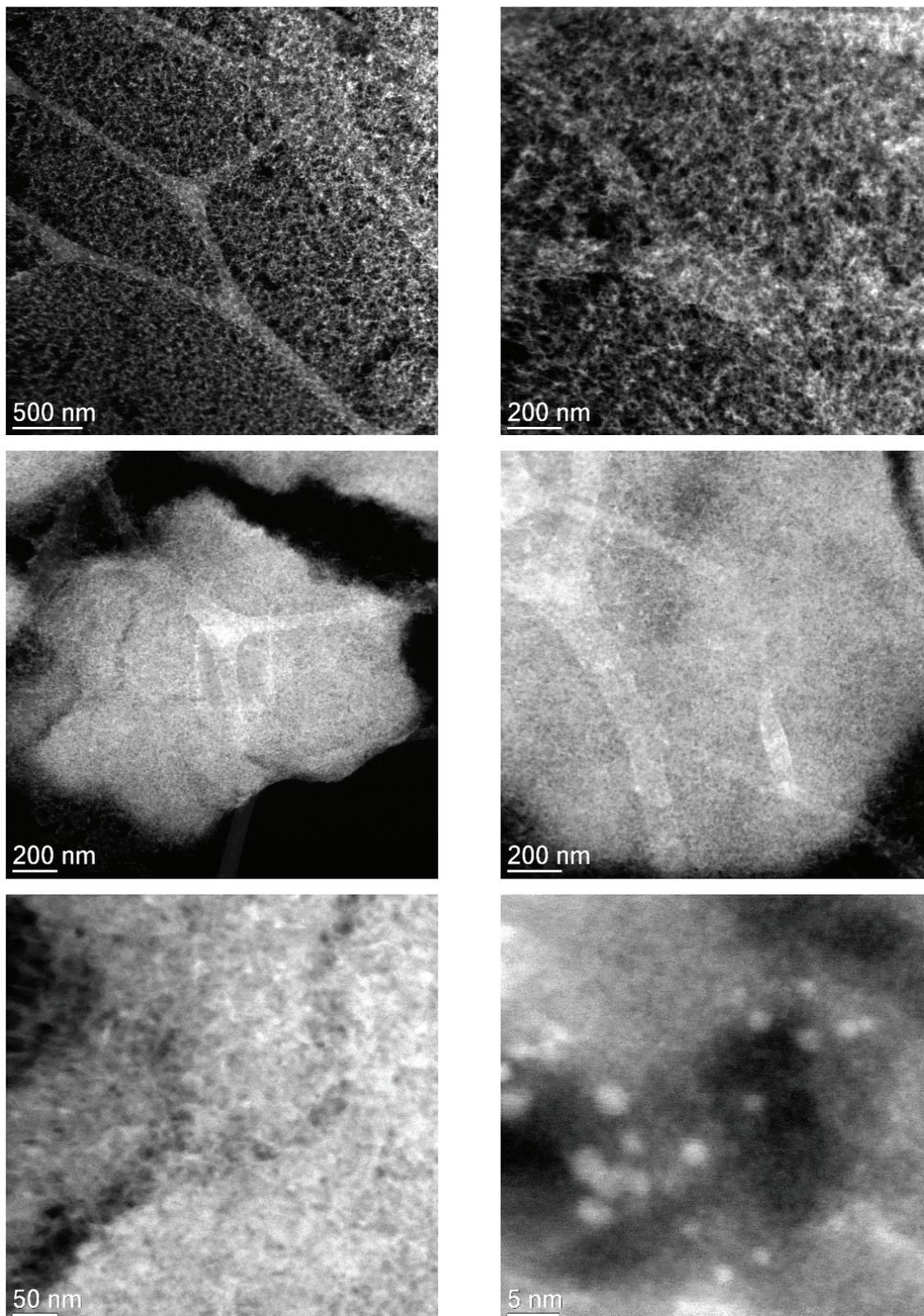


Figura 2.32. Micrografías cryo-STEM de una muestra de hidrometalogel de **10** (dilución 1:4 en agua), a diversos aumentos microscópicos.

2.9. Estudio y comparativa de la dinámica de los hidrometalogeles de **1** y **10** por dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS).

2.9.1. Introducción y fundamentación teórica.

La elección de una técnica tan inusual en el campo de la síntesis inorgánica u organometálica como la **dispersión cuasi-elástica de neutrones**, para profundizar en el estudio de los complejos de oro(I) [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**) y [{Au(⁹N-adeninato)}₂(μ-dmpe)] (**10**) en el estado de hidrogel, se debe a su especial idoneidad para la caracterización dinámica de las moléculas de agua confinadas, en sistemas multicomponente muy diversos.¹⁴⁴

La enorme complejidad técnica y la fortísima inversión económica que suponen la obtención de un haz de neutrones estable e intenso se justifican por las características únicas que presentan estas partículas subatómicas para sondear la materia. Como los neutrones son eléctricamente neutros, no sufren procesos de deflexión por interacción con las nubes de densidad electrónica, y tan solo son dispersados por acción de las llamadas **fuerzas nucleares fuertes**, que actúan a cortísima escala (del orden de 10⁻¹⁵ m = 1 fermi). Así, como el tamaño del núcleo atómico -el centro dispersante en cuestión- es típicamente 100.000 veces menor que la distancia entre los mismos, los neutrones son muy penetrantes (avanzan centímetros en el aluminio) y permiten analizar las propiedades de la materia en estado masivo; por contrapartida, la señal de dispersión será muy débil si no se dispone de gran cantidad de muestra, sin entrar en consideraciones acerca de las dificultades prácticas que entraña su detección. Si el material a estudiar es paramagnético, como el neutrón incidente posee *spin* 1/2, puede ser también dispersado por un fenómeno de interacción entre dipolos, permitiendo el estudio de dominios magnéticos.

Sin embargo, no son estas propiedades físicas las que justifican su uso (un haz de rayos-X de suficiente intensidad permite también, por ejemplo, el estudio magnético de la materia), sino el hecho de que la función o **ley de dispersión núcleo-neutrón** $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ sea proporcional a la transformada de Fourier de la función que describe la probabilidad de encontrar a dos átomos separados una cierta distancia $G(\mathbf{r}, t)$, esto es:

$$I(\vec{Q}, \epsilon) = \frac{Nb^2}{h} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \exp(-i\epsilon t) d^3r dt \quad \text{Ecuación 2.1}$$

No se debe asustar al lector en exceso en este punto: la fundamentación matemática que conduce a la deducción de esta conclusión no será descrita aquí. Aquel que esté interesado en ella puede consultar la publicación original de L. C. P. Van Hove (1954),¹⁴⁵ o el excelente libro de D. S. Sivia “*Elementary Scattering Theory*” (2011).¹⁴⁶

El proceso de dispersión de los neutrones por los núcleos atómicos viene dictado por las leyes de la mecánica cuántica. Esto tiene la ventaja de que permite alternar la descripción de los primeros, bien como **partículas**, bien como **ondas**, según sea apropiado. El principio de dualidad onda-corpúsculo de L. V. de Broglie es por tanto aplicable:

$$\hbar\vec{k} = m\vec{v} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde **k** es el vector de la onda asociada al neutrón, m es su masa, λ es su longitud de onda y **v** es su velocidad (la notación en negrita indica magnitudes vectoriales).

La **longitud de dispersión** *b* es una constante (salvo contadas excepciones, y a consecuencia del impacto de neutrones muy energéticos en determinados núcleos) propia de cada núcleo, que mide la fortaleza de su interacción con los neutrones. Se relacionan con las **secciones eficaces de dispersión** σ a través de:

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

y su variación es, al contrario que los factores de forma de rayos-X, errática con respecto al número atómico. No sólo eso, sino que la eficiencia de la interacción núcleo-neutrón varía entre los isótopos de un mismo elemento. Por ejemplo, tanto hidrógeno (protio) como deuterio, transparentes ambos a la radiación-X, poseen distancias *b* relativamente grandes y diferentes. Se puede tomar ventaja de este hecho a través de las técnicas de sustitución o marcaje isotópico, que permiten suprimir la contribución de determinadas partes del sistema

a la intensidad total de dispersión: la más simple -conceptualmente- es la deutерación selectiva de subsistemas de un determinado interés científico, o bien el intercambio completo del disolvente acuoso, si procede, por agua deutерada.

En un experimento típico de dispersión de neutrones se cuantifica el número de ellos dispersados a través de un ángulo sólido tras haber intercambiado energía (o no) con la muestra bajo estudio. En la situación más generalista, ni el momento lineal ni la energía del neutrón tienen por qué conservarse tras el choque con el núcleo dispersante, es decir, el impacto puede inducir una cierta transferencia de energía ϵ del neutrón a la muestra. En la **Figura 2.33** se representa el diagrama vectorial para un evento inelástico (con variación de energía), donde se puede observar la representación gráfica del vector de dispersión \mathbf{Q} , cuya expresión matemática viene dada por la **Ecuación 2.5** y **Ecuación 2.6**.

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$|\vec{Q}|^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos 2\theta \quad \text{Ecuación 2.6}$$

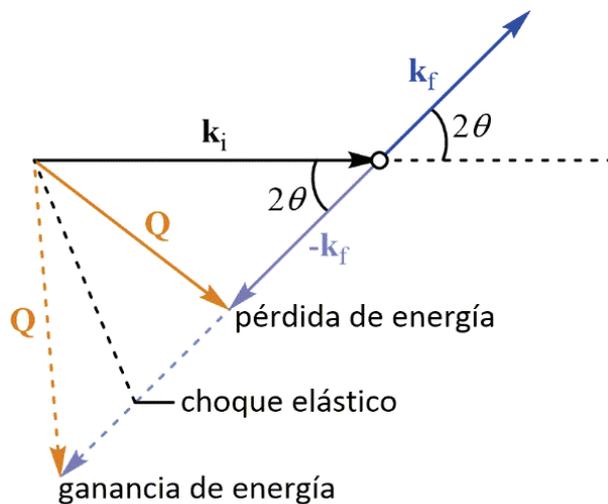


Figura 2.33. Diagrama vectorial para un evento de dispersión inelástico entre un núcleo (círculo blanco) y un neutrón (flecha negra, incidente; flecha azul, dispersado).

La realidad no es tan sencilla, sin embargo. A la posibilidad de que el impacto sea **elástico** o **inelástico**, dependiendo de si hay intercambio de energía entre el neutrón y el

núcleo ($\varepsilon = 0$, elástico; $\varepsilon \neq 0$, inelástico), se unen los dos tipos diferentes de dispersión: **coherente** e **incoherente**. En la primera, el neutrón interactúa con la muestra en conjunto entendida como una unidad, depende de las distancias relativas entre los átomos constituyentes, y proporciona información sobre la estructura en equilibrio (en su modalidad elástica) o sobre los movimientos colectivos de los átomos respecto de sus posiciones fijas de red (fonones, modos vibracionales del sólido, en su modalidad inelástica). Por el contrario, en la dispersión incoherente el neutrón interactúa de forma independiente con cada núcleo de la muestra, en una forma que no da lugar a fenómenos de interferencia constructiva. Esta última proporciona, por tanto, correlaciones entre las posiciones de un mismo átomo frente al tiempo, pudiendo describir vibraciones, rotaciones, movimientos locales o incluso fenómenos de auto-difusión. En muestras ricas en hidrógeno, como nuestros hidrometalogeles de oro(I), la dispersión está dominada por la contribución incoherente de este átomo, cuya $\sigma_{\text{inc}}(\text{H})$ es muy elevada con respecto a otros núcleos ($\sigma_{\text{inc}}(\text{H}) = 80.26 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$).^{144a}

Tabla 2.11. Tipos de dispersión y objetos de estudio.

	Elástica ($\varepsilon = 0$)	Coherente (determinación de posiciones: difracción) Incoherente (movimientos locales)
Dispersión	Cuasi-elástica	(difusión translacional y reorientación molecular)
	Inelástica ($\varepsilon \neq 0$)	Coherente (movimientos de red: fonones) Incoherente (movimientos locales)

Esta muy breve introducción teórica finaliza con el concepto de **dispersión cuasi-elástica**, que es el que nos ocupará a lo largo de las siguientes páginas. Obsérvese la **Figura 2.34**, donde se representa la intensidad de dispersión frente a la energía intercambiada: le llamaré la atención la anchura en la base del pico de dispersión elástico. En una consideración puramente formal, su origen se comprende teniendo en cuenta la dependencia temporal en la relación entre $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ y $G(\mathbf{r}, t)$, a través de la transformada de Fourier de la **Ecuación 2.1**. Más allá de eso, su análisis proporciona información acerca de los movimientos de difusión translacional o de reorientación molecular.

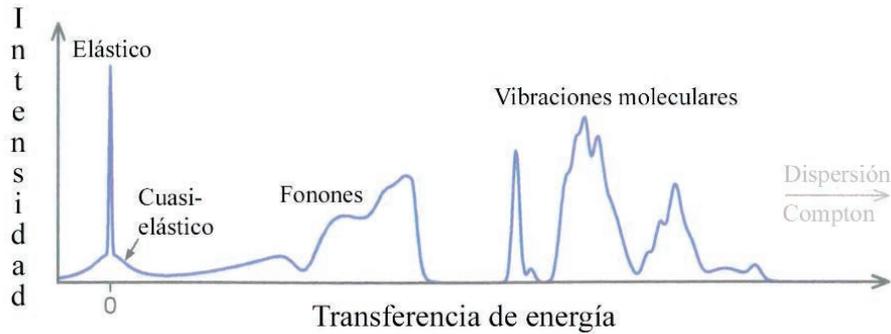


Figura 2.34. Representación esquemática de la intensidad de dispersión de neutrones de un hipotético cristal molecular, integrada con respecto a Q (adaptado de la referencia 146).

2.9.2. Discusión de resultados.

Las medidas de dispersión cuasi-elástica de neutrones (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*, QENS) que a continuación se presentan han sido registradas en el espectrómetro IRIS del centro *ISIS Neutron and Muon Source*, situado en el complejo científico *Rutherford Appleton Laboratory* (RAL) de Didcot, Reino Unido.¹⁴⁷ Este instrumento y su modo de operación se describen con más detalle en el apartado **E.1.13.** de la **Sección Experimental.**

Se debe destacar, no obstante, que en aquellas instalaciones los neutrones se producen por espalación de un blanco de wolframio -no más grande que un ladrillo de construcción- gracias al impacto controlado de una corriente intermitente de protones de alta energía acelerados en sincrotrón. El recorrido completo de las partículas subatómicas involucradas en la producción de neutrones, estas últimas incluidas también, es azaroso, y bien justifica la anterior afirmación sobre “la enorme complejidad técnica y la fortísima inversión económica que suponen la obtención de un haz de neutrones estable e intenso”. Primero, una descarga eléctrica produce iones hidruro, que se separan y aceleran linealmente hasta $0.37c$. Tras atravesar una lámina de alúmina que retiene los dos electrones del ion hidruro, los protones se inyectan en un sincrotrón circular de 163 m de circunferencia, donde se aceleran hasta $0.84c$. A intervalos de tiempo fijos (en la escala de los nanosegundos) se extrae un pulso de protones del anillo, gracias a la acción de potentísimos imanes, y se conduce al núcleo de espalación, produciendo en el impacto un segundo pulso, ahora de neutrones. La energía con la que emergen es, sin embargo, excesiva como para ser empleados con propósitos científicos,

por lo que, antes de llegar a cualquiera de los espectrómetros, atraviesan un medio moderador compuesto por hidrógeno líquido que los desacelera por colisiones inelásticas sucesivas.

El proyecto experimental consistió en la medida QENS de los hidrometalogeles de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) y $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**), a la concentración de 10% (w/w) en agua destilada, y a las temperaturas controladas de 284, 300 y 318 K. Para cada hidrogel a cada temperatura, la medida se prolongó en el tiempo hasta acumular información asociada a una intensidad de corriente neutrónica total de 600 μA . Asimismo, se realizaron experimentos más cortos (30 μA) a intervalos sucesivos de 2 K en la rampa de calentamiento desde 284 hasta 318 K. Se ha excluido de este estudio el complejo $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**) porque se observó que, a esa elevada concentración, precipita.

Las muestras se cargaron mientras fueron fluidas, con la ayuda de una micropipeta, en celdas de aluminio de geometría anular con recubrimiento de PTFE. Este último recubrimiento se escogió porque la superficie prístina de aluminio de las celdas comunes cataliza la reducción de los complejos a oro elemental.

El estudio de las páginas anteriores permite intuir que, cuanto más restringido esté el movimiento (difusión) de las moléculas de agua dentro del sistema, es decir, cuanto más “rígida” sea la red supramolecular que hayan formado los complejos de oro(I), o más fuerte sea la interacción entre las moléculas de agua y la red, menos importante será la componente cuasi-elástica de la dispersión respecto de la descripción del total. En otras palabras, la representación de la intensidad de dispersión ($I(\mathbf{Q},\varepsilon)$) frente a la energía transferida (ε) o el módulo del vector de dispersión (Q) será más estrecha en la base del pico.

En la **Figura 2.35** se representa la integral (área) del pico elástico frente a Q a tres temperaturas diferentes, que abarcan el intervalo completo de medida (286, 302, 318 K), para los dos hidrometalogeles. Ahí se puede observar un decaimiento continuo frente a Q , esperable para un líquido móvil en la ventana temporal del instrumento, aunque para **10** la dependencia es mucho más débil. El pico que interrumpe la tendencia decreciente a las tres temperaturas se debe a la dispersión propia del recubrimiento de PTFE de la celda de medida.

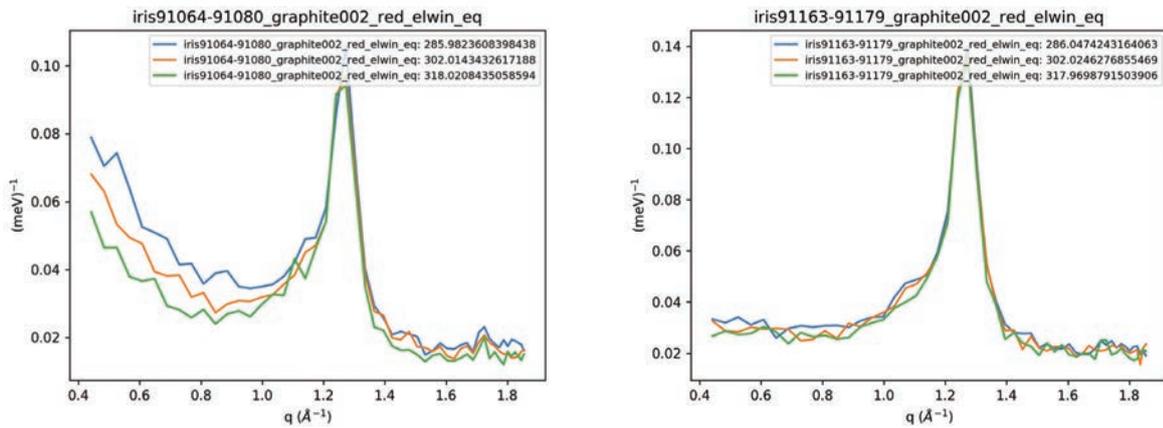


Figura 2.35. Representación de la integral del pico elástico frente a Q , a 286 K (línea azul), 302 K (línea naranja) y 318 K (línea verde), para los hidrometalogeles de **1** (izquierda) y **10** (derecha).

A continuación, se representa la intensidad de dispersión neutrónica frente a ε (en meV), a las tres temperaturas estudiadas, y para valores de Q donde la dispersión se puede asignar a la muestra y no a la celda (aquellos valores que quedan fuera del pico gigante de PTFE). Estas gráficas muestran que, en efecto, hay movimiento en las moléculas de agua que conforman el sistema, ya que existe una componente cuasi-elástica en todas ellas que se manifiesta como un ensanchamiento en la base del pico elástico. Esto es, sin embargo, mucho menos evidente para el hidrogel de **10** que para el de **1**. Además, hay una dependencia importante en la forma de la señal con respecto a Q , que podría ser empleada para discernir la geometría del movimiento de dichas moléculas de agua.

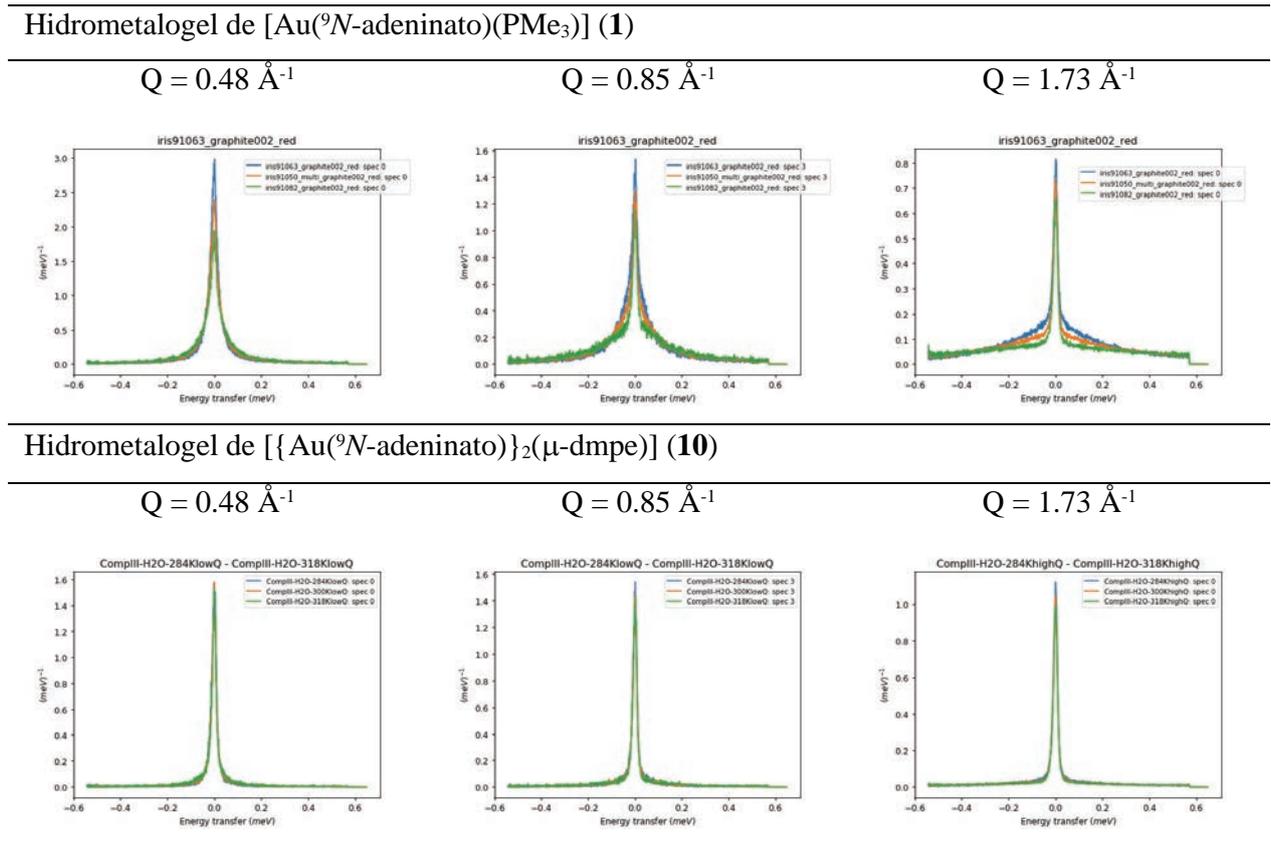


Figura 2.36. Representación de la intensidad de dispersión $I(Q,\varepsilon)$ (meV^{-1}) frente a la transferencia de energía ε (meV) para tres valores de Q , a 284 K (línea azul), 300 K (línea naranja) y 318 K (línea verde), para los hidrometalogeles de **1** y **10**.

En la siguiente **Figura 2.37** se superponen estas señales con las respectivas del agua pura, medidas en las mismas condiciones experimentales (celda con recubrimiento de PTFE), y normalizadas al pico para facilitar la comparación. A primera vista se observa que las señales son muy parecidas, sobre todo al valor más bajo de Q ; sin embargo, a medida que se incrementa Q (movimientos a distancias más cortas), empiezan a aparecer diferencias, siendo el agua en el hidrogel de **1** algo más móvil que en el agua pura. Esto significaría que, o bien la matriz supramolecular del compuesto **1** interactúa con las moléculas de agua de tal manera que las hace más rápidas, o bien existen varias contribuciones en la muestra a la dispersión. Por el contrario, el agua retenida dentro del hidrogel de **10** es mucho menos móvil que el agua libre a las tres temperaturas y valores de Q .

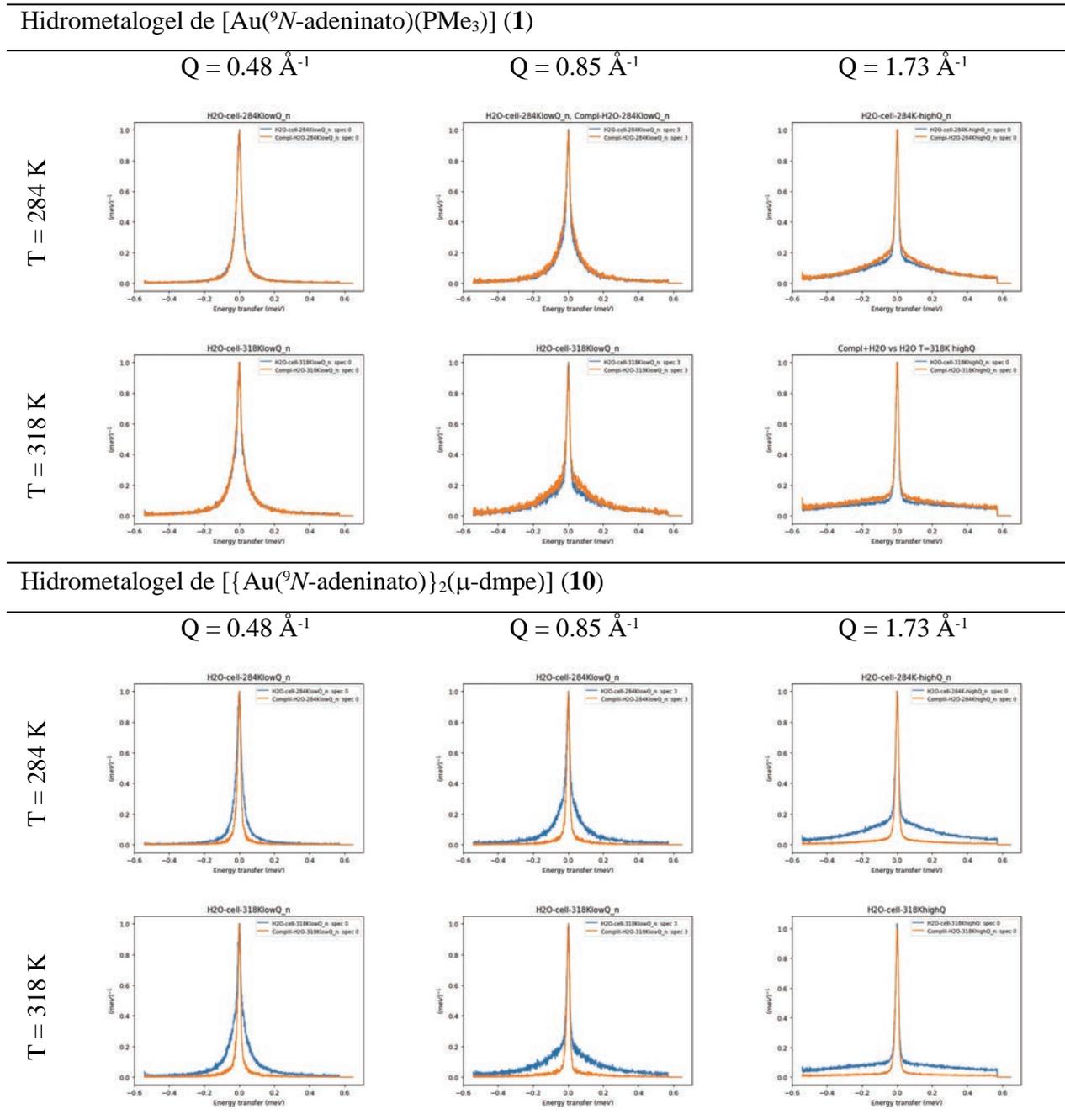


Figura 2.37. Superposición de la representación normalizada de la intensidad de dispersión $I(Q,\varepsilon)$ (meV^{-1}) frente a la transferencia de energía ε (meV), a dos temperaturas y tres valores de Q , para los hidrometalogeles (línea naranja) y el agua pura (línea azul).

Por último, se ofrece una comparación directa entre las señales normalizadas de los dos hidrometalogeles (**Figura 2.38**). Ahí se puede comprobar claramente la diferencia en la forma de las señales, que se puede asociar con una mayor movilidad de las moléculas de agua

dentro del gel de **1** que en el de **10**, o bien con un número menor de moléculas móviles con un movimiento igual al del agua pura.

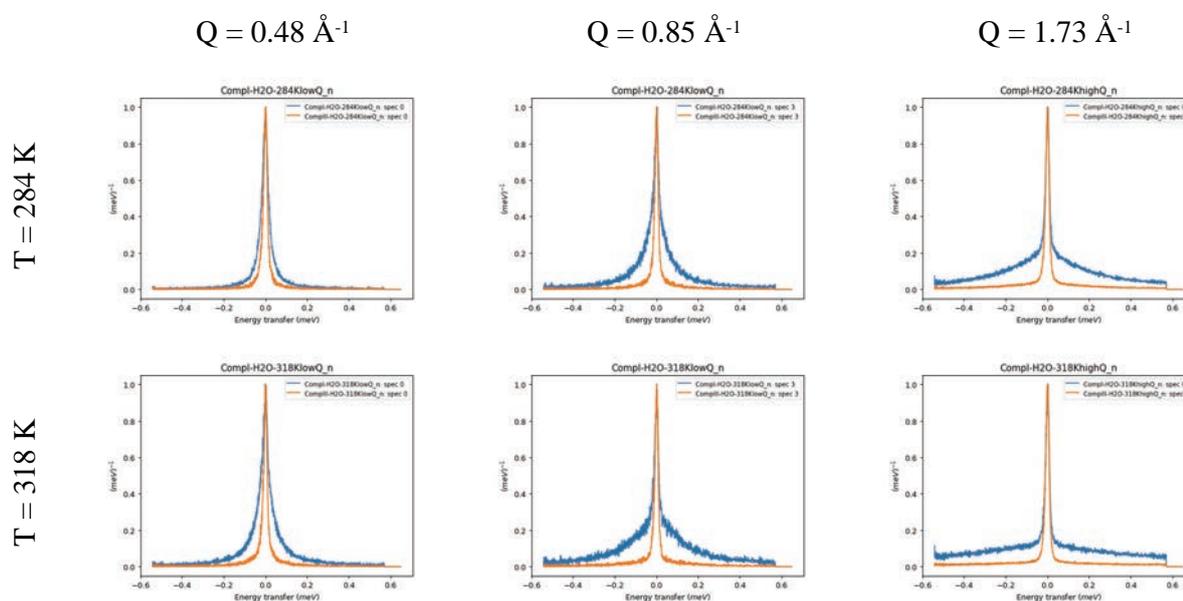


Figura 2.38. Superposición de la representación normalizada de la intensidad de dispersión $I(Q, \epsilon)$ (meV^{-1}) frente a la transferencia de energía ϵ (meV), a dos temperaturas y tres valores de Q , para el hidrometalogel de **1** (línea azul) y el hidrometalogel de **10** (línea naranja).

Estos dos resultados contradictorios podrían conciliarse si se recordara la muy diferente estructura mesoscópica de los dos hidrometalogeles. Mientras aquella del complejo **10** era densa, muy entrecruzada y aparentemente anárquica, el auto-ensamblado secuencial del complejo **1** daba lugar al crecimiento de UNWs dispuestos de forma paralela a lo largo de su recorrido. Los espacios entre los UNWs ocupados por moléculas de agua, tal como revela la técnica QENS, permiten su libre movimiento.

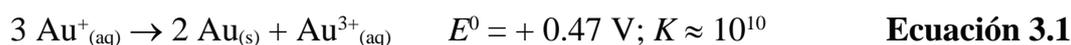
CAPÍTULO 3

ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DEL ORO(I) A LAS NUCLEOBASES TIOLADAS 2-TIOCITOSINA Y 6-METIL-2-TIOURACILO. GENERACIÓN DE DIAURACICLOS FOTOEMISIVOS EN DISOLUCIÓN.

3.1. Introducción.

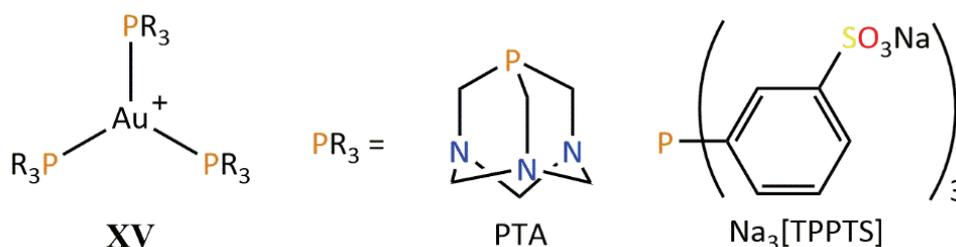
La hidrogelificación no es en absoluto la única propiedad que pueden encontrar los compuestos de oro(I) solubles en agua en este medio. Si bien en sus comienzos la química en disolución de oro(I) se encontraba limitada a los disolventes de baja constante dieléctrica (de baja o nula polaridad) por el empleo corriente de grupos estabilizantes basados en fragmentos perhaloarilo o sus derivados, el desarrollo y manejo de ligandos fosfina hidrosolubles, entre otros, ha permitido la síntesis de nuevos complejos con, por ejemplo, propiedades fotoluminiscentes,¹⁴⁸ catalíticas,¹⁴⁹ o bioactivas¹⁵⁰ en disolución acuosa.

La elección adecuada de los ligandos que van a estabilizar el centro de oro(I), normalmente dos por la facilidad que presenta este metal en el estado de oxidación +1 para dar lugar a hibridaciones lineales *s/p* o *s/d*, pero pudiendo llegar en situaciones excepcionales hasta la tetracoordinación, se revela como la clave para la obtención de un complejo funcional y/o activo en disolución acuosa. Por ello, las primeras etapas de reacción, en las que habitualmente se coordina un ligando fuertemente estabilizante *P*- (fosfina), *S*- (tiolato) o *C*-dador (carbeno), adquieren especial relevancia en este contexto, ya que, además, regularán la propensión del oro(I) a la dismutación hacia oro(III) y oro elemental según la **Ecuación 3.1**, una reacción que se encuentra favorecida en medios acuosos.¹⁵¹



El advenimiento de los ligandos fosfina hidrosolubles con buena capacidad σ -dadora y π -aceptora, como las ya descritas PTA y DAPTA, u otras como la fosfina iónica tris(*m*-sulfonatofenil)fosfina de sodio ($\text{Na}_3[\text{TPPTS}]$), ha permitido la síntesis de algunos ejemplos con aplicación en medios acuosos como fotoemisores.¹⁴⁸ Los primeros ejemplos reportados

fueron las especies tricoordinadas $[\text{Au}(\text{PTA})_3]\text{Cl}$ y $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (**XV**), ambas preparadas y caracterizadas por J. P. Fackler, Jr. y colaboradores.^{148a,b} Los complejos de oro(I) de geometría trigonal plana regular, como los dos en discusión, presentan habitualmente una emisión fosforescente asignada a una transición electrónica prohibida centrada íntegramente en el metal, involucrando los orbitales p_z , llenos, y $d_{x^2-y^2}$ o d_{xy} , vacíos (plano molecular xy).¹⁴ Estas especies son interesantes por la dependencia que exhibe su intensidad de fosforescencia con respecto al pH ($[\text{Au}(\text{PTA})_3]\text{Cl}$) o a la presencia de metanol en el medio ($\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$). En los dos casos, los autores proponen que el estímulo químico induce una redistribución de ligandos hacia la formación de especies di- o tetracoordinadas no emisivas en disolución, lo que da cuenta de la supresión de la luminiscencia al disminuir el pH o incrementar el contenido de metanol, respectivamente.

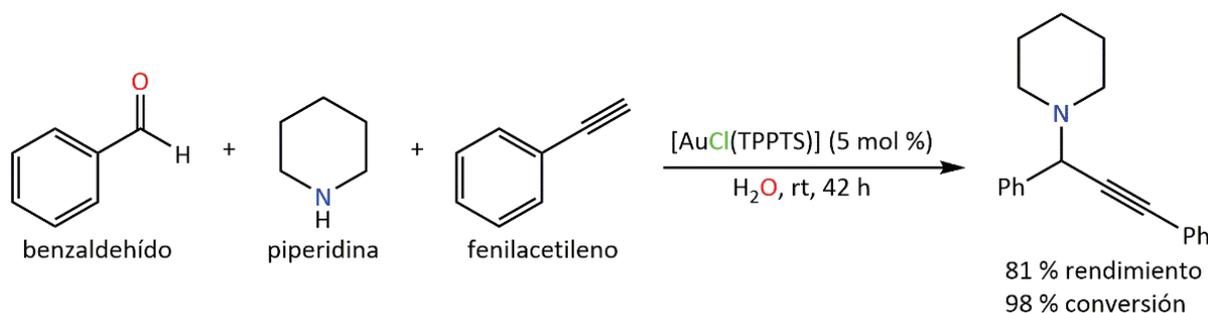


La aplicación de los complejos de oro(I) como catalizadores en fase homogénea ha sido tradicionalmente mucho menos rica que la de otros metales, al haber sido considerado el oro largamente como un metal demasiado noble -inerte- para esta tarea. Sin embargo, durante las últimas décadas se han desarrollado grandes avances a este respecto, y se ha explorado la actividad catalítica en diferentes procesos de numerosas sales y complejos de oro en sus dos estados de oxidación habituales (+1, +3),¹⁵² e incluso en oro(0) en la forma de subnanoclústeres (Au_n , $3 < n < 10$).¹⁵³ A la par, se ha estimulado la sustitución de los medios orgánicos de reacción tradicionales por agua, un disolvente más ventajoso por no ser ni inflamable, ni volátil, ni tóxico, además de barato y de disponibilidad inmediata. Sin embargo, el éxito de la unión de estas dos vertientes de investigación es aún limitado, por la inevitable solubilidad parcial de los reactivos orgánicos en agua.

Las primeras investigaciones condujeron al descubrimiento de la actividad catalítica de, por ejemplo, las sales AuCl y AuI ,^{149a} o los complejos neutros $[\text{AuCl}(\text{PR}_2\text{R}')]_2$ ($\text{R} = m-$

$C_6H_4SO_3Na$; $R' = m-C_6H_4SO_3Na$, $n-Bu$, Cp),^{149b} en el acoplamiento de aldehídos, alquinos y aminas (llamado acoplamiento A^3) para la formación de propargilaminas en sistemas bifásicos (**Esquema 3.1**). Además de en este proceso, los complejos de oro(I) han sido estudiados en profundidad como catalizadores para la hidratación de alquinos, siendo el sustrato preferido el fenilacetileno.^{149c-h}

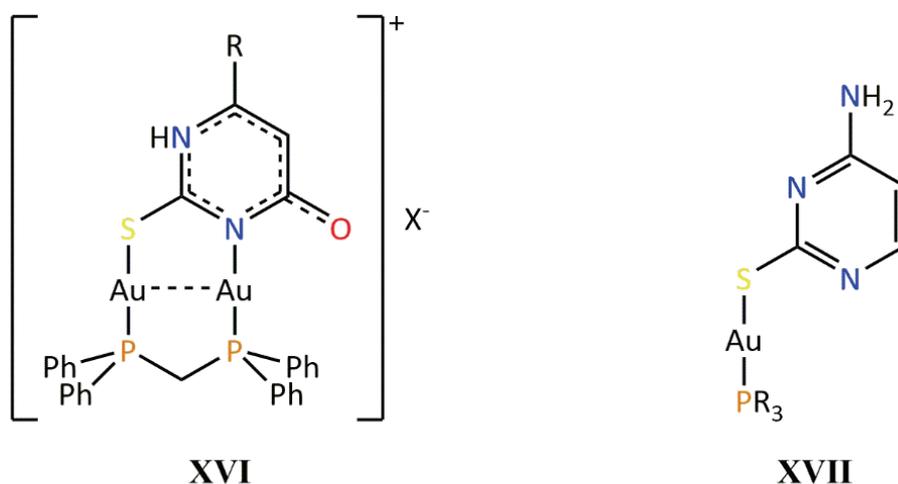
Esquema 3.1. Acoplamiento multicomponente de benzaldehído, piperidina y fenilacetileno, catalizado por $[AuCl(TPPTS)]$ en agua.



Estas mismas funcionalidades luminiscentes y/o catalíticas, generalizables a todo tipo de complejos de oro(I), se pueden encontrar también en aquéllos de oro(I) y nucleobases. En particular, las nucleobases modificadas artificialmente que incorporan grupos tiol en su estructura -nucleobases tioladas-, son muy indicadas para la química de la coordinación del oro(I), por la especial afinidad que presenta este metal por las posiciones S -dadoras de acuerdo con la teoría de ácidos-bases duros-blandos de Pearson (ABDB, o HSAB en inglés).

En este sentido, y a nuestro juicio, dos ejemplos representativos de la química de oro(I) con nucleobases tioladas son la preparación de la familia de compuestos tribocrómicos (mecanocrómicos) luminiscentes de fórmula general $[Au_2(\mu-TU)(\mu-dppm)]X$ ($TU = 2$ -tiouracilo, 6-metil-2-tiouracilo; $X = CF_3CO_2$, NO_3 , ClO_4 , $[Au(CN)_2]$; **XVI**),¹⁵⁴ o el concienzudo trabajo estructural de H. Schmidbaur y colaboradores acerca de los complejos derivados de la coordinación de $[Au(PR_3)]^+$ a la 2-tiocitosina desprotonada (**XVII**).¹⁵⁵ Respecto a los primeros complejos, la segunda desprotonación del ligando tiouracilato y el desprendimiento de ácido trifluoroacético (para el caso en que $X = CF_3CO_2$), por acción de fuerzas mecánicas (molturado, sonicación) o por calentamiento, induce un aumento en la

intensidad de emisión del sólido que los autores justifican en base a un cambio en el patrón de interacciones aurofílicas intermoleculares y, en particular, a su acortamiento (**Figura 3.1**).



R = H (2-tiouracilo), Me (6-metil-2-tiouracilo)

PR₃ = PMe₃, PEt₃, PPh₃, PPh₂py

X = CF₃CO₂, NO₃, ClO₄, [Au(CN)₂]

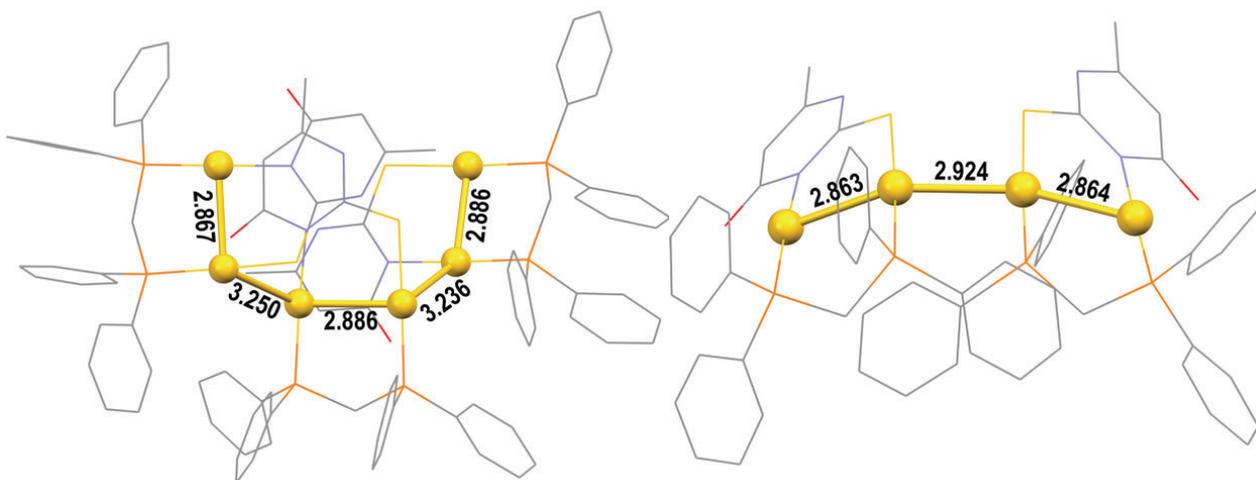


Figura 3.1. A la izquierda: fragmento de la hélice aurofílica discontinua de [Au₂(μ-TU)(μ-dppm)](CF₃CO₂). La unidad asimétrica incluye un cuarto catión independiente que no se muestra (distancia Au^I...Au^I más corta: 4.344 Å). A la derecha: dímeros de [Au₂(μ-TU)(μ-dppm)] (TU = 6-metil-2-tiouracilo). Las distancias Au^I...Au^I se indican en Å. Los aniones trifluoroacetato, las moléculas de disolvente de cristalización y los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Con respecto al segundo trabajo, los autores justifican la ausencia de interacciones aurofílicas en las redes supramoleculares, no por un efecto de impedimento estérico asociado a las voluminosas fosfinas terciarias de cuyos complejos resolvieron la estructura cristalina, sino porque estas interacciones y los enlaces de hidrógeno que se pueden establecer, al ser de similar fortaleza, compiten entre sí resultando más favorables los segundos en la estructura supramolecular de éstos.

Asimismo, aunque no se haya considerado el estudio de la bioactividad de los nuevos complejos de oro(I) enlazado a nucleobases sintetizados como un objetivo para este trabajo, se debe reseñar el empleo de dichos ligandos en la preparación de metalofármacos con excelentes propiedades antitumorales, antimicrobianas y/o antiparasitarias.^{150,156} En este sentido, aunque la actividad citotóxica de éstos y otros complejos de oro(I) es, en su mayor parte, resultado de la inhibición de la selenoenzima tioredoxin reductasa, por la coordinación irreversible del centro de oro(I) al átomo de selenio del sitio enzimático activo, los ligandos auxiliares nucleobase facilitan el acceso del complejo a su diana biológica, previsiblemente, por su capacidad de formar enlaces de hidrógeno.

Así pues, a la vista de esta perspectiva de las posibilidades de los complejos de oro(I) en disolución acuosa, en particular del resultado de su enlace a las nucleobases artificiales tioladas, y recordando los diversos éxitos logrados a través de la simple coordinación de unidades catiónicas $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a la nucleobase natural adenina, se ha propuesto como objetivo general de este capítulo explorar las posibilidades coordinativas del oro(I), en la forma del fragmento catiónico pequeño e hidrosoluble $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, frente a las nucleobases artificiales tioladas 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo (**Figura 3.2**).

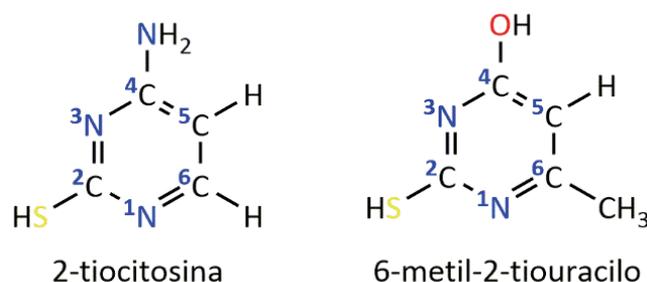


Figura 3.2. Estructura molecular de las nucleobases tioladas artificiales 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo, junto con la numeración canónica de sus posiciones atómicas.

En primer lugar, se presenta la síntesis y caracterización del precursor $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**) para, a continuación, ilustrar su empleo en la desprotonación y coordinación simultánea de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a las dos nucleobases tioladas. Asimismo, se ha ensayado la reacción de la especie inestable $[\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)]$ frente a las mismas, incluyendo una posterior reacción de los productos iónicos obtenidos con $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$.

Como los productos obtenidos son, en su mayoría, fotoluminiscentes, se han estudiado sus propiedades ópticas en fase sólida, complementando dicho estudio con una propuesta teórica a nivel de cálculo TD-DFT para el origen de sus emisiones.

Por último, se ha analizado en profundidad el proceso cinético de redistribución de ligandos que experimenta el derivado $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**19**) en disolución acuosa a través de las diferentes técnicas instrumentales disponibles.

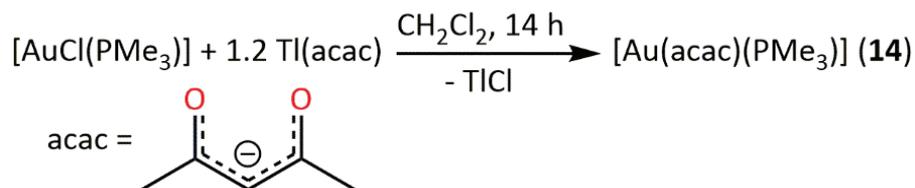
3.2. Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [Au(acac)(PMe₃)] (14), [Au(S-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (15), [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (16), [Au(S-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (17), [Au(S-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (18), [{Au(PMe₃)₂(μ-¹N,S-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (19) y [{Au(PMe₃)₂(μ-N,S-6-metil-2-tiouracilato)](CF₃CO₂) (20).

El trabajo de H. Schmidbaur y colaboradores referido anteriormente en la **Introducción** describe un protocolo de síntesis para la obtención de [Au(S-2-tiocitosinato)(PMe₃)] y análogos con fosfinas diversas, a través de la desprotonación de la nucleobase tiolada 2-tiocitosina y el desplazamiento del anión cloruro de [AuCl(PMe₃)], en forma de precipitado de NaCl, en una misma reacción simultánea;¹⁵⁵ sin embargo, el rendimiento de la reacción es bajo (51 %), ya que implica una etapa de redisolución selectiva del producto en diclorometano. En ese trabajo se proporciona escasa información química y espectroscópica, y nula estructural, del complejo **15**.

Así pues, los complejos neutros [Au(S-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**) y [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (**16**) se han preparado en este trabajo de forma análoga a como se procedió para [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (**5**), sintetizando y aislando primero el complejo intermedio [Au(acac)(PMe₃)] (**14**), que contiene el ligando aniónico desprotonante acetilacetato, y haciéndolo reaccionar después en una siguiente etapa con cada una de las nucleobases tioladas en proporción estequiométrica. De esta forma se evitan los inconvenientes experimentales asociados a la formación de NaCl como subproducto en la síntesis de complejos de oro(I) parcialmente solubles o insolubles en medios orgánicos.

La reacción del precursor [AuCl(PMe₃)] con un leve exceso de Tl(acac) (relación molar 1:1.2) en diclorometano da lugar al intercambio del ligando aniónico cloruro por acetilacetato, favorecido por la precipitación lenta y progresiva de la sal insoluble cloruro de talio(I). Tras retirar dicha sal por filtración sobre un lecho de tierra de diatomeas, el complejo [Au(acac)(PMe₃)] (**14**) se aísla por precipitación en *n*-hexano, asistida por agitación magnética fuerte y continuada. El sólido que así se obtiene, de color marrón, es soluble en disolventes organoclorados, acetona, tetrahidrofurano, metanol y etanol, parcialmente soluble en dietiléter, e insoluble en *n*-hexano.

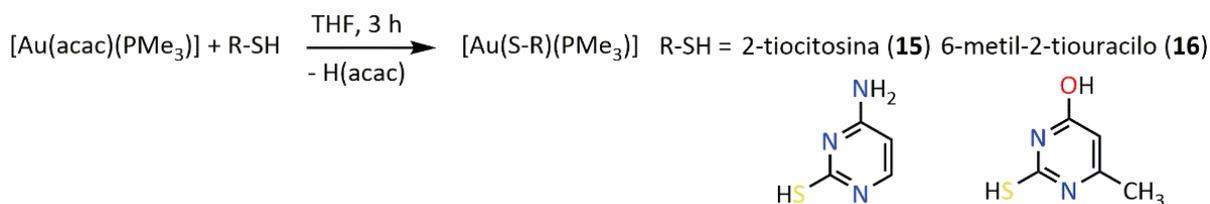
Esquema 3.2. Síntesis de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**).



Este complejo **14** se caracteriza espectroscópicamente por la absorción intensa en el espectro UATR-IR asociada a la tensión de los enlaces C=O de la molécula de acetilacetona (1629 cm^{-1}), además de por las señales claras y bien definidas de sus espectros ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (ver **Apartado E.3.11.** de la **Sección Experimental**).

Una vez aislado y caracterizado $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**), se prepara una disolución de éste en tetrahidrofurano sobre la que añade en proporción estequiométrica una de las nucleobases tioladas 2-tiocitosina ó 6-metil-2-tiouracilo. A medida que la reacción entre ambos se da, el sólido de nucleobase es reemplazado progresivamente por otro diferente, que se corresponde con $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)]$ (**15**) o $[\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilato})(\text{PMe}_3)]$ (**16**) en función de la nucleobase elegida (**Esquema 3.3**). Así, se producen los complejos deseados como finos sólidos amarillos, parcialmente solubles en diclorometano, metanol, etanol y agua, e insolubles en dietiléter, diisopropiléter y *n*-hexano.

Esquema 3.3. Síntesis de $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)]$ (**15**) y $[\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilato})(\text{PMe}_3)]$ (**16**).



La complejidad de los espectros UATR-IR de las nucleobases tioladas 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo, ya en su forma libre, no permite identificar de forma sencilla e inequívoca bandas de relevancia como $\nu(\text{S-H})$ o $\nu(\text{C-S})$. Así, la espectroscopia IR parece no ser de utilidad para la caracterización de los complejos **15-20**, por lo que su comentario se reserva para los apartados correspondientes de la **Sección Experimental**.

Estos compuestos quedan perfectamente caracterizados por sus espectros ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN registrados en disolución de metanol deuterado. En los espectros ^1H RMN se observan las señales propias de los átomos de hidrógeno del ligando nucleobase tiolada, como dos dobletes nítidos en la región aromática (^6CH , 7.71-7.69 ppm; ^5CH , 6.14-6.13 ppm; $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz) para 2-tiocitosina, y como un pseudo-cuadruplete (^5CH , 5.89 ppm) y un pseudo-doblete ($^6\text{C}-\text{CH}_3$, 2.16 ppm) no resueltos para 6-metil-2-tiouracilo; asimismo, la señal doblete de la trimetilfosfina aparece bien definida y en correcta relación de integrales en ambos casos. Estos espectros quedan complementados con la presencia de una única señal en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN: un singlete estilizado a -1.23 ppm para **15**, y una señal ancha centrada en -3.19 ppm para **16**.

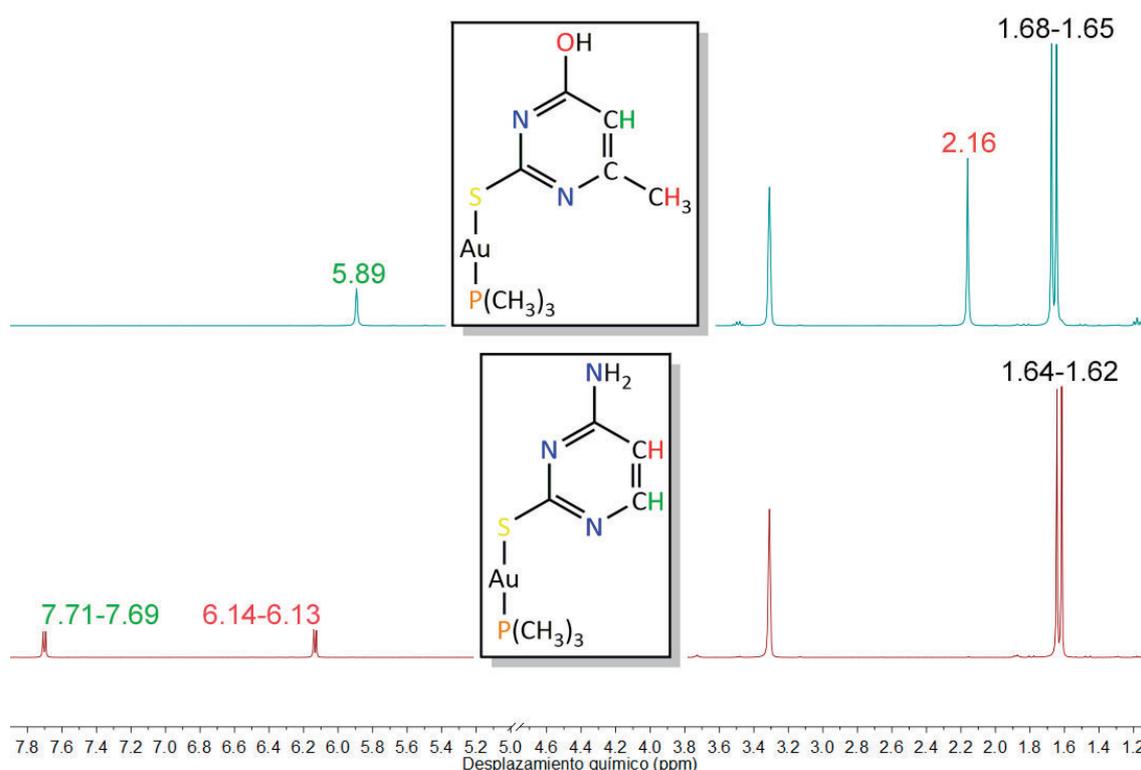


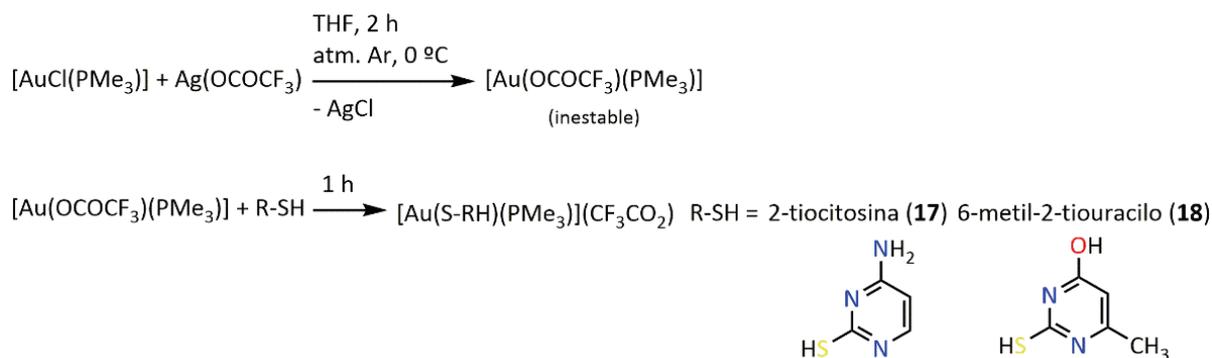
Figura 3.3. Espectros ^1H RMN (400 MHz, metanol deuterado) de los complejos $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)]$ (**15**, abajo) y $[\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)]$ (**16**, arriba).

En sus espectros ESI-MS(+) se identifican picos asociables a fragmentos reconocibles tales como $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (349.1 Da), los iones moleculares protonados $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosina})(\text{PMe}_3)]^+$ (para **15**, 400.0 Da) y $[\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)]^+$ (para **16**, 415.0 Da), o incluso las especies catiónicas dinucleares $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N,S-2-}$

tiocitosinato)] (para **15**, 672.1 Da) o [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}N,S\text{-}6\text{-metil-2-tiouracilato})$] (para **16**, 687.0 Da). Si bien estas especies catiónicas, perfectamente sintetizables de forma controlada en el laboratorio (*vide infra*), no están presentes naturalmente en las muestras, se forman *in situ* bajo las condiciones drásticas de medida de la técnica.

Por otra parte, también se han preparado los mismos complejos como análogos iónicos, en forma de sales de trifluoroacetato, con vistas a incrementar su solubilidad en agua y disolventes *O*-dadores. El procedimiento empleado es idéntico al descrito para **2**, sintetizando primero *in situ* el reactivo de auración $[\text{Au}(\text{OCOFC}_3)(\text{PMe}_3)]$, por reacción de $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ y $\text{Ag}(\text{OCOFC}_3)$ en tetrahidrofurano anhidro, a la temperatura del baño de hielos y bajo atmósfera de gas inerte, y añadiendo después la nucleobase tiolada en proporción estequiométrica a la disolución filtrada del reactivo de oro(I) (**Esquema 3.4**). El compuesto deseado se aísla por adición de dietiléter bajo agitación a la disolución concentrada a presión reducida. Así, se obtienen $[\text{Au}(S\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**17**) y $[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**18**) como sólidos blancos, solubles en agua, metanol, etanol, acetona (**17** y **18**) y disolventes organoclorados (**18**), e insolubles en dietiléter, diisopropiléter y *n*-hexano.

Esquema 3.4. Síntesis de $[\text{Au}(S\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**17**) y $[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**18**).



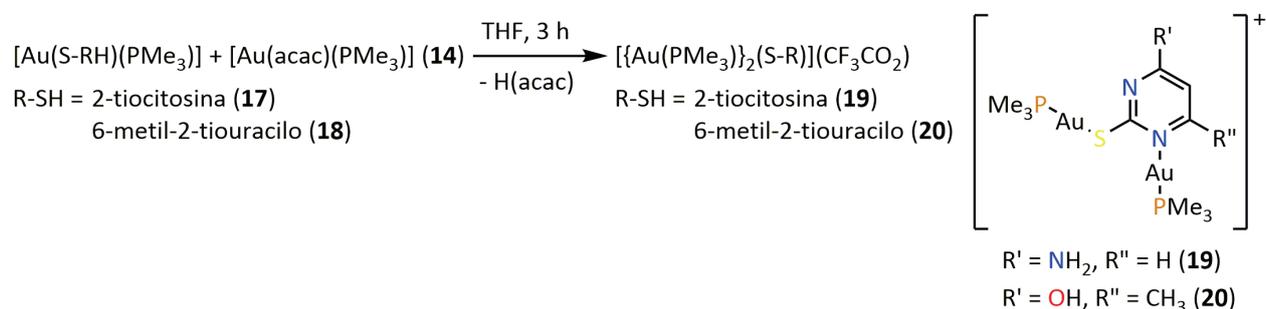
Los espectros ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los complejos iónicos **17** y **18** son similares a los de sus respectivos análogos neutros **15** y **16**, aunque la comparativa entre ambos revela mínimas diferencias que pueden resultar del diferente carácter electrónico de los mismos (ver la **Tabla 3.1**).

Los espectros ESI-MS(+) de los complejos **17** y **18** exhiben los mismos picos que los de **15** y **16**, respectivamente.

La lectura de la conductividad molar del complejo **17** en disolución de metanol, de $80.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, es demostrativa del carácter iónico uni-univalente esperado para esta sustancia; sin embargo, la misma medida para el complejo **18** en disolución de acetona, de $38.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, es mucho menor que la cota inferior para los electrolitos uni-univalentes en ese disolvente. Este último hecho podría sugerir la existencia de un equilibrio en disolución entre $[\text{Au}(\text{S-6-metil-2-tiouracilo})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ y otras especies neutras.

Como los complejos **17** y **18** retienen en su estructura el átomo de hidrógeno ácido de la nucleobase tiolada, son susceptibles de ser funcionalizados a través de reacciones adicionales de desprotonación. Así, la mezcla de cualquiera de ellos dos con una cantidad estequiométrica de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**) en disolución de tetrahidrofurano conduce a la formación y precipitación lenta de los complejos iónicos dinucleares $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**19**) o $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}6\text{-metil-2-tiouracilato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**20**). La solubilidad de estos nuevos complejos es, a grandes rasgos, similar a la de los compuestos **17** y **18**, incluyendo de nuevo como buen disolvente el agua, en el que, en particular, el complejo **19** forma disoluciones muy coloreadas y fotoluminiscentes (*vide infra*).

Esquema 3.5. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**19**) y $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}6\text{-metil-2-tiouracilato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**20**).



Los aspectos generales de los espectros ^1H RMN de **19** y **20** son idénticos a los de **15-18**, excepto por el hecho de que parecen estar en equilibrio con $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ en, al

menos, la disolución de metanol deuterado (ver las señales residuales del catión $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ en los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 9.12 ppm (**19**) o 9.22 ppm (**20**) en los apartados correspondientes de la **Sección Experimental**). Más aún, tan solo una señal relacionada con la trimetilfosfina se registra en ambos espectros ^1H (con una integración relativa fosfina:nucleobase tiolada mayor que en **15-16**) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, evidenciando que tiene lugar un intercambio extremadamente rápido de los grupos $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ entre las diversas posiciones *N*- y *S*-dadoras de los ligandos (**Esquema 3.6**), incluso a temperaturas tan bajas como 200 K.

Esquema 3.6. Propuesta de intercambio rápido de los grupos $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ entre las posiciones *N*-dadoras de los complejos **19** y **20**.

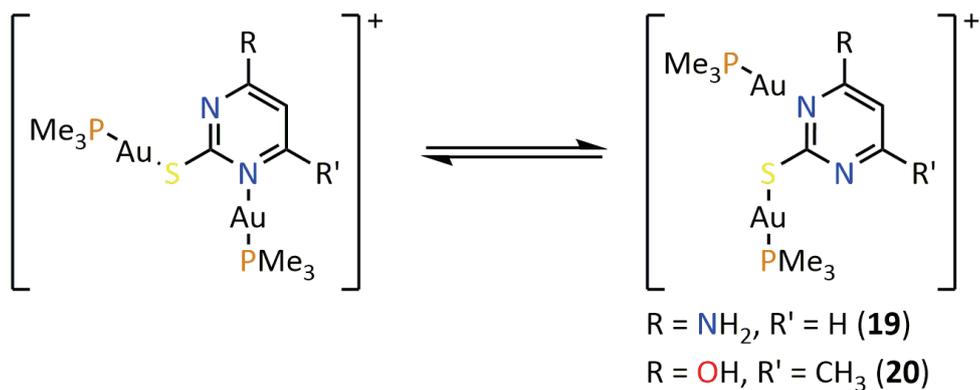


Tabla 3.1. Resumen de los datos analíticos y espectroscópicos recabados de los complejos **15-20**.

	15	17	19
UATR-IR (cm ⁻¹)	3391 (v(N-H)) 3297 (v(N-H)) 3082 (v(N-H))	3316 (v(N-H)) 3114 (v(N-H)) 1627 (v(C=O))	3318 (v(N-H)) 3092 (v(N-H)) 1690 (v(C=O))
¹ H RMN δ/ppm	7.71-7.69 (1H, d, ³ J _{HH} = 6 Hz, ⁶ CH) 6.14-6.13 (1H, d, ³ J _{HH} = 6 Hz, ⁵ CH) 1.64-1.62 (9H, d, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)	7.69-7.67 (1H, d, ³ J _{HH} = 6 Hz, ⁶ CH) 6.33-6.31 (1H, d, ³ J _{HH} = 6 Hz, ⁵ CH) 1.70-1.66 (9H, d, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)	7.77-7.76 (1H, d, ³ J _{HH} = 4 Hz, ⁶ CH) 6.31-6.30 (1H, d, ³ J _{HH} = 4 Hz, ⁵ CH) 1.72-1.69 (18H, m, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)
¹⁹ F RMN δ/ppm	-	-76.90 (s)	-76.89 (s)
³¹ P{ ¹ H} RMN δ/ppm	-1.23 (s)	-2.18 (s)	-8.98 (s)
ESI-MS (+) <i>m/z</i> (Da)	349.1 400.0 672.1	349.1 400.0 672.1	349.1 400.0 672.0
Λ _M (cm ² ·Ω ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-	80.9 (MeOH)	83.2 (MeOH)
	16	18	20
UATR-IR (cm ⁻¹)	2977 (v(O-H)) 2900 (v(O-H)) 2810 (v(O-H)) 1644 (v(C=N))	2800 (v(O-H)) 1704 (v(C=O)) 1665 (v(C=O)) 1640 (v(C=N))	2987 (v(O-H)) 2911 (v(O-H)) 1662 (v(C=O)) 1622 (v(C=O))
¹ H RMN δ/ppm	5.89 (1H, ps, ⁵ CH) 2.16 (3H, ps, CH ₃) 1.68-1.65 (9H, d, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)	6.05 (1H, ps, ⁵ CH) 2.25 (3H, ps, CH ₃) 1.73-1.70 (9H, d, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)	6.12 (1H, ps, ⁵ CH) 2.26 (3H, ps, CH ₃) 1.73-1.70 (18H, m, ² J _{PH} = 12 Hz, P(CH ₃) ₃)
¹⁹ F RMN δ/ppm	-	-77.04 (s)	-76.91 (s)
³¹ P{ ¹ H} RMN δ/ppm	-3.19 (s)	-5.12 (s)	-9.51 (s)
ESI-MS (+) <i>m/z</i> (Da)	349.1 415.0 687.0	349.1 415.0 687.0	349.1 415.0 687.0
Λ _M (cm ² ·Ω ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-	38.2 (acetona)	60.2 (acetona)

3.3. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de [Au(S-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (15), [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (16), [Au(S-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (17), [Au(S-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (18) y [{Au(PMe₃)₂(μ⁻¹N,S-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (19).

Se han logrado caracterizar estructuralmente por difracción de rayos-X de monocristal los dos derivados neutros de oro(I) preparados por coordinación del fragmento catiónico [Au(PMe₃)⁺] a los aniones obtenidos por desprotonación de las nucleobases tioladas 2-tiocitosina (15) y 6-metil-2-tiouracilo (16), así como los respectivos derivados iónicos [Au(S-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (17), [Au(S-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (18) y la especie dinuclear [{Au(PMe₃)₂(μ⁻¹N,S-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (19). Los detalles de la toma de datos y refinamiento de las estructuras cristalinas, así como las principales distancias y ángulos de enlace e interacción, se pueden encontrar en los apartados correspondientes de la **Sección Experimental**.

El complejo 15 se ha logrado cristalizar por difusión de *n*-hexano en una disolución de etanol 95% a temperatura ambiente, haciéndolo en estas condiciones en el grupo espacial *P* bca del sistema cristalino ortorrómbico (*Z* = 8). De entre todas las posiciones dadoras del ligando 2-tiocitosinato, la que se revela como preferida para la coordinación al centro de oro(I) es la funcionalidad tiolato, de acuerdo con el mayor carácter blando de Pearson del azufre frente a los átomos de nitrógeno pirimidínicos. Así, el fragmento catiónico de oro(I) [Au(PMe₃)⁺] (distancia de enlace Au-P de 2.2564(7) Å) se encuentra enlazado al átomo de azufre del ligando 2-tiocitosinato, a una distancia de enlace Au-S de 2.3222(7) Å y en una disposición muy próxima a la linealidad, exhibiendo un ángulo de enlace S-Au-P de 177.14(3)°. La unidad asimétrica de repetición, que coincide con la unidad molecular de 15, se muestra en la **Figura 3.4**, donde también se puede apreciar la posición relativa *syn* del grupo ⁴C-amino con respecto al centro de oro(I), aunque, en este caso, la distancia N-H...Au^I es demasiado larga (4.518 Å) como para indicar la existencia de un contacto estabilizante entre ambos átomos.

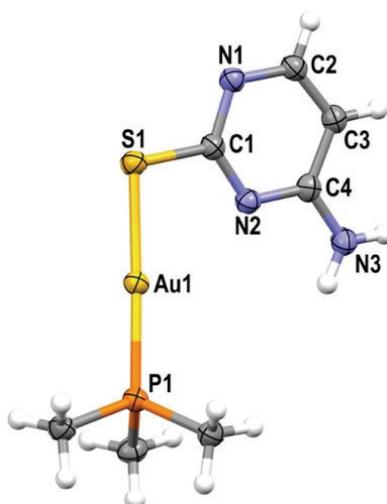


Figura 3.4. Unidad asimétrica de repetición de **15** (elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Ya existía evidencia estructural previa sobre diversos complejos de estequiometría $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{py}, \text{PPh}_2\text{NHpy}$), e incluso sobre el complejo dinuclear $[\{\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})\}_2(\mu\text{-dppm})]$, motivada por la rica e inusual química que exhiben los ligandos polidentados tiol que contienen además nitrógeno.^{155,156a} En todos estos casos reportados, el entorno de coordinación del metal es análogo al observado en **15**, mostrando además distancias de enlace Au-S similares aunque notablemente más cortas (distancias Au-S en el rango 2.291(3)-2.307(2) Å para $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$; 2.303(1)-2.308(1) Å para $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$; 2.3068(8), 2.3083(8) Å para $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{py}$; 2.3130(8) Å para $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{NHpy}$; 2.3052(9), 2.309(1) Å para $\text{PR}_3 = \mu\text{-dppm}$). Sin embargo, el hecho más significativo es que, aparte de que el derivado $[\{\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})\}_2(\mu\text{-dppm})]$ exhiba una interacción aurofílica intramolecular larga de 3.3317(2) Å, las redes supramoleculares de todos ellos están ensambladas únicamente por enlaces de hidrógeno, formando estructuras de complejidad considerable. Los autores justifican la llamativa ausencia de interacciones aurofílicas en las redes no tanto porque los voluminosos ligandos fosfina terciaria dificulten la aproximación de los metales, sino porque estas interacciones y los enlaces de hidrógeno, al ser de similar fortaleza, compiten entre sí, resultando más favorables en esta serie estructural los segundos.

Aquellas observaciones resultan válidas también para la descripción de la expansión supramolecular de $[\text{Au}(\text{S-2-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)]$ (**15**). Aquí, a pesar de que el impedimento

estérico de la fosfina auxiliar es menor que en los ejemplos anteriores, tampoco se establecen interacciones aurofílicas, y la estructura cristalina crece únicamente por la combinación de enlaces de hidrógeno ${}^4\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$ y contactos ${}^5\text{C-H}\cdots\text{S}$. La asociación por enlaces de hidrógeno da lugar a una cadena que discurre paralela al eje cristalográfico *b* (**Figura 3.5**), que interactúa con las demás en los dos restantes ejes por otras interacciones secundarias, como los contactos ${}^4\text{CN-H}\cdots\text{S}$, ${}^6\text{C-H}\cdots{}^3\text{N}$, ${}^5\text{C-H}\cdots\text{S}$ y $\text{PC-H}\cdots\text{N}$.

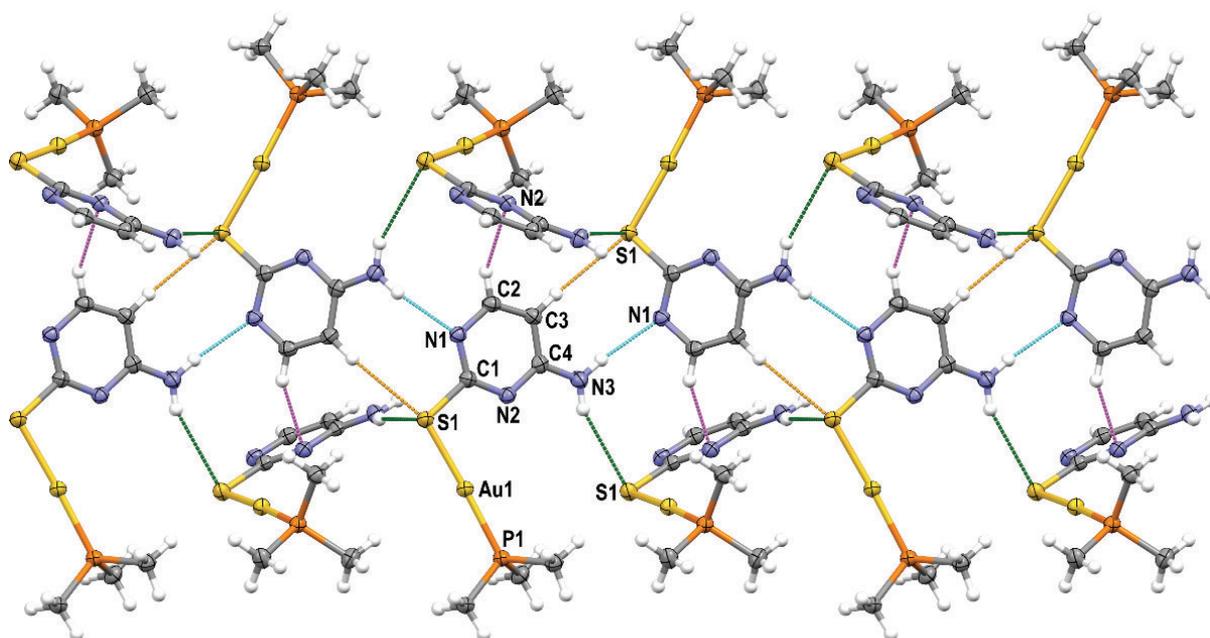


Figura 3.5. Parte de la estructura cristalina de **15**, formada a través de enlaces de hidrógeno ${}^4\text{CN-H}\cdots{}^1\text{N}$ (línea discontinua azul), ${}^4\text{CN-H}\cdots\text{S}$ (línea discontinua verde), ${}^5\text{C-H}\cdots\text{S}$ (línea discontinua naranja) y ${}^6\text{C-H}\cdots{}^3\text{N}$ (línea discontinua violeta, elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Tabla 3.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **15**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\theta(\text{D-H}\cdots\text{A})$
N3-H3A...S1 ^{#1}	0.88	2.820	3.651	158.05
N3-H3B...N1 ^{#2}	0.88	2.142	2.959	154.14
C3-H3...S1 ^{#2}	0.95	2.823	3.771	175.73
C2-H2...N2 ^{#3}	0.95	2.596	3.404	143.09

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x + 3/2, y - 1/2, z;$

#2: $-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2;$

#3: $x - 1/2, y, -z + 3/2.$

Asimismo, el complejo análogo con la nucleobase 6-metil-2-tiouracilo (**16**), que cristaliza por difusión de *n*-hexano en una disolución de diclorometano a temperatura ambiente, muestra un entorno de coordinación asimilable al de **15**. En este caso, sin embargo, el complejo **16** cristaliza en el grupo espacial $C 2/m$ del sistema cristalino monoclinico ($Z = 6$) junto con una molécula de diclorometano, con la que no interactúa. Asimismo, la alta simetría de la molécula (que pertenece al grupo puntual de simetría C_s) y los operadores propios del grupo espacial hacen que la unidad asimétrica de repetición de **16**·CH₂Cl₂ quede definida tan solo por una mitad de cada molécula, generándose la totalidad de ellas por reflexión en el plano.

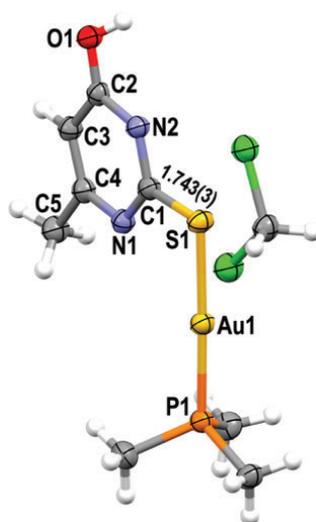


Figura 3.6. Unidad molecular de **16**·CH₂Cl₂ (duplicada a partir de la unidad asimétrica, elipsoides al 50% de probabilidad). Se indica la distancia de enlace ²C-S (etiquetas de rayos-X C1-S1). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; Cl, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

La distancia de enlace Au-S de 2.3284(8) Å es idéntica a las determinadas en los diauraciclos [Au₂(μ-³N,S-2-tiouracilato)(μ-dppm)](CF₃CO₂) (2.319(2) Å), [Au₂(μ-³N,S-6-metil-2-tiouracilato)(μ-dppm)](CF₃CO₂) (2.321(3)-2.337(3) Å), y [Au₂(μ-³N,S-2-tiouracilato)(μ-dppm)] (2.3196(18), 2.3259(19) Å), siendo estos además los primeros ejemplos reportados de complejos de oro(I) que exhiben el fenómeno del mecanocromismo luminiscente.¹⁵⁴ El entorno de coordinación del átomo de oro(I) se completa con una molécula

de trimetilfosfina (distancia de enlace Au-P de 2.2515(8) Å) dispuesta de forma cuasi-lineal con respecto al ligando 6-metil-2-tiouracilato (ángulo de enlace S-Au-P de 177.77(3)°).

La totalidad de la red cristalina se forma, finalmente, por la repetición del motivo formado por la asociación de pares de moléculas de **16** a través de dos enlaces de hidrógeno ${}^4\text{CO-H}\cdots{}^3\text{N}$, de acuerdo con las operaciones de simetría del grupo espacial (**Figura 3.7**).

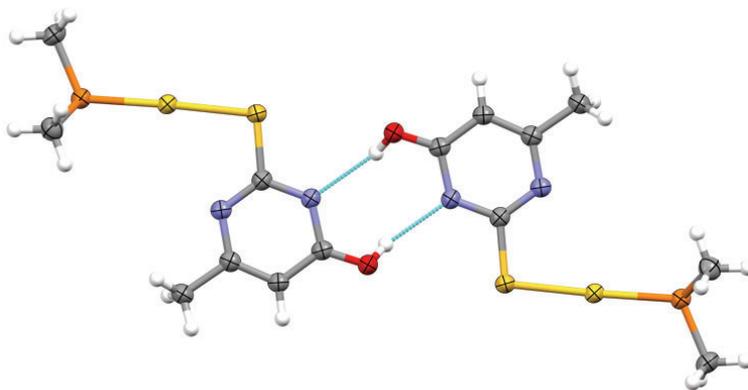


Figura 3.7. Pares de moléculas de **16**·CH₂Cl₂, mostrando los enlaces de hidrógeno ${}^4\text{CO-H}\cdots{}^3\text{N}$ (línea discontinua azul, elipsoides al 50% de probabilidad). Las moléculas de CH₂Cl₂ se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **16**·CH₂Cl₂.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)
O1-H1...N2 ^{#1}	0.84	2.122	2.759	132.32
C7-H7C...O1 ^{#2}	0.98	2.586	3.350	134.91
C6-H6C...O1 ^{#2}	0.98	2.842	3.426	119.04
C6-H6B...O1 ^{#3}	0.98	2.660	3.426	135.28

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x + 2, -y + 1, -z + 1$;

#2: $x - 1/2, y - 1/2, z$;

#3: $x - 1/2, y + 1/2, z$.

La estructura de difracción de rayos-X resuelta a partir del monocristal de [Au(S-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**), crecido por difusión de *n*-hexano en acetona, evidencia la coordinación del fragmento [Au(PMe₃)]⁺ al átomo de azufre del grupo tiol de la molécula de 2-tiocitosina, así como el carácter iónico uni-univalente del derivado **17**, por la presencia de

un número igual de aniones trifluoroacetato y de complejos metálicos catiónicos en su celdilla unidad ($Z = 8$). Las distancias de enlace Au-S (2.350(17), 2.321(17) Å) y Au-P (2.250(17), 2.248(17) Å) son comparables a las de [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**).

La expansión supramolecular de la estructura del complejo **17**, que se recoge en la vista de la **Figura 3.8**, es, de nuevo, intrincada. En este caso, sin embargo, y a diferencia de lo descrito para el compuesto **15**, la red no se construye a través de la combinación de diversos tipos de enlace de hidrógeno entre las moléculas de 2-tiocitosina, sino por enlaces entre éstas y los aniones trifluoroacetato. Así, dichos aniones actúan como aceptores de dos enlaces de hidrógeno ⁴CN-H...O y de uno ¹N-H...O, siendo este último posible al haberse transferido el átomo de hidrógeno ácido, originariamente unido al átomo de azufre, a esa posición vacante.

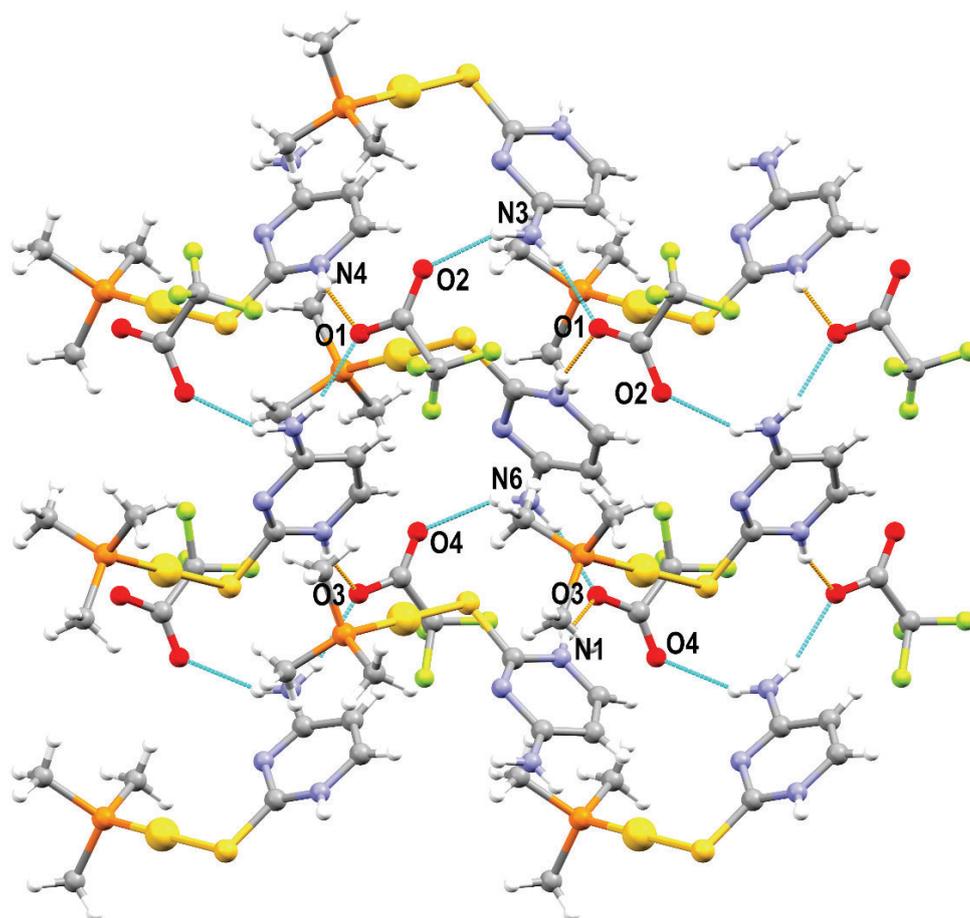


Figura 3.8. Expansión supramolecular de [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**) por enlaces de hidrógeno ⁴CN-H...O (línea discontinua azul) y ¹N-H...O (línea discontinua naranja). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Tabla 3.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno seleccionados para **17**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ (D-H...A)
N6-H6A...O4	0.88	2.204	2.974	145.77
N3-H3A...O1	0.88	1.869	2.718	161.78
N1-H1...O3	0.88	1.832	2.697	163.15
N4-H4...O1 ^{#1}	0.88	1.950	2.760	152.38
N6-H6B...O3 ^{#2}	0.88	2.015	2.855	159.47
N3-H3B...O2 ^{#3}	0.88	2.062	2.831	145.52

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $x, -y + 1, z - 1/2$;

#2: $x, -y + 2, z - 1/2$;

#3: $x, -y + 1, z + 1/2$.

El monocristal correspondiente de [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**18**) se obtuvo por difusión de *n*-hexano en una disolución de diclorometano a temperatura ambiente. De esta forma, el compuesto cristaliza en el grupo monoclinico *P* 2₁/*c* (*Z* = 4), exhibiendo el fragmento catiónico [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)]⁺ una geometría molecular muy similar a la descrita para **16**. Así, la unidad [Au(PMe₃)]⁺ (distancia de enlace Au-P de 2.252(2) Å) se coordina, nuevamente, al átomo de azufre del ligando 6-metil-2-tiouracilo, a una distancia de enlace Au-S de 2.309(2) Å, y con un ángulo de enlace S-Au-P de 172.66(8)°. Existen, sin embargo, diferencias sutiles en las distancias de los enlaces que conforman el ciclo hexa-atómico de 6-metil-2-tiouracilo y, en particular, en la distancia ²C-S, que resulta ser algo más corta en **18** que en **16**·CH₂Cl₂ (compárese 1.743(3) Å en **16**·CH₂Cl₂ con 1.729(8) Å en **18**). Esto parece proceder del aumento de orden del enlace carbono-azufre, como consecuencia de la isomería tiol-tiona inducida por la coordinación sin desprotonación de [Au(PMe₃)]⁺ a la nucleobase tiolada.

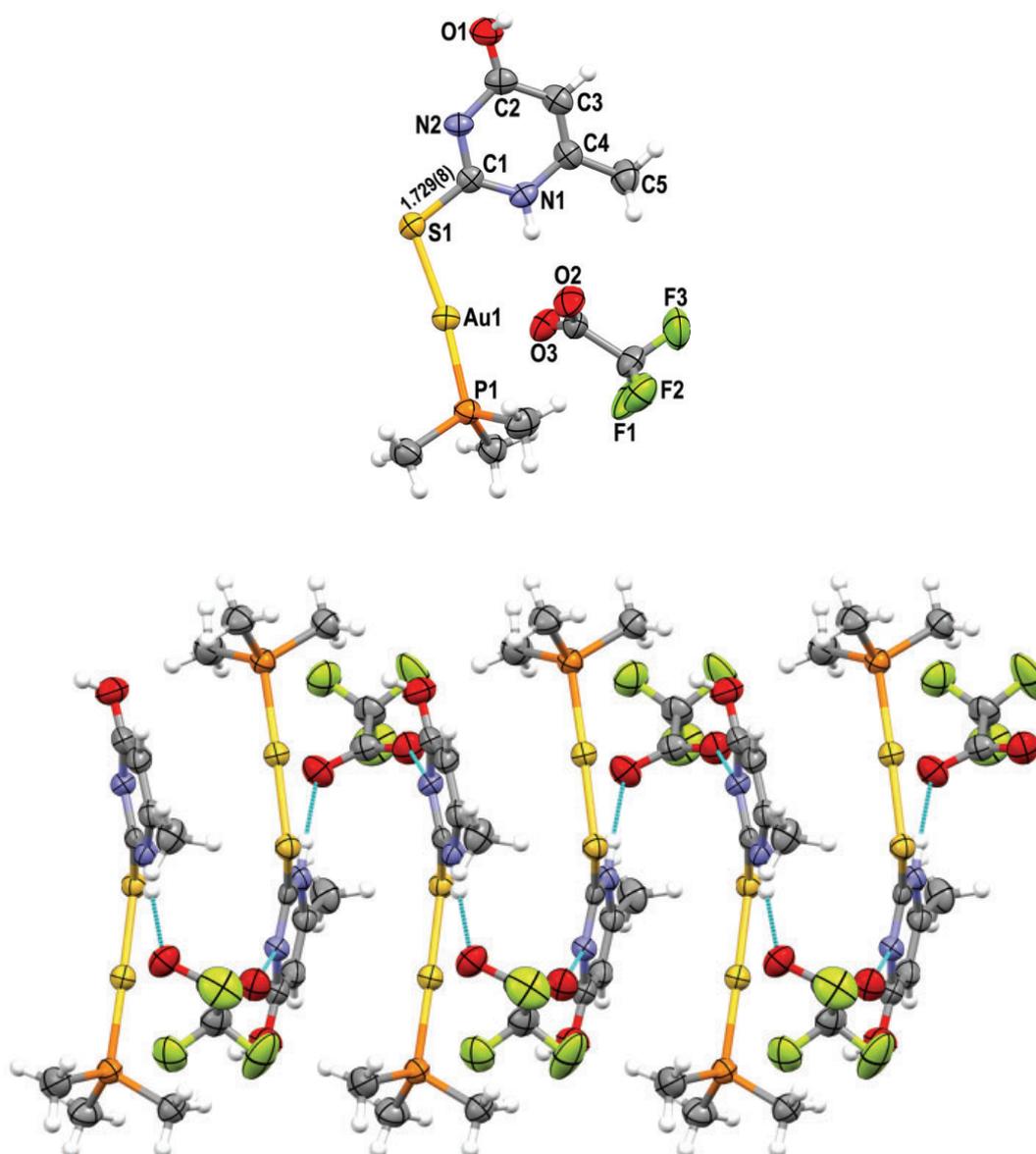


Figura 3.9. Arriba: unidad asimétrica de repetición de **18**. Se indica la distancia de enlace ${}^2\text{C-S}$ (etiquetas de rayos-X C1-S1). Abajo: parte del polímero monodimensional formado por enlaces de hidrógeno ${}^1\text{N-H}\cdots\text{O}$ (o ${}^3\text{N-H}\cdots\text{O}$) reforzados por atracción iónica (línea discontinua azul), extendido a lo largo del eje cristalográfico b y visto desde el eje c (elipsoides al 50% de probabilidad). Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; F, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Tabla 3.5. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de hidrógeno seleccionados para **18**.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	θ (D-H \cdots A)
N1-H1A \cdots O2	0.88	1.885	2.742	164.19

Por último, se ha determinado la estructura cristalina del complejo dinuclear $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (**19** $\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$), cuyo monocristal se ha obtenido por difusión de dietiléter en una disolución de acetona a temperatura ambiente. Este complejo cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P 2_1/c$ ($Z = 8$), integrando la unidad asimétrica dos unidades fórmula. La parte catiónica de la fórmula presenta dos fragmentos $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ distintos, coordinados a las posiciones ^2CS (como en **15** y **17**; distancias de enlace Au-S de 2.331(3), 2.325(3) Å) y ^1N (distancia de enlace Au-N de 2.091(10) Å) de la 2-tiocitosina desprotonada. Las distancias de enlace Au-P están claramente afectadas por la naturaleza del segundo átomo dador enlazado al oro(I), acortándose desde 2.251(3) y 2.254(3) Å, cuando P es *trans* a S, hasta 2.235(4) y 2.238(3) Å, cuando P es *trans* a N (pirimidínico).

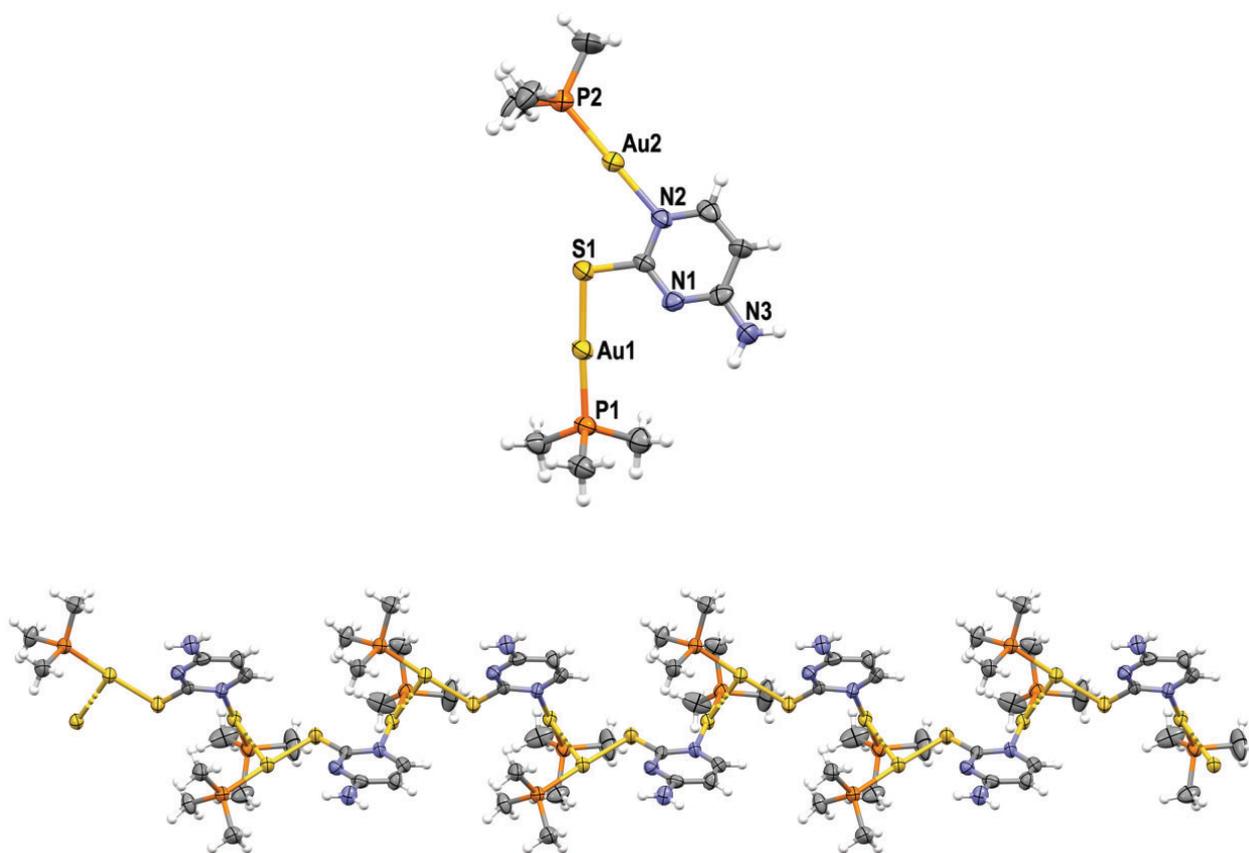


Figura 3.10. Arriba: estructura molecular de la parte catiónica de **19** $\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$. Abajo: parte del polímero aurofílico monodimensional extendido a lo largo del eje cristalográfico c y visto desde el eje a (elipsoides al 50% de probabilidad). Los aniones trifluoroacetato y las moléculas de agua se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; N, azul; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Se debe destacar que, a diferencia de las estructuras de **15**, **17** y las otras reportadas,^{155,156a} aquí sí que se encuentran interacciones aurofílicas intermoleculares, siendo además el motivo estructural clave para el crecimiento supramolecular de **19**·0.25H₂O en la forma de un polímero monodimensional a lo largo del eje cristalográfico *c* (**Figura 3.10**, abajo). Así, cada centro de oro(I) enlazado a ²CS interactúa con el respectivo unido a ¹N del catión más cercano relacionado por simetría, a distancias Au^I...Au^I repetitivas de 3.0371(7) ó 3.1317(7) Å, una por cada una de las dos cadenas aurofílicas que crecen a partir de los dos cationes diferentes presentes en la unidad asimétrica. Aun así, no deja de ser sorprendente que, a pesar de que los dos fragmentos [Au(PMe₃)]⁺ están próximos en el espacio (se coordinan a posiciones β de un mismo ligando), eviten establecer una interacción Au^I...Au^I intramolecular.

Los aniones trifluoroacetato juegan un papel estructural importante, aparte del de equilibrar la carga eléctrica positiva total de la cadena aurofílica. Cada uno de ellos acepta simultáneamente dos enlaces de hidrógeno ⁴CN-H...O, con la particularidad de que tan solo dos pares catión-anión están involucrados en cada motivo repetitivo. Esto da lugar a un aducto cuadrado que une dos cadenas a lo largo de toda su longitud, expandiendo la estructura cristalina en un motivo estructural bidimensional complejo.

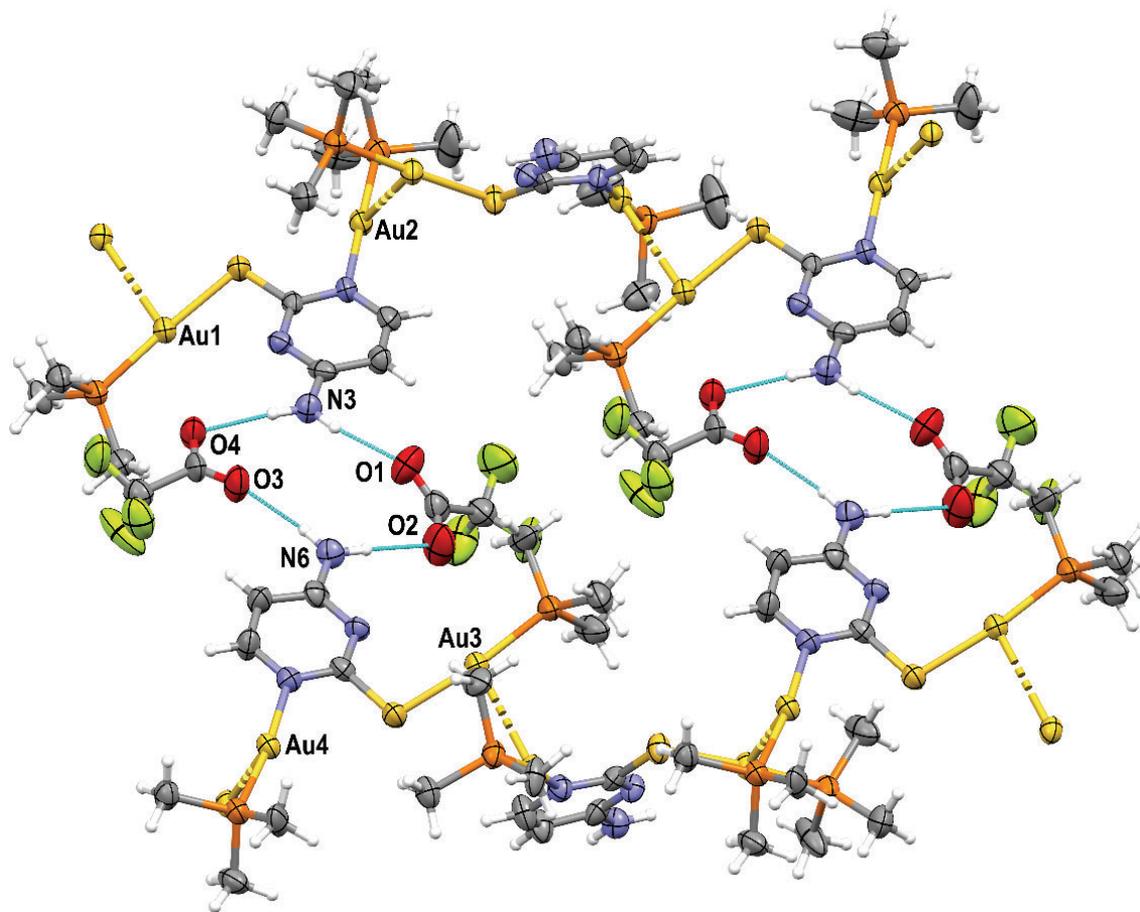


Figura 3.11. Expansión bidimensional de la estructura de $19 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ a través de interacciones aurofílicas (línea discontinua amarilla) y enlaces de hidrógeno $^4\text{CN-H}\cdots\text{O}$ (línea discontinua azul). Las moléculas de agua se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; H, blanco; Au, amarillo; F, verde; N, azul; O, rojo; P, naranja; S, amarillo oscuro.

Tabla 3.6. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de hidrógeno seleccionados para $19 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\theta(\text{D-H}\cdots\text{A})$
N3-H3A \cdots O4 ^{#1}	0.88	2.028	2.904	173.26
N3-H3B \cdots O1 ^{#2}	0.88	1.973	2.814	159.51
N6-H6D \cdots O2 ^{#3}	0.88	2.067	2.922	163.51
N6-H6E \cdots O3 ^{#4}	0.88	1.987	2.856	168.98
O5-H5E \cdots O2 ^{#5}	0.87	1.867	2.689	157.09

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $-x, -y, -z + 2$;

#2: $-x, y - 1/2, -z + 3/2$;

#3: $x + 1, y, z$;

#4: $x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$;

#5: $x, -y + 1/2, z - 1/2$.

3.4. Estudio de las propiedades ópticas en fase sólida de los derivados 15-20.

En este apartado se van a describir las propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia de los complejos **15-20** en el estado sólido. En primer lugar, se han determinado sus espectros de absorción a partir de la medida de la reflectancia difusa en mezcla de KBr anhidro. Estos espectros DRUV-Vis se recogen en la **Figura 3.12** agrupados en función del ligando nucleobase tiolada que contienen (2-tiocitosina o 6-metil-2-tiouracilo), cuyo espectro también se muestra en la superposición.

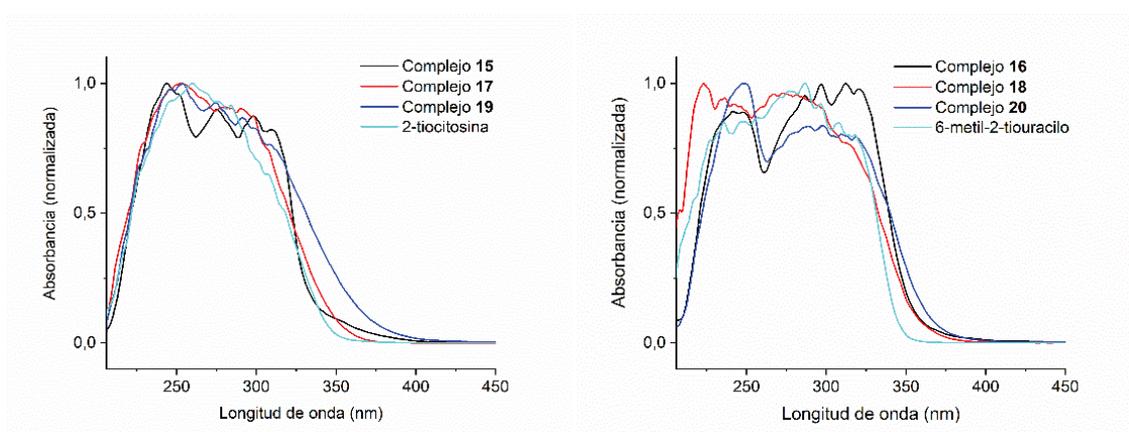


Figura 3.12. Espectros DRUV-Vis de **15-20**, 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo, medidos en mezcla de KBr anhidro.

En las dos gráficas se puede comprobar que el perfil de absorción de los derivados metalados solapa íntegramente con el del ligando en la región espectral de más alta energía, y en cierta medida simula sus máximos, con lo que se puede asumir un origen intraligando (1IL) similar para dichas absorciones. Se debe resaltar, no obstante, el desplazamiento hacia el rojo del límite de banda de todos ellos y, en particular, de los derivados dimetálicos **19** y **20**. Esa nueva absorción a bajas energías se podría relacionar con la presencia de oro(I) en los compuestos, en unos casos manteniendo interacción y, en otros, coordinado a los diferentes heteroátomos.

A pesar de las indiscutibles similitudes estructurales de unos con otros, la respuesta fotoemisiva dentro de las dos series de compuestos es muy variada. Por ejemplo, el complejo $[Au(S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilato})(PMe_3)]$ (**16**) no es en absoluto fotoemisivo, ni siquiera a la

temperatura del nitrógeno líquido (77 K), mientras que el derivado [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**18**) emite luz intensa de color azul a temperatura ambiente. Toda esta variedad se resume en los espectros de fotoluminiscencia de la **Figura 3.13**.

El primer compuesto de la serie, [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**), y su dinuclear correspondiente, [{Au(PMe₃)₂(μ-¹N,*S*-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (**19**), emiten luz amarilla cuando son irradiados con luz UV de 365 nm a temperatura ambiente, pero no así el mononuclear iónico [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**). En ellos, la emisión amarilla se corresponde con una banda no estructurada con su máximo a 515 nm (**15**, λ_{ex} = 370 nm, φ = 7.3 %) o 531 nm (**19**, λ_{ex} = 406 nm, φ = 17.9 %), y un tiempo de vida asociado largo de 512 ns (**15**) o 550 ns (**19**), que sugiere un proceso de desactivación fosforescente de los estados excitados. Cuando la temperatura se reduce a 77 K, se observa un perfil vibrónico mínimo sin desplazamiento de energía en la emisión del complejo **15** (espaciado entre picos consecutivos resueltos de 1425, 1334 y 569 cm⁻¹), que parece mostrar la participación del ligando 2-tiocitosina en el fenómeno fotoemisivo, ya que los espaciados son consistentes con las energías de vibración de tensión de los enlaces C=C o C=N que conforman el ciclo del ligando. El complejo **19**, por su parte, desplaza su emisión amarilla hacia mayores energías, a exactamente 494 nm (λ_{ex} = 362 nm). Además, el complejo **17** a esa temperatura es fotoluminiscente, mostrando una emisión ancha y asimétrica que se maximiza a 458 nm (λ_{ex} = 357 nm) y que se extiende hasta los 800 nm.

Ya se ha adelantado que el derivado [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (**16**) no es fotoluminiscente ni siquiera a baja temperatura. Su análogo iónico, el compuesto **18**, emite luz azul de 470 nm (λ_{ex} = 372 nm) a temperatura ambiente, y luz verde de 501 nm (λ_{ex} = 362 nm) a 77 K. Por último, el compuesto **20** emite a 491 nm (λ_{ex} = 387 nm) con independencia de la disminución en la temperatura, que tan solo induce un ligero estrechamiento en el perfil de la banda de emisión. Los tiempos de vida y rendimientos cuánticos asociados a estas emisiones se recogen en la **Tabla 3.7**: para aquéllos dos en que se observa fotoluminiscencia a temperatura ambiente, ésta parece ser fosforescencia, ya que los tiempos de vida de emisión asociados son largos (> 500 ns).

Las propiedades fotoemisivas de los tiolatos de oro(I) estabilizados con ligandos fosfina son bien conocidas, ya desde los primeros trabajos publicados en 1995 por los grupos de Fackler, Jr.,¹⁵⁷ Bruce,¹⁵⁸ o Zink.¹⁵⁹ En general, se atribuyen a transferencias de carga prohibidas (identificadas así por los desplazamientos de Stokes amplios y los tiempos de vida largos) desde el átomo de azufre del ligando S-dador al centro de oro(I), excluyéndose así la, hasta aquel entonces supuesta, necesidad de que tuvieran que existir interacciones $Au^I \cdots Au^I$ para observarse fotoluminiscencia. Es razonable, por tanto, suponer un origen análogo, basado en una transición ³LMCT desde los ligandos 2-tiocitosina o 6-metil-2-tiouracilo hacia el centro de oro(I), para la fotoluminiscencia de estos nuevos derivados.

Tabla 3.7. Resumen de las propiedades fotofísicas de los complejos **15-20**.

	Absorción	Fotoluminiscencia				ϕ (%)
	DRUV-Vis (nm)	λ_{em} (nm)		τ (ns)		
		$(\lambda_{ex} \text{ (nm)})^a$		$(\lambda_{ex} \text{ (nm)})^a$		
		RT	77 K	RT	77 K	
Compuesto 15	244.0					
	275.0	515	521	512	-	7.3
	298.0	(370)	(366)	(370)	-	
	309.0					
Compuesto 16	245.0					
	296.5	-	-	-	-	-
	312.0					
Compuesto 17	253.0		458		722	
	281.0	-	(357)	-	(370)	-
	290.5					
Compuesto 18	223.0	470	501	622	-	18.3
	272.5	(372)	(362)	(370)		
Compuesto 19	254.0	531	494	550	-	17.9
	274.5	(406)	(362)	(390)		
	291.0					
Compuesto 20	248.0	491	491	1030	-	14.4
	298.0	(387)	(373)	(390)		

^a Longitud de onda del nanoLED empleado.

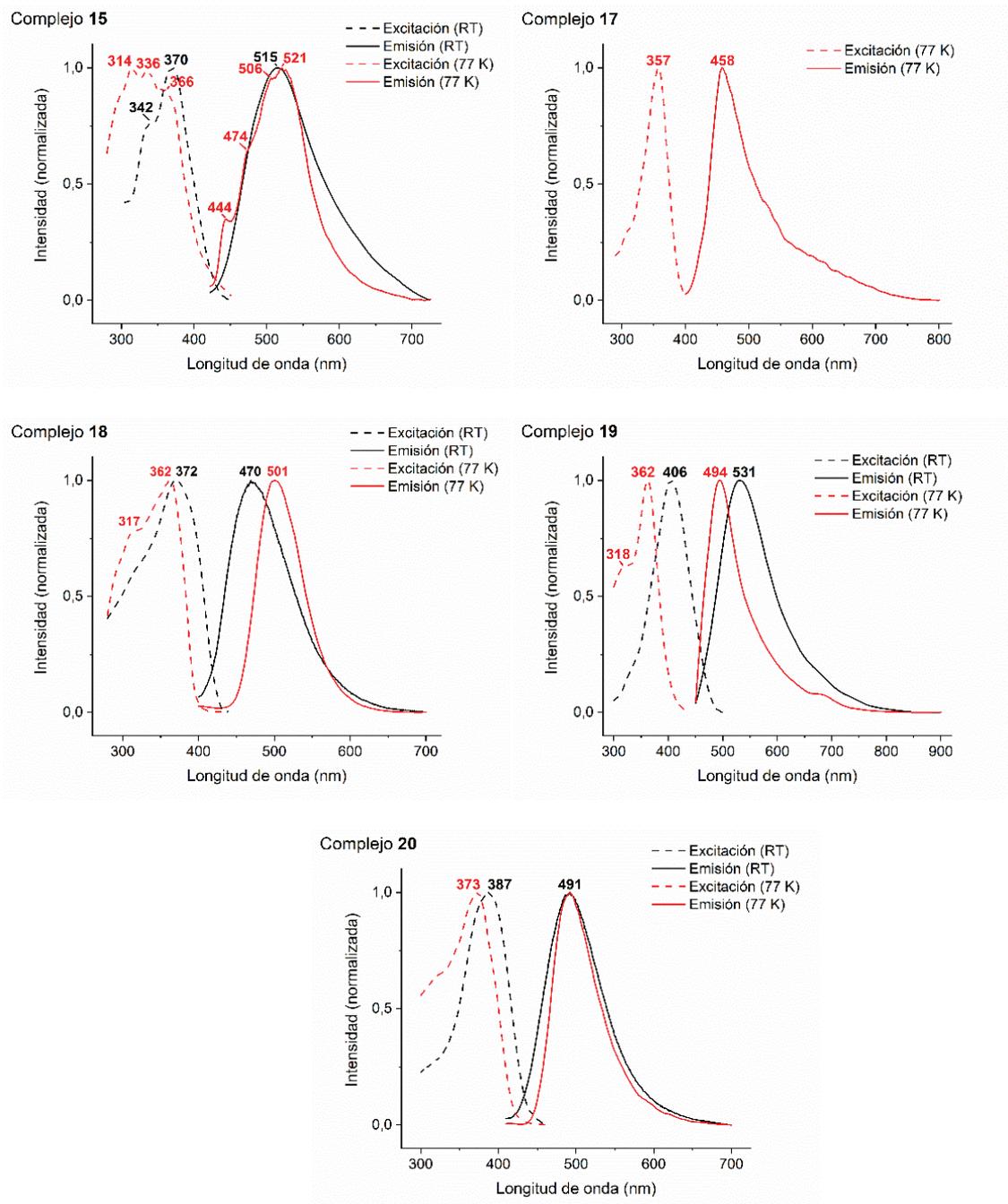


Figura 3.13. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua) y emisión (línea continua) de los complejos 15 y 17-20, a temperatura ambiente (negro) y 77 K (rojo).

3.5. Estudio computacional de las propiedades ópticas en estado sólido de [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**) y [{Au(PMe₃)₂(μ-¹*N,S*-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (**19**).

A continuación, se explica y desarrolla el estudio computacional realizado de las propiedades de absorción y fotoluminiscencia en estado sólido de los complejos [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**) y [{Au(PMe₃)₂(μ-¹*N,S*-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (**19**), a partir de modelos computacionales representativos.

Habida cuenta que la totalidad de la estructura cristalina de **15** se forma por la repetición de la molécula discreta [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] de acuerdo a las operaciones de simetría propias del grupo espacial *P bca*, y que en ningún caso éstas conducen a la formación de contactos supramoleculares Au^I...Au^I, se ha reducido la estructura del modelo computacional a la consideración de una única molécula [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)]. Así, se ha extraído dicha molécula de la estructura de rayos-X de **15** y se ha optimizado sin restricciones geométricas al nivel de teoría DFT-D3/PBE, obteniéndose la estructura titulada como modelo **15a** que se muestra en la **Figura 3.14**. La optimización retiene la geometría inicial en muy buen grado (compárense las distancias y ángulos de enlace teóricos Au-S: 2.33 Å, Au-P: 2.29 Å y S-Au-P: 177.2°, con los determinados por difracción de rayos-X Au-S: 2.3222(7) Å, Au-P: 2.2564(7) Å, S-Au-P, 177.14(3)), incluyendo la disposición relativa *syn* del grupo ⁴C-NH₂ con respecto al centro de oro(I), por lo que se considera un modelo adecuado para la simulación de sus propiedades ópticas.

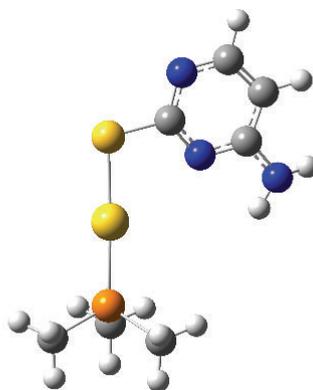


Figura 3.14. Modelo teórico **15a**.

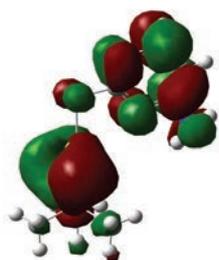
A partir de él, se ha analizado la distribución espacial de la densidad electrónica de una serie de orbitales moleculares (**Figura 3.15**), seleccionados por su relevancia para la

descripción de las propiedades ópticas (*vide infra*). Asimismo, se ha calculado la contribución de los constituyentes moleculares de **15a**, a saber, el centro de oro(I) y los ligandos 2-tiocitosinato y trimetilfosfina, a cada uno de esos orbitales, a partir del análisis de poblaciones que se recoge en la **Tabla 3.7**.

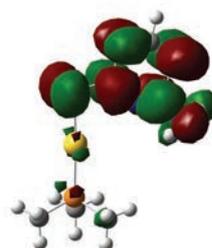
Tabla 3.7. Composición de los orbitales seleccionados del modelo **15a** como contribución de sus constituyentes moleculares, a partir del análisis poblacional.

Orbital	Contribución (%)		
	Trimetilfosfina	2-tiocitosinato	Au ^I
48 (LUMO+4)	3	88	9
47 (LUMO+3)	10	68	23
46 (LUMO+2)	24	1	75
45 (LUMO+1)	7	5	88
44 (LUMO)	14	35	51
43 (HOMO)	1	91	8
42 (HOMO-1)	1	77	23
41 (HOMO-2)	0	98	2

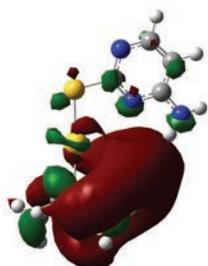
De entre todos ellos, merecen particular atención las distribuciones electrónicas de los orbitales frontera HOMO y LUMO. El orbital HOMO, así como los otros orbitales ocupados considerados HOMO-1 y HOMO-2, muestran una participación mayoritaria y casi exclusiva del ligando 2-tiocitosinato, tanto de sus enlaces en el plano (HOMO-1) como de la nube π -deslocalizada sobre las dos caras del ligando (HOMO-2, HOMO). La densidad electrónica restante se reparte sobre el centro de oro(I) y, muy residualmente, sobre la trimetilfosfina. Los orbitales no ocupados, por su parte, exhiben una participación mayor del fragmento $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, sobre el que se localiza la parte más significativa del orbital (salvo LUMO+4). En particular, los orbitales LUMO, LUMO+1 y LUMO+2 concentran más de la mitad de la densidad electrónica total sobre el átomo de metal.



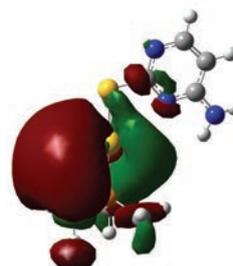
MO 47 (LUMO+3)



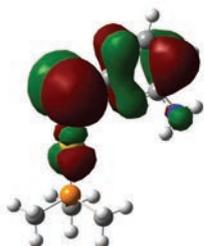
MO 48 (LUMO+4)



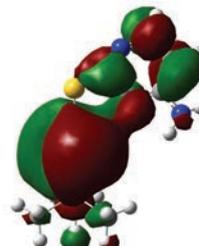
MO 45 (LUMO+1)



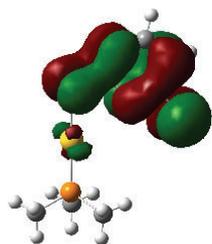
MO 46 (LUMO+2)



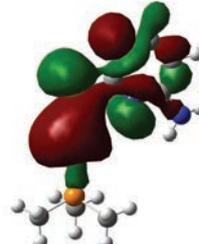
MO 43 (HOMO)



MO 44 (LUMO)



MO 41 (HOMO-2)



MO 42 (HOMO-1)

Figura 3.15. Orbitales moleculares seleccionados para el modelo 15a.

La geometría minimizada de **15a** se ha empleado como base para un segundo cálculo a nivel TD-DFT, de las energías y fuerzas del oscilador de las primeras transiciones permitidas singlete-singlete, para la simulación de las propiedades ópticas de absorción de **15** en estado sólido. Como, además, el tiempo de vida asociado a su fotoemisión es largo (512 ns, 0.5 μ s aprox.), y podría considerarse como un proceso fosforescente, se ha calculado también la energía de la primera transición prohibida singlete-triplete. En la **Tabla 3.8** se detallan las cinco transiciones permitidas de mayor fuerza del oscilador de entre las calculadas hasta 200 nm, la primera transición prohibida, así como la energía y contribuciones orbitálicas de todas ellas. Dicha información se representa también de forma gráfica en la **Figura 3.16** donde, a las transiciones, se superponen los espectros de absorción y excitación de **15** en estado sólido.

Tabla 3.8. Primeras transiciones singlete-singlete permitidas de mayor intensidad, y primera transición singlete-triplete, calculadas al nivel TD-DFT, para el modelo **15a**.

Transición	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%)		
B $S_0 \rightarrow S_1$	303.33	0.1335	HOMO	\rightarrow	LUMO (96)
C $S_0 \rightarrow S_5$	263.00	0.0432	HOMO	\rightarrow	LUMO+3 (83)
D $S_0 \rightarrow S_8$	237.68	0.0807	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+1 (16)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO+2 (36)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO+4 (18)
E $S_0 \rightarrow S_9$	236.93	0.1447	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+2 (16)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO+4 (20)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+4 (32)
F $S_0 \rightarrow S_{12}$	228.92	0.0648	HOMO-2	\rightarrow	LUMO (82)
A $S_0 \rightarrow T_1$	364.03	Prohibida por <i>spin</i>	HOMO	\rightarrow	LUMO (59)
			HOMO	\rightarrow	LUMO+4 (20)

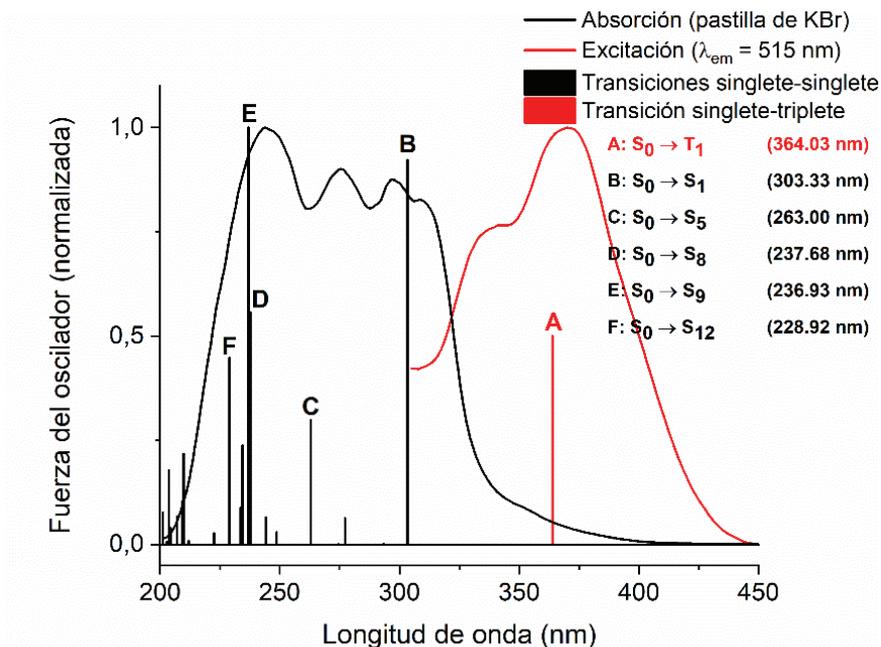


Figura 3.16. Primeras transiciones singlete-singlete y singlete-triplete calculadas al nivel TD-DFT, superpuestas a los espectros de absorción DRUV-Vis (en mezcla de KBr) y de excitación de **15**.

El espectro de excitación solapa con el de absorción tan solo en el límite de menor energía del último, en la región energética donde, además, se calcula la energía de la primera transición singlete-triplete teórica. Esta última ajusta impecablemente a la energía máxima de excitación del compuesto (370 nm). En conjunto, todo ello refuerza nuestra propuesta de emisión por fosforescencia para el compuesto **15**, teniendo en cuenta que el mínimo solapamiento de las excitaciones experimental y teórica con la absorción sugieren la prohibición de la primera por la violación de la regla de selección de *spin*. Con respecto al origen orbitalico de la excitación, ésta resulta ser la mezcla de una transferencia de carga $^3\text{LMCT}$ del ligando 2-tiocitosinato (HOMO) al metal (LUMO) junto con una transición intraligando ^3IL centrada en el ligando 2-tiocitosinato (HOMO \rightarrow LUMO+4).

Para simular las propiedades ópticas del complejo $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**19**) que, a diferencia del anterior, sí exhibe interacciones aurofílicas intermoleculares en su estructura cristalina, no se puede considerar un único catión aislado como la unidad fotoemisiva más simple. La aproximación de los centros de oro(I) a distancias más cortas que el doble de su radio de Van der Waals, esto es, la aurofilia, da lugar a nuevos

estados electrónicos accesibles por excitación óptica, centrados sobre el eje de la interacción intermetálica, que deben ser considerados en una descripción teórica realista. Por ello, se procedió a optimizar un modelo formado por dos unidades catiónicas [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu^{-1}N,S\text{-}2\text{-tociosinato})\]^+$ en interacción, extraídas tal cual de una de las dos cadenas infinitas idénticas de la estructura de rayos-X de $\mathbf{19}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (modelo **19a**). En la **Figura 3.17** se muestra la estructura resultante de **19a** tras el cálculo de minimización energética (nivel de teoría DFT-D3/PBE): la disposición relativa inicial de los cationes se retiene adecuadamente, mereciendo mención la nueva distancia $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ de 3.08 Å, que compara muy bien con las determinadas por difracción de rayos-X en $\mathbf{19}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (3.0371(7), 3.1317(7) Å).

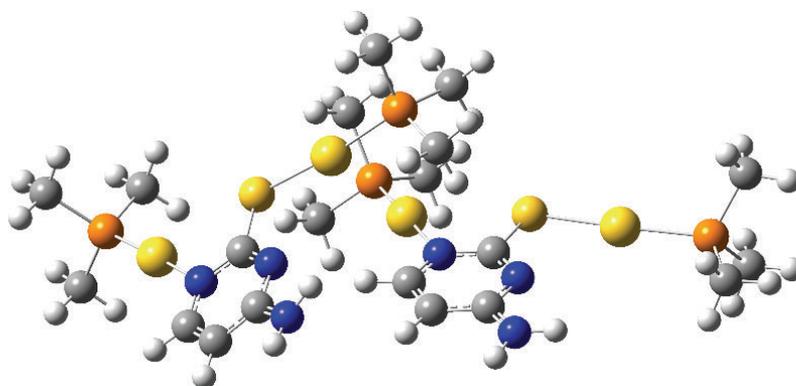


Figura 3.17. Modelo teórico **19a**.

En la **Tabla 3.9** se desglosa el porcentaje de contribución de las subcomponentes moleculares de **19a** (los cuatro fragmentos diferentes $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ y los dos ligandos 2-tociosinato puente) en los orbitales moleculares de la **Figura 3.18**, los cuales se han seleccionado por su importancia en la descripción de las propiedades ópticas simuladas de $\mathbf{19}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$. Para facilitar la interpretación de la tabla, se incluye una representación esquemática del modelo teórico en la que se resaltan los seis subcomponentes elegidos.

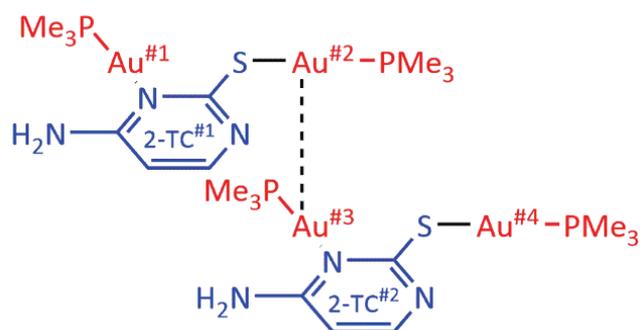
En general, la densidad electrónica asignada a cada orbital no se encuentra bien definida sobre algún fragmento concreto, sino que se encuentra repartida de forma difusa sobre todo el modelo. El orbital HOMO, por ejemplo, muestra una contribución mayoritaria de uno de los dos ligandos 2-tociosinato, pero también otras a considerar de las restantes partes del modelo, incluidas aquéllas de la segunda molécula unida a través de la interacción

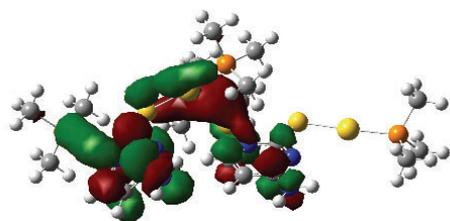
aurofílica; el orbital LUMO, por su parte, se encuentra localizado sobre el ligando 2-tiocitosinato contrario al del orbital HOMO, y con menores participaciones adicionales.

Tabla 3.9. Composición de los orbitales seleccionados del modelo **19a** como contribución de sus constituyentes moleculares, a partir del análisis poblacional.*

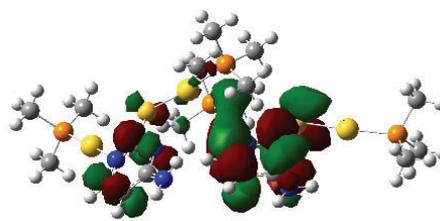
Orbital	Contribución (%)					
	[Au(PMe ₃)] ^{#1}	2-TC ^{#1}	[Au(PMe ₃)] ^{#2}	[Au(PMe ₃)] ^{#3}	2-TC ^{#2}	[Au(PMe ₃)] ^{#4}
134 (LUMO+3)	6	12	3	14	59	7
132 (LUMO+1)	11	55	11	9	14	0
131 (LUMO)	3	78	10	5	4	0
130 (HOMO)	0	13	5	13	60	9
129 (HOMO-1)	1	27	9	16	41	6
128 (HOMO-2)	2	54	18	8	11	6
124 (HOMO-6)	7	3	29	11	24	26
123 (HOMO-7)	8	88	2	0	1	0

* Clave para la interpretación de la tabla:

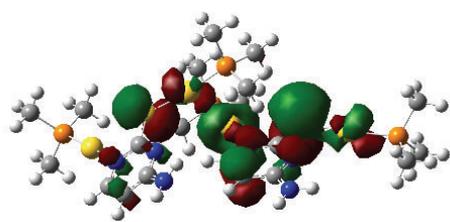




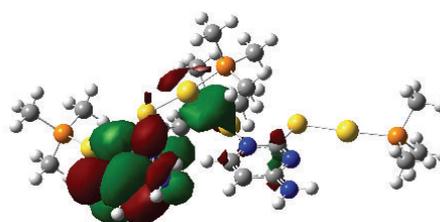
MO 132 (LUMO+1)



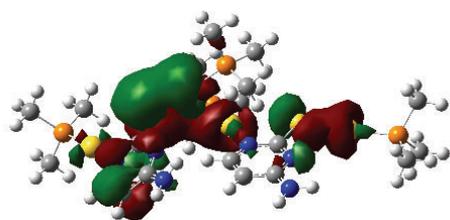
MO 134 (LUMO+3)



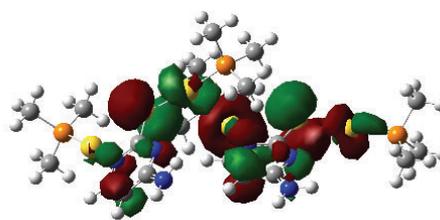
MO 130 (HOMO)



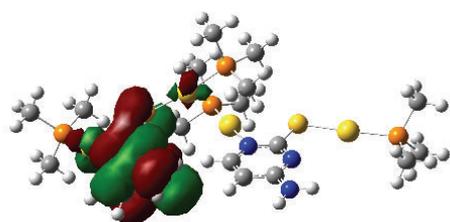
MO 131 (LUMO)



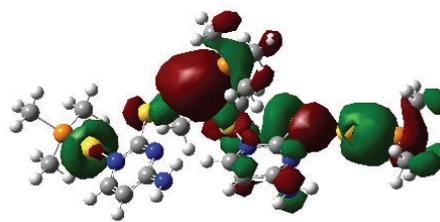
MO 128 (HOMO-2)



MO 129 (HOMO-1)



MO 123 (HOMO-7)



MO 124 (HOMO-6)

Figura 3.18. Orbitales moleculares seleccionados para el modelo 19a.

Sin mayores consideraciones, se han calculado las energías y fuerzas del oscilador de las primeras transiciones singlete-singlete y la transición singlete-triplete de más baja energía, a partir de cálculos TD-DFT sobre la estructura minimizada de **19a** (Tabla 3.10, Figura 3.19). La inclusión de la transición prohibida singlete-triplete en la discusión se justifica por el tiempo de vida largo (550 ns, 0.6 μ s aprox.) medido para **19** en estado sólido, que sugiere un mecanismo de emisión por fosforescencia.

Tabla 3.10. Primeras transiciones singlete-singlete permitidas de mayor intensidad, y primera transición singlete-triplete, calculadas al nivel TD-DFT, para el modelo **19a**.

Transición	Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones (%)		
B $S_0 \rightarrow S_1$	300.08	0.0398	HOMO-1	\rightarrow	LUMO (43)
			HOMO	\rightarrow	LUMO (43)
C $S_0 \rightarrow S_3$	292.26	0.1287	HOMO-1	\rightarrow	LUMO+1 (64)
D $S_0 \rightarrow S_5$	282.46	0.1151	HOMO-1	\rightarrow	LUMO (16)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO+2 (44)
			HOMO	\rightarrow	LUMO (18)
E $S_0 \rightarrow S_{51}$	215.23	0.1269	HOMO-6	\rightarrow	LUMO+3 (17)
F $S_0 \rightarrow S_{55}$	212.67	0.1553	HOMO-7	\rightarrow	LUMO+1 (16)
A $S_0 \rightarrow T_1$	360.51	Prohibida por <i>spin</i>	HOMO-2	\rightarrow	LUMO (16)
			HOMO-1	\rightarrow	LUMO (17)

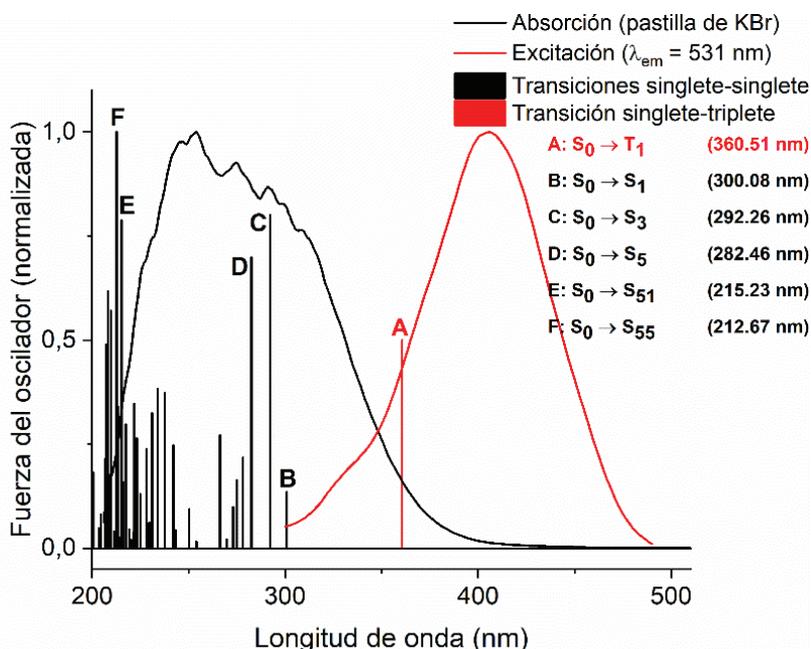


Figura 3.19. Primeras transiciones singlete-singlete y singlete-triplete calculadas al nivel TD-DFT, superpuestas a los espectros de absorción DRUV-Vis (en mezcla de KBr) y de excitación de **19**.

El ajuste entre la energía de excitación teórica (406 nm) y la calculada como transición singlete-triplete (361 nm), en este caso, no es tan bueno como en el modelo mononuclear **15a**. Aquí, el cálculo sobreestima la energía necesaria para trasladar la molécula al primer estado excitado de multiplicidad triplete; sin embargo, aun así, queda englobada dentro del espectro de excitación experimental, y solapada con el límite de bajas energías del espectro de absorción. Si bien la diferencia entre las energías se podría atribuir al pequeño tamaño del modelo **19a**, que tan solo da cuenta de una de las infinitas interacciones aurofílicas que conforman el polímero aurofílico monodimensional de **19**·0.25H₂O, la posición de la transición (excitación) con respecto al espectro de absorción es un buen indicativo en favor de la naturaleza fosforescente, y por ello prohibida por la regla de selección de *spin*, del proceso fotoemisivo. Así, según el cálculo TD-DFT y el análisis poblacional de los orbitales involucrados, el origen de dicha transición sería una transición interna de ligando (³IL) perturbada por la presencia de los metales, constituida por la mezcla de transferencias de carga desde diversas localizaciones moleculares, con una participación más acusada de los ligandos 2-tiocitosinato (orbitales HOMO-1, HOMO-2), a uno solo de ellos (orbital LUMO).

3.6. Estudio de las propiedades ópticas en disolución acuosa de los derivados [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**) y [{Au(PMe₃)₂(μ-¹*N,S*-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (**19**).

Más intrigantes aún que en el estado sólido lo son las observaciones referidas a las propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia de algunos de estos derivados en disolución acuosa. En este punto reclaman nuestra particular atención los complejos de 2-tiocitosina iónicos [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**) y [{Au(PMe₃)₂(μ-¹*N,S*-2-tiocitosinato)](CF₃CO₂) (**19**), no solo porque sean solubles en agua, sino porque ahí dan lugar a disoluciones de un vivísimo color amarillo a concentraciones incluso menores que 1 mM. A este respecto, es aún más llamativo el hecho de que la intensidad del color aumente espontáneamente con el paso del tiempo, e incluso que las disoluciones envejecidas emitan luz de color naranja al ser irradiadas con luz UV de 365 nm. Por el contrario, los complejos neutros [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**) y [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (**16**) sólo son solubles en agua caliente y precipitan al enfriar a temperatura ambiente, mientras que las disoluciones acuosas de [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**18**) y [{Au(PMe₃)₂(μ-*N,S*-6-metil-2-tiouracilato)](CF₃CO₂) (**20**) no son estables y de ellas precipita un sólido blanco no luminiscente.

Para describir este comportamiento novedoso para complejos de oro(I) hidrosolubles, y que podría ser en cierta forma similar al discutido para [Au(⁹*N*-adeninato)(PTA)] (**5**), se ha registrado el espectro de absorción UV-Vis de disoluciones acuosas diluidas (1·10⁻⁴ M) de los complejos **17** o **19** a intervalos de tiempo fijos de 900 s (15 min).

La **Figura 3.20** muestra los espectros a $t = 0$ min y $t = 60$ min de una disolución del derivado **17** en agua a la concentración de 1·10⁻⁴ M; los insertos de la misma muestran la ampliación de la región entre 350 y 450 nm, describiendo cada uno el diferente movimiento espectral registrado durante el experimento. En general, el espectro está dominado por la presencia de tres absorciones de alta energía, a 205.5, 242.0 y 277.0 nm, que igualan las energías de las respectivas de la 2-tiocitosina libre en disolución acuosa. Así, esas transiciones en **17** pueden ser asignadas a transferencias de carga intraligando permitidas por *spin* (¹IL), a las que contribuye de forma despreciable el fragmento [Au(PMe₃)₂]⁺, no siendo así la

interpretación diferente a aquella dada a los espectros UV-Vis de los derivados mono- y dimetálicos de adenina. Sin embargo, a medida que el tiempo de medida avanza, se observa el surgimiento de una muy pequeña banda en la zona violeta-azul del espectro visible, cuyo máximo, a la vez que su absorbancia aumenta, se desplaza desde aproximadamente 390.5 nm hasta 400.0 nm. Este comportamiento es constante durante los 60 primeros minutos desde la preparación de la disolución y se muestra en el inserto izquierdo. A partir de ese tiempo, la absorbancia de la banda decae mínimamente hasta alcanzar un valor de absorbancia constante a los 120 min, lo que se muestra en el inserto derecho. El cambio de color a amarillo de la disolución es progresivo y simultáneo a la aparición de la nueva banda de absorción.

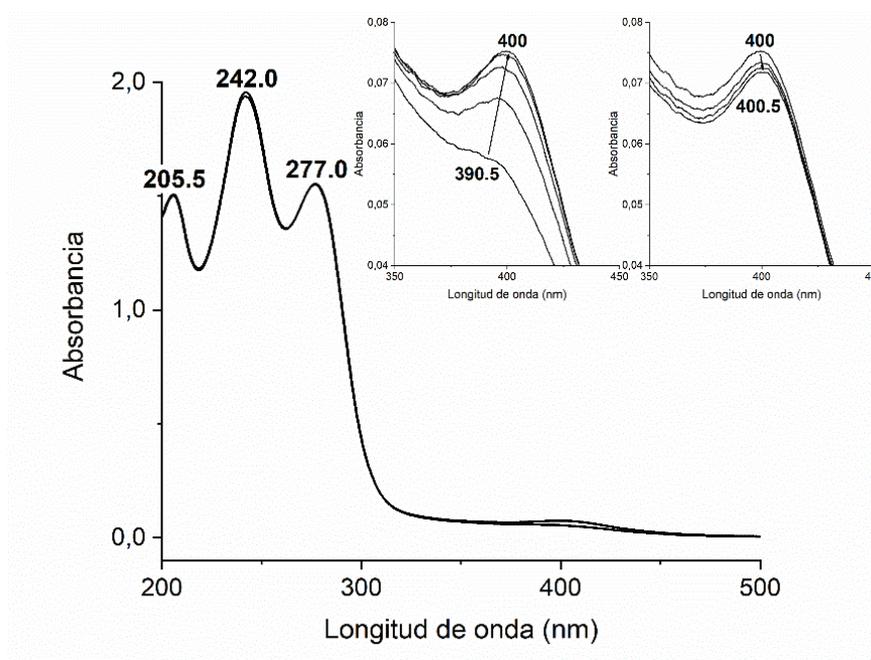


Figura 3.20. Colección de espectros de absorción UV-Vis de una disolución acuosa 0.1 mM de **17**, medidos a intervalos fijos y consecutivos de 900 s (15 min) durante 2 h a temperatura ambiente. Inserto izquierdo: ampliación de la región entre 350 y 450 nm desde $t = 0$ min hasta $t = 60$ min. Inserto derecho: ampliación de la región entre 350 y 450 nm desde $t = 60$ min hasta $t = 120$ min.

Sin embargo, las disoluciones acuosas del complejo **17** no resultan ser excesivamente estables a temperatura ambiente, y a las pocas horas se tornan grisáceas por la descomposición de **17** a oro(0), perdiéndose además la fotoluminiscencia naranja (*vide infra*). Por ello, el

estudio que sigue a continuación se va a centrar únicamente en el complejo **19**, que es perfectamente estable en disolución acuosa incluso durante días.

Las observaciones espectroscópicas con respecto al compuesto **19** son aún más claras e interesantes que las descritas para **17**. Así, inmediatamente tras la medida del primer espectro, la absorción en la región violeta-azul del espectro visible (300-500 nm) incrementa espontáneamente, surgiendo una nueva banda centrada en 405 nm tanto más definida e intensa cuanto más tiempo avanza, y cuya energía no varía en todo el intervalo temporal de medida considerado (720 min, 12 h). La aparición de esta absorción será responsable del color amarillo brillante de las disoluciones, y su incremento con el tiempo, que se ilustra en el inserto de la **Figura 3.21** y en las fotografías de la **Figura 3.22**, de su atractiva saturación de color. También se puede apreciar que la absorbancia de la banda original a 241.0 nm decrece a un ritmo más pronunciado que el aumento de la absorción a baja energía; así, se tiene un punto isobéptico cercano a 280 nm, intuyéndose alguna forma de equilibrio químico entre las diferentes entidades que coexistan en la disolución.

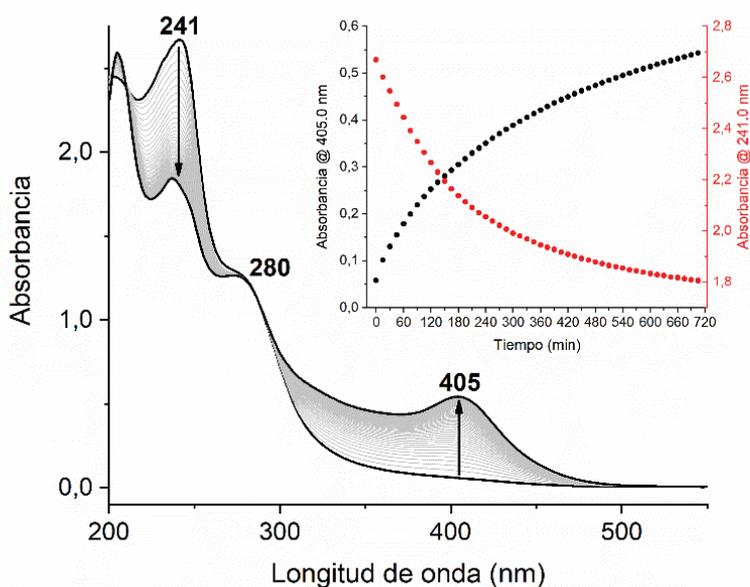


Figura 3.21. Colección de espectros de absorción UV-Vis de una disolución acuosa 0.1 mM de **19**, medidos a intervalos fijos y consecutivos de 900 s (15 min) durante 12 h a temperatura ambiente. Inserto: representación de la absorbancia a 405.0 nm (círculos negros) y 241.0 nm (círculos rojos) frente al tiempo de medida.

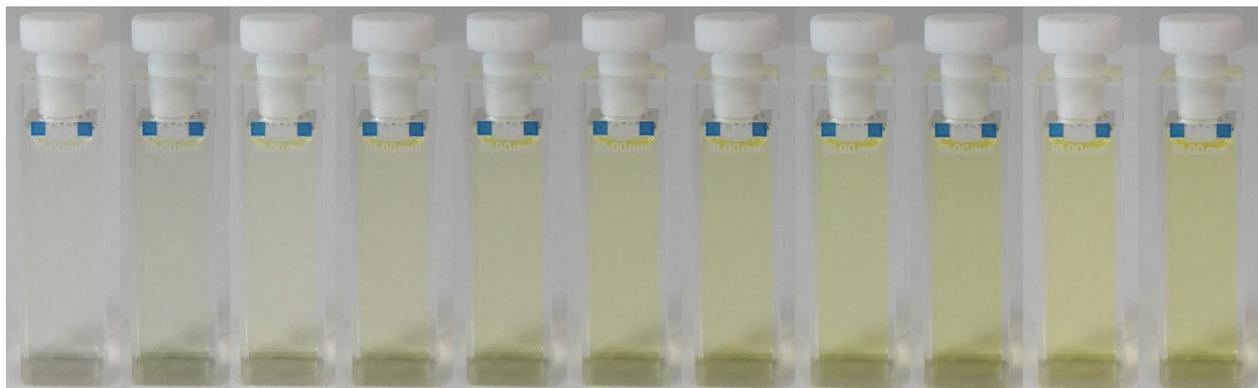


Figura 3.22. Fotografías de una misma disolución diluida de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**19**) en agua, a intervalos consecutivos de 1 min aprox.

Si se recuerda de anteriores discusiones, las bandas de absorción próximas a 400 nm que normalmente aparecen como colas de otras de mayor energía e intensidad, pueden ser originadas por transiciones entre los orbitales de simetría $\sigma 5d\sigma^*$ y $6p_z\sigma$, centrados a lo largo del eje de la interacción $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$, y formados por el apareamiento de los orbitales atómicos $5d_z$ y $6p_z$ que proporciona cada átomo de oro(I) (el eje z coincide con el eje de la interacción). Teniéndose esto en cuenta, parece razonable considerar la formación de nuevas interacciones aurofílicas como el origen de la absorción creciente a 405 nm de las disoluciones acuosas del complejo $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**19**).

Este mismo proceso se ha seguido por espectroscopia ^1H RMN de una muestra de **19** disuelta en agua deuterada, tomando espectros a intervalos fijos de 300 s (5 min) durante una ventana temporal de 3 h (180 min). El análisis del apilado de los espectros en función del tiempo de la **Figura 3.23** es muy esclarecedor con respecto al proceso que tiene lugar en el seno de la disolución: la señal pseudo-doblete asociada a la resonancia de los átomos de hidrógeno de la trimetilfosfina de los dos fragmentos $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ heterolépticos disminuye de intensidad muy rápidamente, mientras que simultáneamente surge una nueva señal con multiplicidad aparente de triplete, muy característica de la especie homoléptica iónica $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ en disolución de agua deuterada. La razón de la multiplicidad triplete de esta última señal no es evidente, ya que, al ser el catión $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ una molécula teóricamente lineal, sus átomos de fósforo deberían ser equivalentes. H. Schmidbaur y R. Franke proponen que, al ser el agua es un disolvente muy eficiente para la solvatación de pares iónicos, el

tiempo de permanencia de los ligandos PMe_3 unidos al átomo de oro(I) será largo (en otras palabras, no habrá equilibrios de disociación), y por ello se observa un acoplamiento P-Au-P muy fuerte que resulta en un sistema $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9'$.¹⁶⁰ En cualquier caso, esa misma estructura de triplete virtual ha sido descrita también para las especies análogas $[\text{Hg}(\text{PMe}_3)_2]\text{X}_2$.¹⁶¹

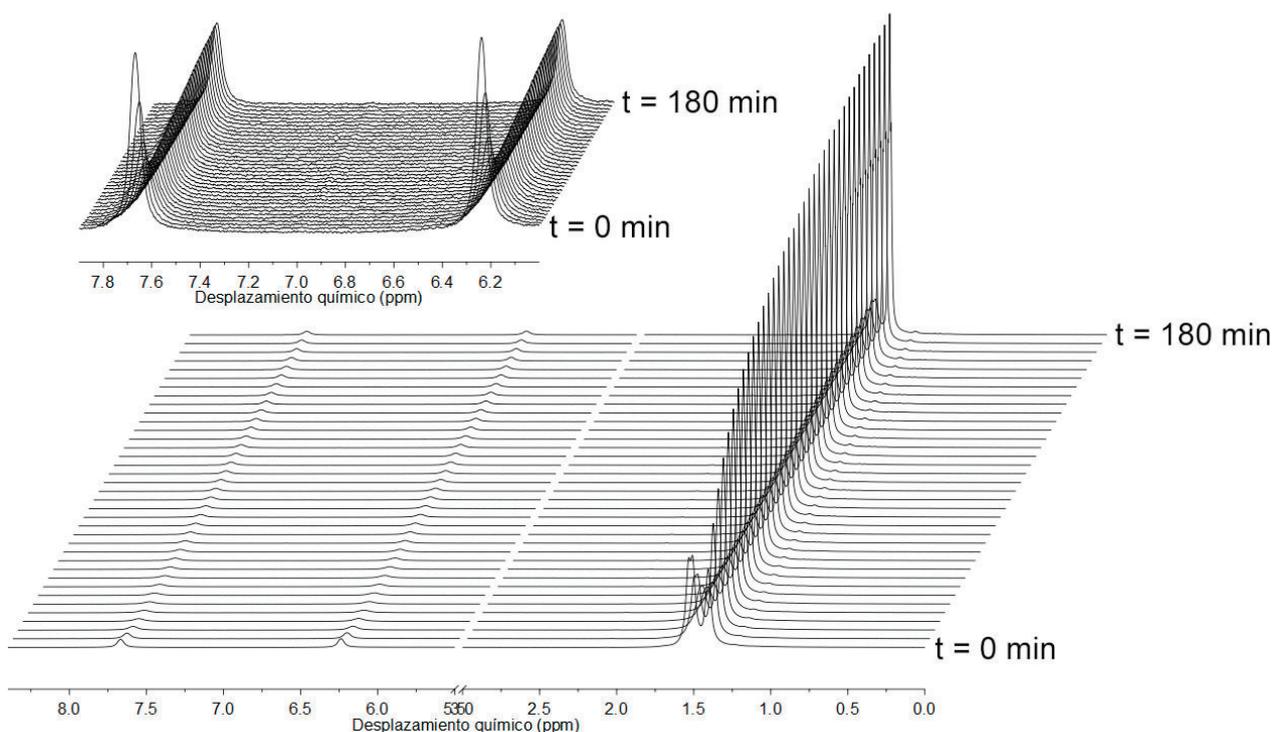


Figura 3.23. Apilado de espectros ^1H RMN de **19** (400 MHz, agua deuterada) registrados a intervalos fijos de 300 s (5 min) durante 3 h (180 min). Inserto: ampliación de la región de las resonancias de la 2-tiocitosina.

La comparación del espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN registrado al término del experimento con aquél de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, sintetizado para tal propósito a través de la reacción de $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ y $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ en diclorometano, en el mismo disolvente (agua deuterada) es también definitiva (**Figura 3.24**).

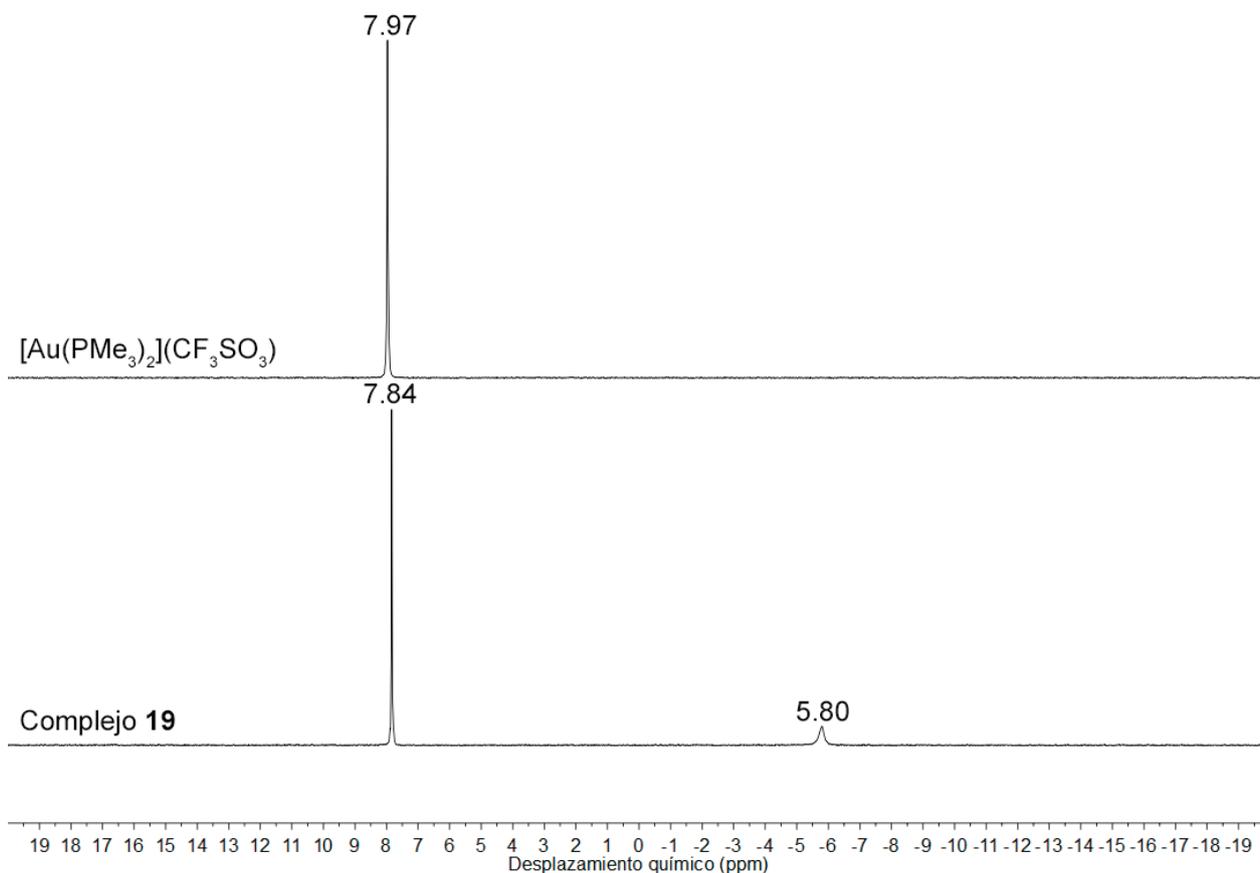


Figura 3.24. Comparación de los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (400 MHz, agua deuterada, arriba), y **19** tras 3 h en disolución (400 MHz, agua deuterada, abajo).

Asimismo, la reorganización progresiva del complejo **19** hacia la formación de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ y $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})_2]$ se confirma por el cambio en las intensidades relativas de los picos moleculares a 672.1 Da ($(\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato}))^+$) y 349.1 Da ($[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$) en los espectros ESI-MS en su modo positivo, registrados a intervalos sucesivos de 24 h (**Figura 3.25**).

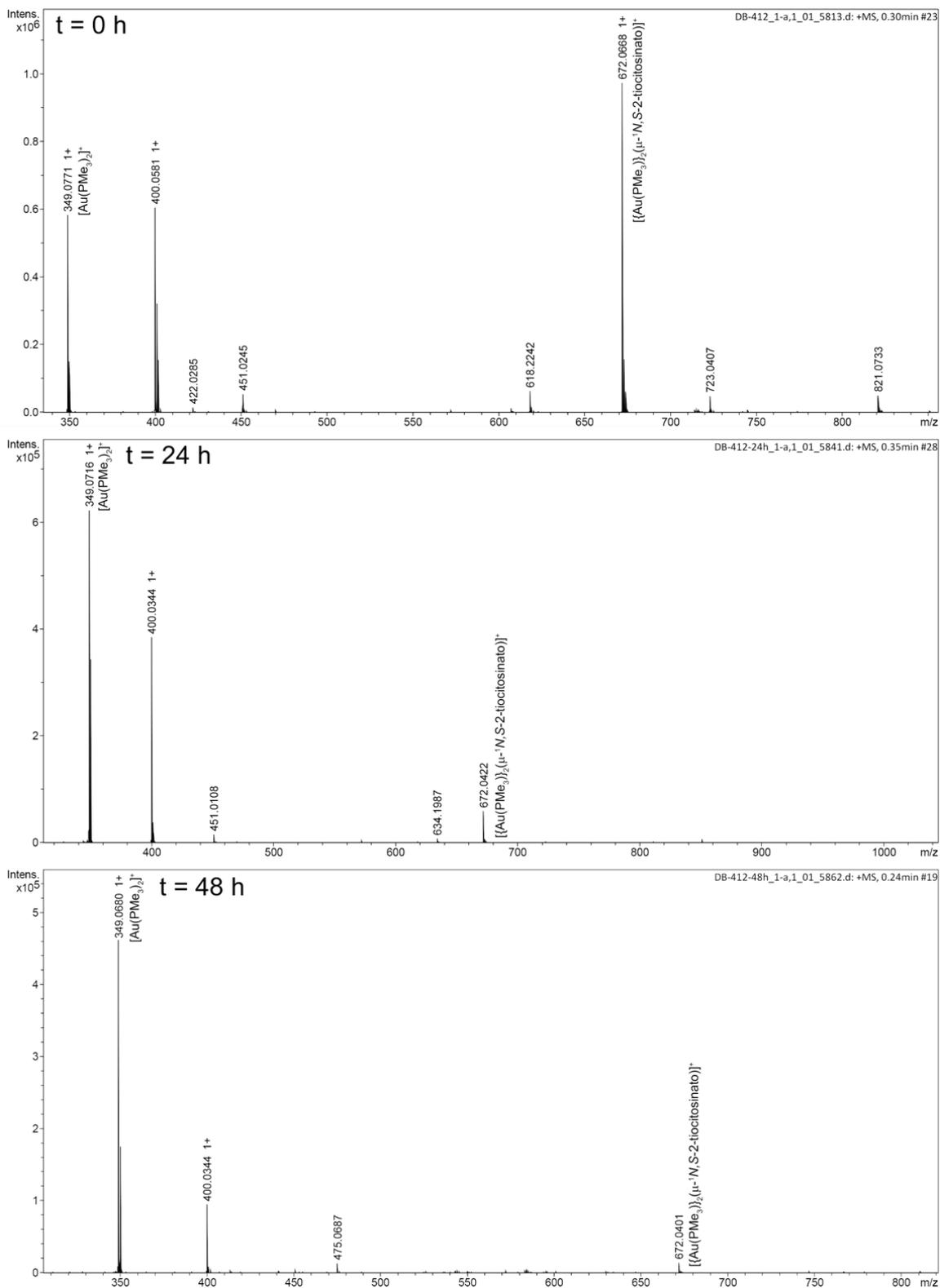
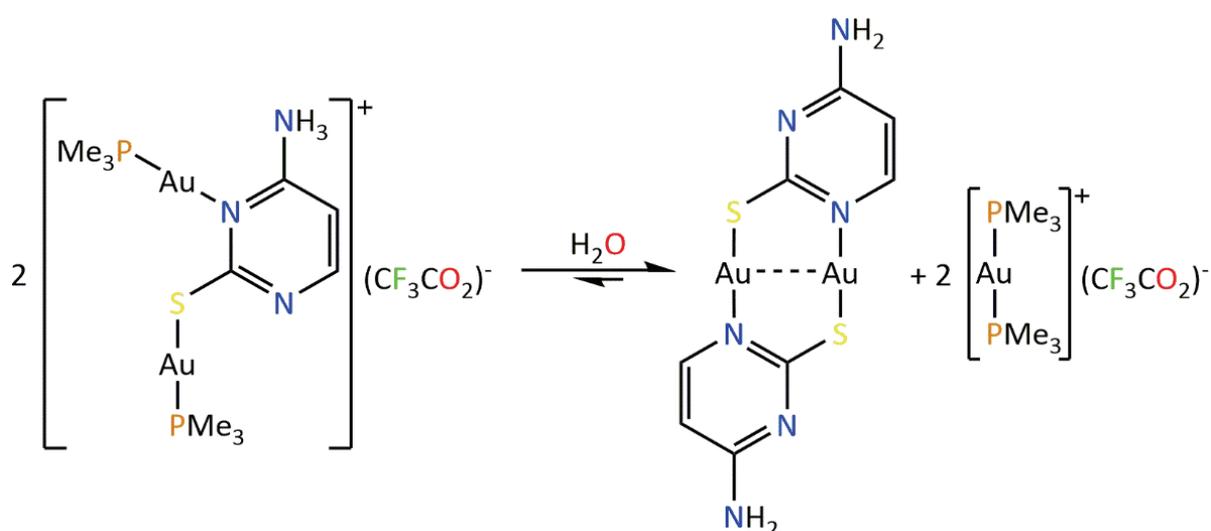


Figura 3.25. Apilado de espectros ESI-MS (modo positivo) de una muestra del complejo **19** disuelta en agua, registrados a intervalos sucesivos de 24 h.

En resumen, considerando que se ha detectado la formación progresiva de la nueva especie $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ en el medio acuoso por tres técnicas diferentes (^1H RMN, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, ESI-MS), y que dicha formación es simultánea a la aparición de una absorción muy bien definida en la región azul-violeta del espectro visible (405 nm), compatible con una transición permitida entre estados electrónicos centrados en el eje de interacción $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$, resulta muy razonable considerar el proceso de redistribución de ligandos presentado en el **Esquema 3.7** como el origen y justificación de todas las propiedades medidas.

Esquema 3.7. Propuesta de redistribución de ligandos de **19** en disolución acuosa.



De esta forma, se explica tanto la detección de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ como las curiosas propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia (*vide infra*) de las disoluciones acuosas de **19**, que serían las propias del hipotético diauracido neutro $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})_2]$.

Por último, la buena estabilidad de este compuesto en disolución nos ha permitido estudiar el incremento de absorbancia de la banda naciente a 405.0 nm respecto del tiempo, a varias temperaturas controladas en el rango 30-50 °C. A temperaturas superiores (60 °C), el proceso de equilibrio en disolución compite con la reducción del compuesto hacia especies de oro(0), mientras que a temperaturas menores (20 °C), el proceso es extremadamente lento y no se puede seguir instrumentalmente de forma eficiente.

De esta forma, se ha medido la absorbancia a 405.0 nm de una disolución acuosa ($1 \cdot 10^{-4}$ M) recién preparada de **19** cada 900 s (15 min), durante un tiempo total de 1440 min (24 h), a las temperaturas de 30.0, 35.0, 40.0, 45.0 y 50.0 °C. Los puntos así obtenidos, que describen el recorrido de una curva en su representación frente al tiempo, se han ajustado a una función exponencial de tres términos (**Ecuación 3.2**):

$$A = A_{\infty} + A_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{T_3}\right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

a partir de cuyos parámetros se ha deducido una constante cinética aparente para el proceso de redistribución de ligandos en disolución, a cada temperatura, según las ecuaciones:

$$A_i \text{ (normalizado)} = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$k = \sum_i (A_i \text{ (normalizado)} \cdot T_i^{-1}) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

En la **Figura 3.26** se representa la absorbancia a 405.0 nm frente al tiempo para cada temperatura, junto con la curva de dicho ajuste. Los diversos parámetros de estas últimas se indexan en la **Tabla 3.11**; en todos los casos, el ajuste de la función exponencial de tres términos a los datos experimentales es excelente. En la última fila de dicha **Tabla 3.11** se recogen las constantes cinéticas aparentes de la reacción de redistribución de ligandos a las cinco temperaturas estudiadas, calculadas según la **Ecuación 3.4**: el valor que toman es tanto mayor según más alta sea la temperatura de medida, de acuerdo con las observaciones empíricas en el laboratorio (la muestra se tiñe de amarillo más rápido a mayor temperatura), y sugiriendo un comportamiento cinético acorde a la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 3.5**):

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right); \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde A es el llamado factor preexponencial o de frecuencia, E_a es la energía de activación del proceso, y R es la constante de los gases ideales ($R = 8.31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).¹

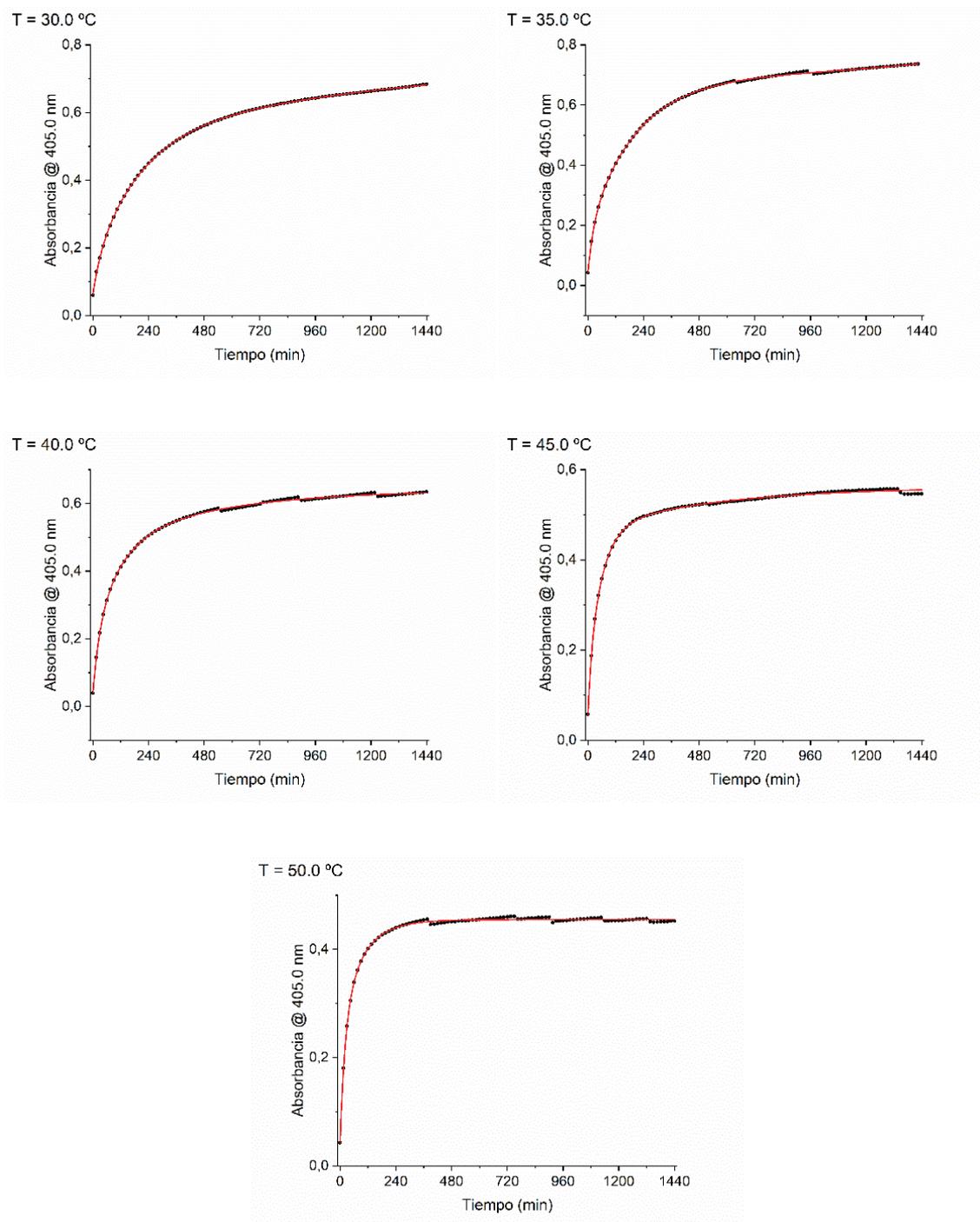


Figura 3.26. Representación de la absorbancia a 405.0 nm frente al tiempo a diferentes temperaturas, junto con el ajuste de los datos a una función exponencial de tres términos (curva roja).

Tabla 3.11. Parámetros del ajuste de $A(405\text{ nm})$ frente al tiempo, como la suma de tres funciones exponenciales (**Ecuación 3.2**).

Parámetro	Temperatura (°C)				
	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0
A_∞	0.80651	0.68464	0.64148	0.56196	0.45525
A_1	-0.08224	-0.13698	-0.15914	-0.08551	-0.18948
T_1 (min)	32.75427	23.54758	27.68666	14.0571	20.38793
A_2	-0.39502	-0.51174	-0.27783	-0.32404	-0.12243
T_2 (min)	206.34641	207.59714	112.77678	58.90797	62.72184
A_3	-0.26598	0.00733	-0.16546	-0.09511	-0.1004
T_3 (min)	1892.64186	-720.44598	511.86851	543.27732	115.39648
Adj. R^2	0.99993	0.99975	0.99913	0.99839	0.99766
k (min^{-1})	0.00614	0.01293	0.01417	0.02330	0.02939

La **energía de activación** (E_a) es la diferencia de energía potencial entre las configuraciones moleculares de los reactivos y la del estado de transición, de acuerdo con la coordenada de reacción más adecuada, definida para cada sistema. A partir del ajuste lineal de la representación de $\ln k$ frente a T^{-1} se pueden deducir los valores de los parámetros de Arrhenius A (de la ordenada en el origen) y E_a (de la pendiente). En la **Figura 3.27** se muestra esta representación para la reacción considerada, para la que el ajuste de los datos a una recta es adecuado ($R^2 = 0.94636$), y de la que se deduce que $E_a = 60.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $A = 2.03\cdot 10^8\text{ min}^{-1}$ para el proceso global de redistribución de ligandos en disolución acuosa.

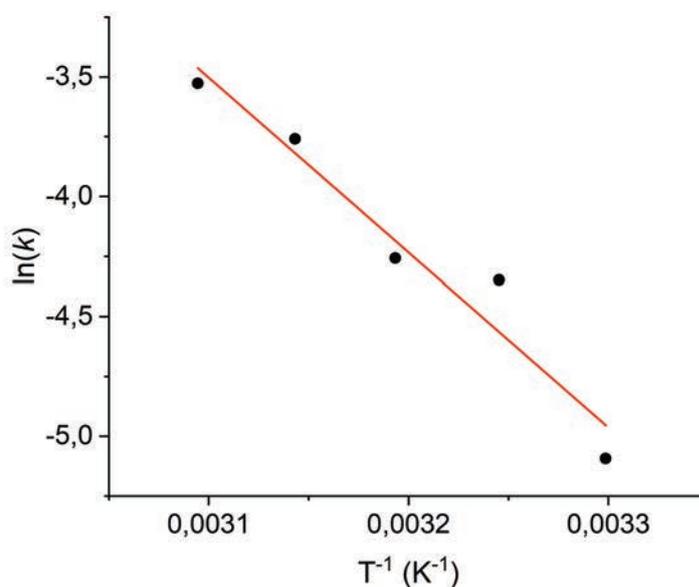


Figura 3.27. Gráfico de Arrhenius para la reacción de redistribución de ligandos en disolución acuosa del complejo $[Au(PMe_3)_2(\mu^{-1}N,S-2\text{-tiocitosinato})](CF_3CO_2)$ (**19**).

Ya se ha avanzado al inicio del apartado que las disoluciones acuosas amarillas de $[Au(S-2\text{-tiocitosina})(PMe_3)](CF_3CO_2)$ (**17**) y $[Au(PMe_3)_2(\mu^{-1}N,S-2\text{-tiocitosinato})](CF_3CO_2)$ (**19**) son fotoemisivas, desprendiendo luz de color naranja al ser irradiadas, por ejemplo, con la luz UV de 365 nm de una lámpara de mano (ver el inserto de la **Figura 3.28**). Dicha emisión se corresponde, en el caso de **19** (el compuesto **17** es inestable, y resulta fotorreducido a lo largo de la medida devolviendo datos anómalos), con una banda simétrica centrada en 604 nm ($\tau = 129$ ns), y en cuyo perfil de excitación se distinguen claramente dos bandas diferentes, con máximos a 372 y 451 nm. La excitación de la muestra a la longitud de onda del máximo de cualquiera de las dos da lugar, sin embargo, al mismo perfil de emisión.

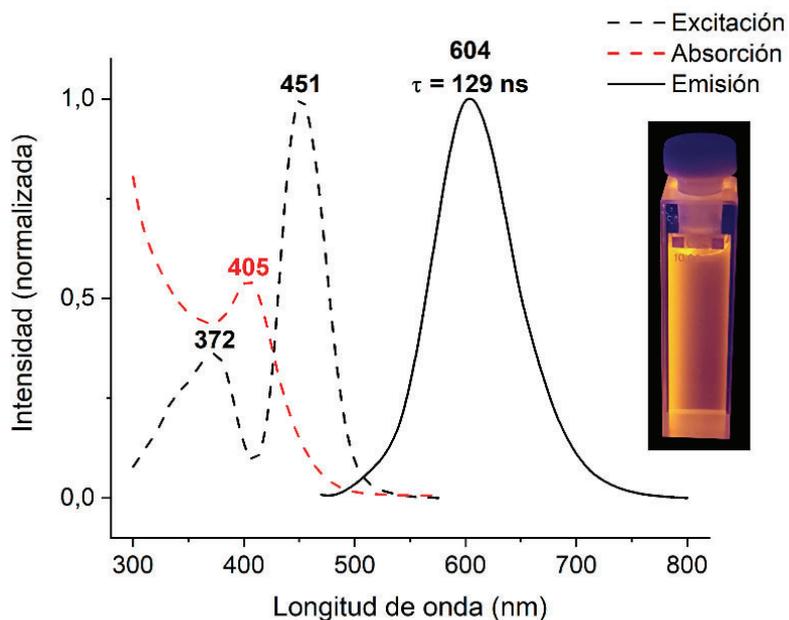


Figura 3.28. Espectros normalizados de excitación (línea discontinua negra) y emisión (línea continua negra) de **19** en disolución acuosa, junto con la cola del espectro de absorción tras 12 h (línea discontinua roja). Inserto: fotografía de una disolución acuosa de **19** bajo luz UV de 365 nm.

Asimismo, resulta interesante notar que esas dos bandas de excitación sufren un proceso de equilibrio en el tiempo, al igual que las demás mediciones espectroscópicas, que se puede comprobar en la superposición de espectros de la **Figura 3.29**.

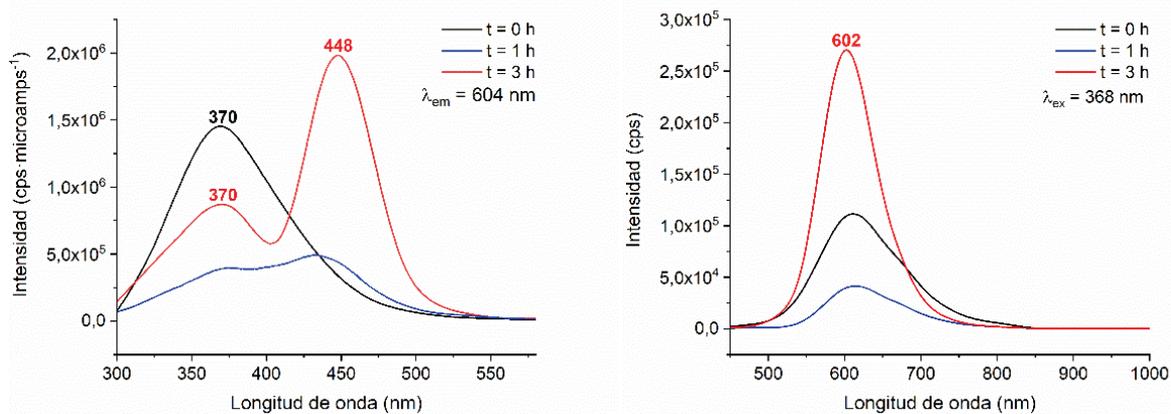


Figura 3.29. Superposición de los espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de **19** en disolución acuosa, a diferentes tiempos.

Estas dos bandas de excitación diferenciadas se podrían asignar, por tanto, a cada una de las dos especies con potencial capacidad fotoemisiva que se encuentran en equilibrio, esto es, al catión de la especie original [$\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) y a la nueva especie diauracíclica [$\text{Au}_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})_2$] ($\lambda_{\text{ex}} = 448$ nm). La emisión de ambas será de similar energía, de acuerdo con la no variación aparente del máximo de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación, pero de un origen previsiblemente diferente. En particular, la posibilidad de que tengan lugar transiciones permitidas por *spin* (el tiempo de vida de la emisión a 604 nm es corto, 129 ns) y centradas en el eje de interacción intermetálico, para [$\text{Au}_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})_2$], no pueden ser descartadas.

CONCLUSIONES

1. La coordinación de las unidades catiónicas fosfinaoro(I) ($[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$), isolobulares con el átomo de hidrógeno (H^+), a la nucleobase natural adenina tiene lugar en la posición ^9N de esta última, con independencia tanto de la naturaleza y/o denticidad del ligando fosfina ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PTA}, \text{DAPTA}, \text{dmpe}, \text{dmpm}, \text{depe}$), como de la carga con la que se presente la nucleobase (anión adeninato o adenina neutra).
2. Esta metalación de la nucleobase adenina da lugar a sistemas supramoleculares complejos, formados por el auto-ensamblado de moléculas discretas mediante interacciones aurofílicas (en algunos de ellos) y enlaces de hidrógeno de diversa naturaleza (en todos los casos), destacándose la observación incluso de enlaces de hidrógeno a oro(I) en las estructuras cristalinas de $[\text{Au}(^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**) y $[\{\text{Au}(^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]\cdot\text{EtOH}$ (**10**·EtOH).
3. En particular, los complejos mononucleares $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) y $[\text{Au}(^9\text{N-adenina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**2**), y el complejo dinuclear $[\{\text{Au}(^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**10**), exhiben un balance de fuerzas intermoleculares tal que les permite asociarse en el medio acuoso en una forma jerarquizada y bien definida, que resulta en el crecimiento de nanoestructuras moleculares de grosor nanométrico y longitud micrométrica y, finalmente, en la gelificación.
4. El análisis de los datos espectroscópicos y computacionales recabados del complejo $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (**1**) ha permitido demostrar que el primer paso en su auto-asociación es la formación de dímeros a través de interacciones aurofílicas, los cuales, posteriormente, interactúan entre sí por enlaces de hidrógeno dando lugar a entidades de tanta mayor nuclearidad cuanto más alta sea la concentración de **1**.
5. Asimismo, los enlaces de hidrógeno y las interacciones oro(I)⋯oro(I) parecen encontrarse en un equilibrio competitivo dada su similar fortaleza, y, para $[\text{Au}(^9\text{N-adeninato})(\text{PTA})]$ (**5**), la predominancia de unos frente a otros con respecto al tiempo da lugar a variaciones muy notables en sus propiedades fotofísicas (absorción, emisión) en disolución acuosa. Así, cuando las moléculas de **5** interactúan por enlaces de hidrógeno, la disolución es fluorescente azul, mientras que al evolucionar en el tiempo y asociarse por interacciones

Conclusiones

$\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ cortas, cambia el color de la disolución y la luminiscencia mayoritaria es fosforescencia roja.

6. El empleo de ligandos α,ω -difosfina de puente corto favorece la formación de interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ intramoleculares, permitiendo así la obtención de complejos fosforescentes en estado sólido (emisión intensa de color azul), sin perder la capacidad de disolución en agua. Los cálculos computacionales TD-DFT realizados relacionan la primera excitación singlete-triplete teórica con una transferencia de carga desde los ligandos adeninato a los ejes de interacción oro(I) \cdots oro(I).
7. La comparación de la contribución de la componente cuasi-elástica de dispersión de neutrones de las moléculas de agua retenidas entre las fibras de los hidrometalogeles de los complejos **1** y **10** permite inferir la diferente libertad difusional de éstas. Así, el hidrometalogel de **10**, cuya nanoestructura es más intrincada que la del de **1**, retiene mucho más eficientemente dichas moléculas.
8. La presencia de un grupo tiol en la estructura de las nucleobases artificiales 2-tiocitosina y 6-metil-2-tiouracilo amplía notablemente las posibilidades coordinativas de estos ligandos, al poder actuar como tiolatos (**15**, **16**) o tionas (**17**, **18**), o como ligandos puente (**19**, **20**), frente a la coordinación de uno o dos centros de oro(I). Esto afecta, además, a las expansiones de las estructuras cristalinas y a las propiedades fotofísicas.
9. La fosforescencia que presentan algunos de estos derivados de nucleobases tioladas se ha asignado a transferencias de carga prohibidas desde el átomo de azufre del ligando *S*-dador a los centros de oro(I) (**15**), o bien a transferencias de carga intraligando prohibidas perturbadas por la coordinación de los metales (**19**).
10. Los complejos $[\text{Au}(S\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**17**) y $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1N,S\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**19**) experimentan un proceso espontáneo de redistribución de ligandos en el medio acuoso que conduce a la formación de especies diauracíclicas fotoemisivas.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

E.1. Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos.

E.1.1. Análisis elemental CHNS.

El análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los productos descritos se ha realizado con un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

La presencia de flúor y/o fósforo en las muestras resulta problemática para la realización de este análisis, lo que justificaría las ligeras desviaciones entre los valores calculados y los determinados experimentalmente.¹⁶²

E.1.2. Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo UATR-IR se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Two equipado con un accesorio UATR de cristal de diamante, que cubre el rango 4000-400 cm^{-1} .

Para aquellos casos en que ha sido necesaria la observación de absorciones de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$, que aparecen a más bajas energías (complejos **7-9**), se ha empleado un espectrofotómetro Nicolet Nexus, que cubre el rango 4000-200 cm^{-1} . Para este instrumento, las muestras se han medido en pastilla de aceite de nujol soportada entre láminas de polietileno, lo que da lugar a zonas oscuras en los espectros.

E.1.3. Espectroscopia de resonancia magnética multinuclear.

Los espectros ^1H ($\delta(\text{SiMe}_4) = 0.0$ ppm), ^{19}F ($\delta(\text{CCl}_3\text{F}) = 0.0$ ppm) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta(85\% \text{H}_3\text{PO}_4) = 0.0$ ppm) RMN se han registrado en espectrómetros Bruker ARX 300 ($\nu(^1\text{H}) = 300$ MHz) o Bruker AVANCE 400 ($\nu(^1\text{H}) = 400$ MHz). Para la calibración de los espectros se ha empleado la señal residual del disolvente parcialmente deuterado.

Para la medición de los espectros ^1H PGSE RMN se ha empleado la secuencia de pulsos *double STE*¹⁶³ sin rotación de la muestra en el espectrómetro Bruker AVANCE 400.

La secuencia se compone de pulsos de 90°. Los gradientes poseen una duración de 2 ms (δ) y un tiempo de difusión de 200 ms (Δ). Los espectros han sido adquiridos empleando 32 puntos.

E.1.4. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se han registrado en un espectrómetro Bruker híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo MicroTOF-Q con fuente de ionización por electronebulización (*Electro Spray Ionisation*, ESI).

E.1.5. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible en disolución.

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución se han registrado en cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico con un espectrofotómetro de haz simple Hewlett-Packard 8453 con detector de fila de fotodiodos.

Para aquellos casos en que se ha monitorizado una misma muestra frente al tiempo, se ha empleado un espectrofotómetro de haz doble Shimadzu UV-3600.

E.1.6. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible en estado sólido.

Los espectros de reflectancia difusa DRUV-Vis en estado sólido se han registrado en pastilla de KBr anhidro con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600, equipado con un accesorio para muestras sólidas Harrick Praying Mantis. La reflectancia difusa se ha transformado en absorbancia por empleo de la función de Kubelka-Munk (**Ecuación E.1**),

$$C \propto \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \text{Ecuación E.1}$$

donde C es la concentración de muestra, K es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión y R es el porcentaje de reflectancia.

E.1.7. Espectroscopia de fotoluminiscencia, determinación de rendimientos cuánticos y de tiempos de vida de emisión.

Las medidas de fotoluminiscencia en estado estacionario de muestras sólidas, en disolución, o en forma de hidrometalogel, se han registrado en un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau-3.

Los rendimientos cuánticos de emisión se han medido a partir de las muestras sólidas embebidas en lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), y soportadas sobre una lámina de cuarzo, haciendo uso de una esfera integradora Jobin-Yvon F-3018.

Los tiempos de vida de emisión se determinaron con el controlador de nanoLEDs Datastation FluoroHub-B por la técnica *Single Photon Counting*. El ajuste de los datos de decaimiento a funciones multiexponenciales se realizó con el software DAS6.

E.1.8. Determinación de estructuras por difracción de rayos-X de monocristal.

Los datos de difracción de rayos-X de monocristal han sido tomados con los difractómetros Nonius Kappa CCD (Mo $K_{\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito) o Bruker APEX-II CCD (Mo $K_{\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito), equipados ambos con un controlador de baja temperatura Oxford Instruments. Las estructuras se han resuelto haciendo uso del programa SHELXL-97¹⁶⁴ integrado en el paquete WinGX.¹⁶⁵

Los parámetros de ajuste de los modelos se calculan como sigue:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \overline{F_0^2}|}{\sum F_0^2} \quad \text{Ecuación E.2}$$

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad \text{Ecuación E.3}$$

$$\omega R(F^2) = \left\{ \frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega(F_0^2)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación E.4}$$

$$\omega^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP \quad \text{Ecuación E.5}$$

$$P = \frac{[F_0^2 + 2F_c^2]}{3} \quad \text{Ecuación E.6}$$

$$Goof = \left\{ \frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación E.7}$$

donde a y b (**Ecuación E.5**) son constantes ajustadas por el programa, y n y p (**Ecuación E.7**) son el número de datos y parámetros, respectivamente.

E.1.9. Medidas de conductividad molar en disolución.

La conductividad molar de disoluciones de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M se ha medido con un electrodo Jenway 4010.

E.1.10. Ensayos reológicos.

Los ensayos oscilatorios se realizaron en un reómetro HAAKE RheoStress 1 al que se acopló sistema oscilatorio de placa cónica (Ti; diámetro, 35 mm; ángulo del cono, 1°), a una temperatura constante, controlada por baño termostático, de 25.0°C .

E.1.11. Microscopía electrónica de transmisión TEM y cryo-STEM

Las muestras de cryo-STEM ($3 \mu\text{L}$ de suspensión acuosa soportada en un *grid* de carbono para TEM) se vitrificaron con etano líquido en un instrumento FEI Vitrobot, para ser transferidas bajo atmósfera de nitrógeno líquido a un *cryo-holder* Gatan TEM. Las muestras fueron manipuladas y observadas a 100 K. Las micrografías cryo-STEM se adquirieron con un instrumento Tecnai F30 (FEI) operado a 300 kV, acoplado a un detector HAADF.

E.1.12. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

Los experimentos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se realizaron en un espectrómetro Kratos AXIS Supra, haciendo uso de una fuente de radiación monocromática $\text{Al } K_\alpha$ (1486.6 eV) y operando a 12 kV y 10 mA, a temperatura ambiente.

E.1.13. Dispersión cuasi-elástica de neutrones.

Los experimentos de dispersión cuasi-elástica de neutrones se realizaron en el espectrómetro de retrodispersión y tiempo de vuelo IRIS, en la fuente de neutrones por espalación *ISIS Neutron and Muon Source* (Didcot, Reino Unido).¹⁴⁷ IRIS operó en su configuración de grafito pirolítico 002, en un rango dinámico desde -0.4 meV hasta 0.4 meV, con una resolución de 17.5 μeV , y abarcando un rango de Q de 0.42 – 1.85 \AA^{-1} .

E.2. Síntesis de precursores de reacción.

Los reactivos de acceso comercial empleados a lo largo de la memoria han sido adquiridos a Merck (Sigma-Aldrich), Alfa-Aesar o STREM, y se han empleado tal y como se recibieron.

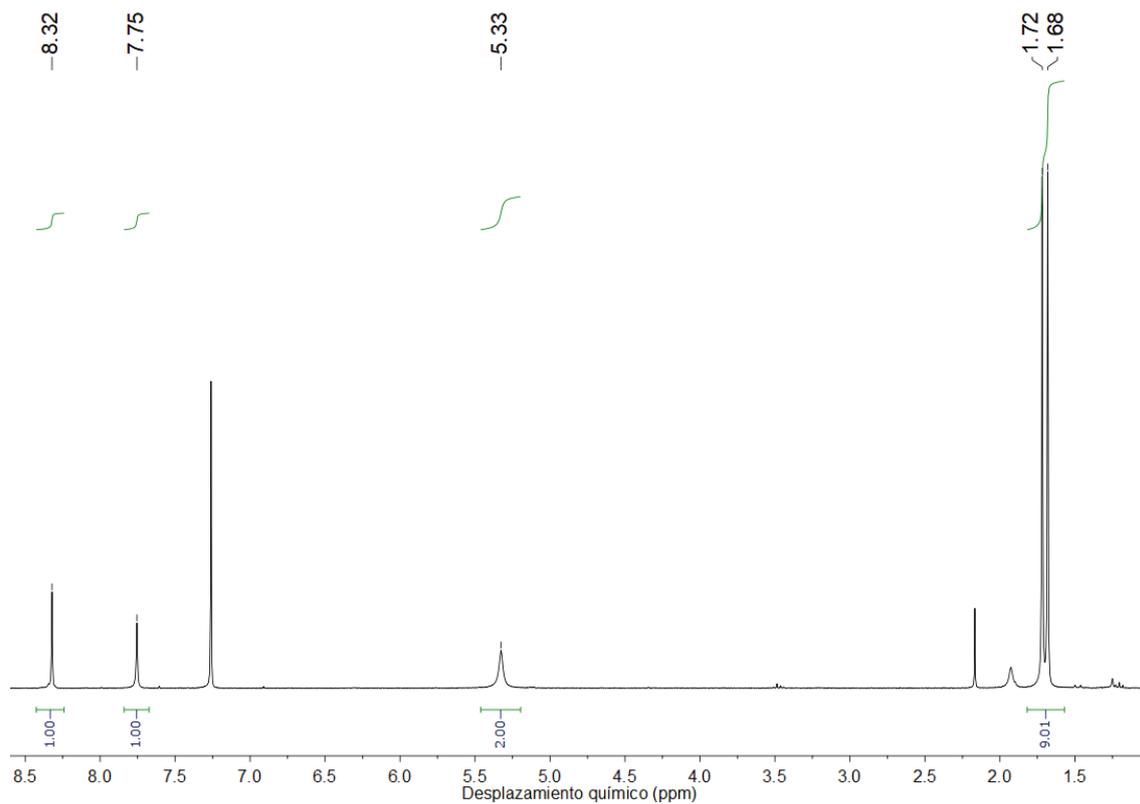
Para la síntesis de los precursores de reacción no comerciales $[\text{AuCl}(\text{tht})]$,¹⁶⁶ $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$,¹⁶⁷ $[\text{AuCl}(\text{PTA})]$,⁹⁸ $[\text{AuCl}(\text{DAPTA})]$,¹⁰⁵ $\text{Tl}(\text{acac})$ ¹⁶⁸ y $\text{Na}(\text{adeninato})$,¹⁶⁹ se han consultado las referencias que se detallan.

E.3. Síntesis de nuevos compuestos.

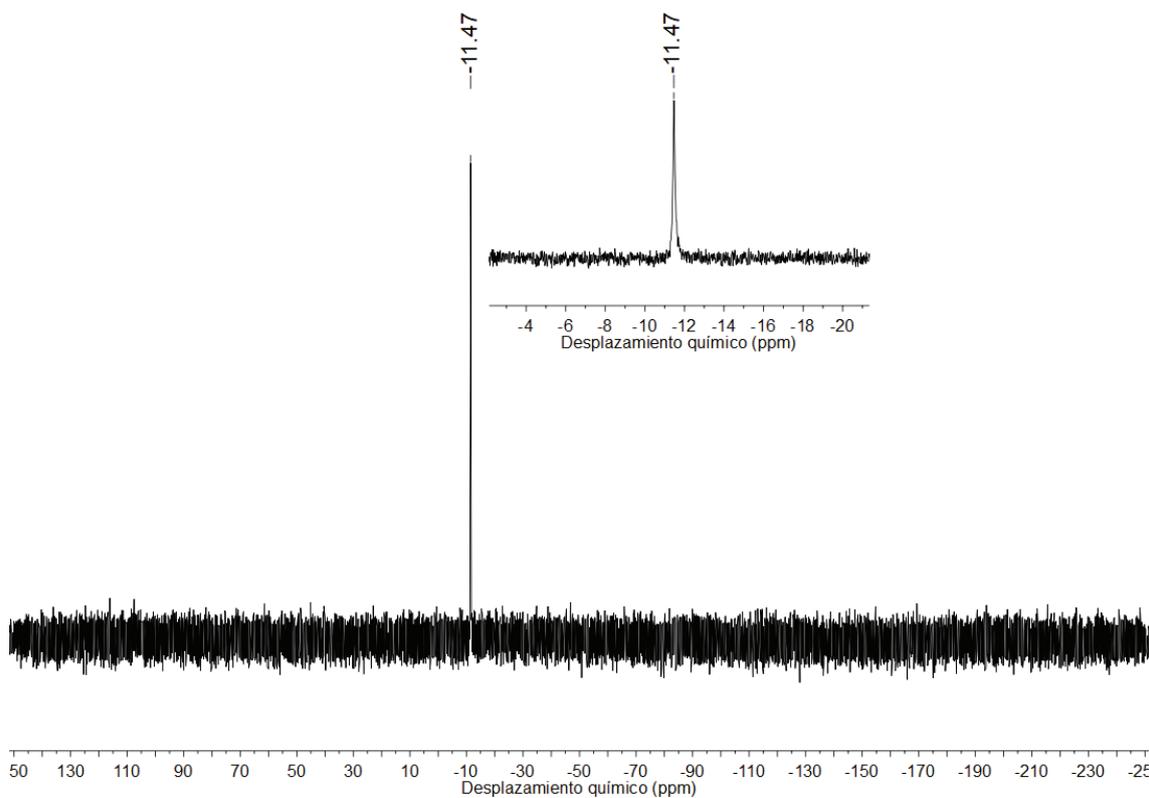
E.3.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (1).

Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ (0.3184 g, 1.03 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano se añade adeninato de sodio (0.1629 g, 1.04 mmol), y se calienta a reflujo durante 2.5 h. Transcurrido ese tiempo, se evapora la totalidad del disolvente a presión reducida y se trata el residuo sólido obtenido con 30 mL de etanol absoluto durante 30 min, filtrándose entonces la mezcla sobre tierra de diatomeas y carbón activo (en caso de observarse oro elemental). El filtrado incoloro así obtenido se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de $[\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})(\text{PMe}_3)]$ (0.3707 g, 0.91 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 88%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 8.32 (1H, s, ^2CH), 7.75 (1H, s, ^8CH), 5.33 (2H, s, NH_2), 1.72-1.68 (9H, d, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) δ /ppm: -11.47 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). UATR-IR (cm^{-1}): 3250 (NH_2), 3083 (NH_2), 2908 (NH_2). ESI-MS(+) m/z : 136.1 ($[\text{adenina}+\text{H}]^+$, calcd. 136.1), 273.0 ($[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, calcd. 273.0), 349.1 ($[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$, calcd. 349.1), 408.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, calcd. 408.1). ESI-MS(-) m/z : 134.1 ($[\text{adeninato}]^-$, calcd. 134.0). Análisis CHNS para $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{AuN}_5\text{P}$: C, 23.60; H, 3.22; N, 17.20. Hallado: C, 23.14; H, 3.03; N, 17.52.

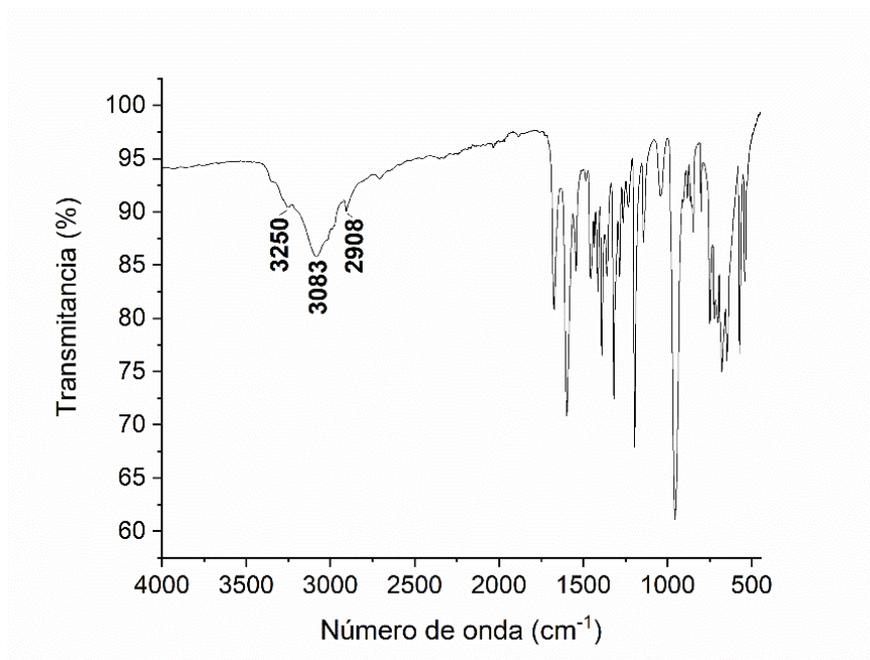
Sección Experimental



Espectro ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) de **1**.



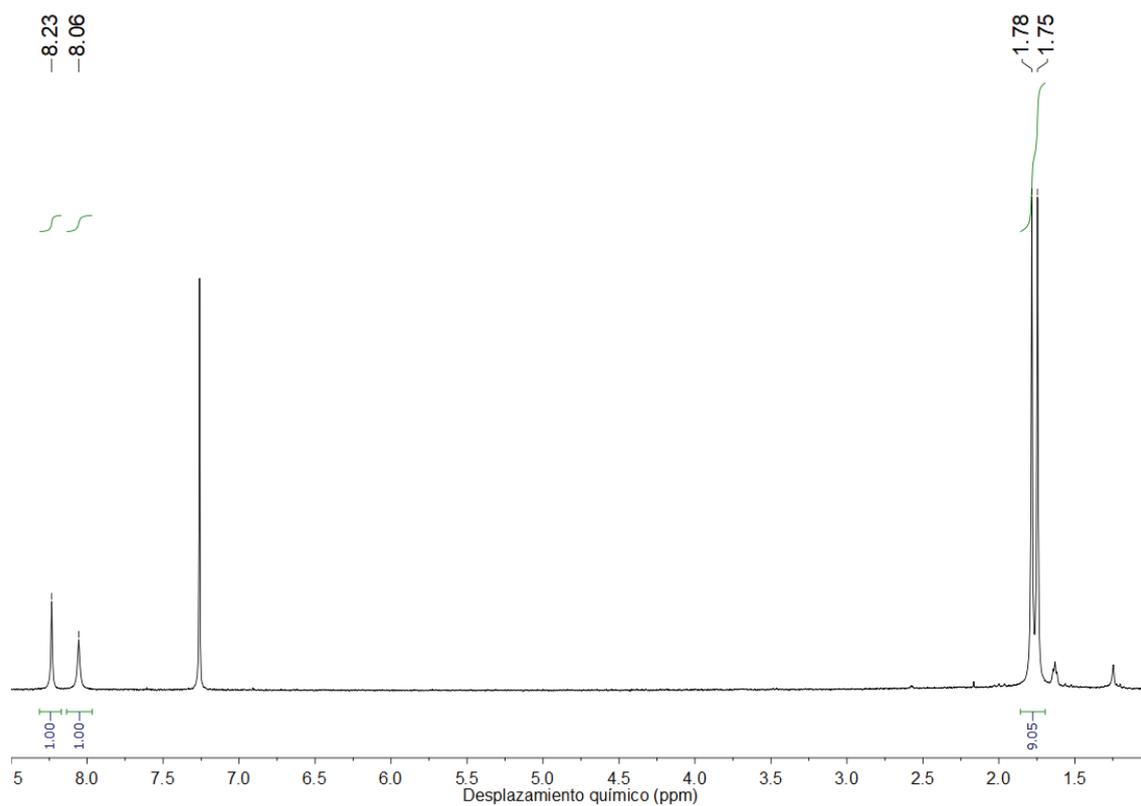
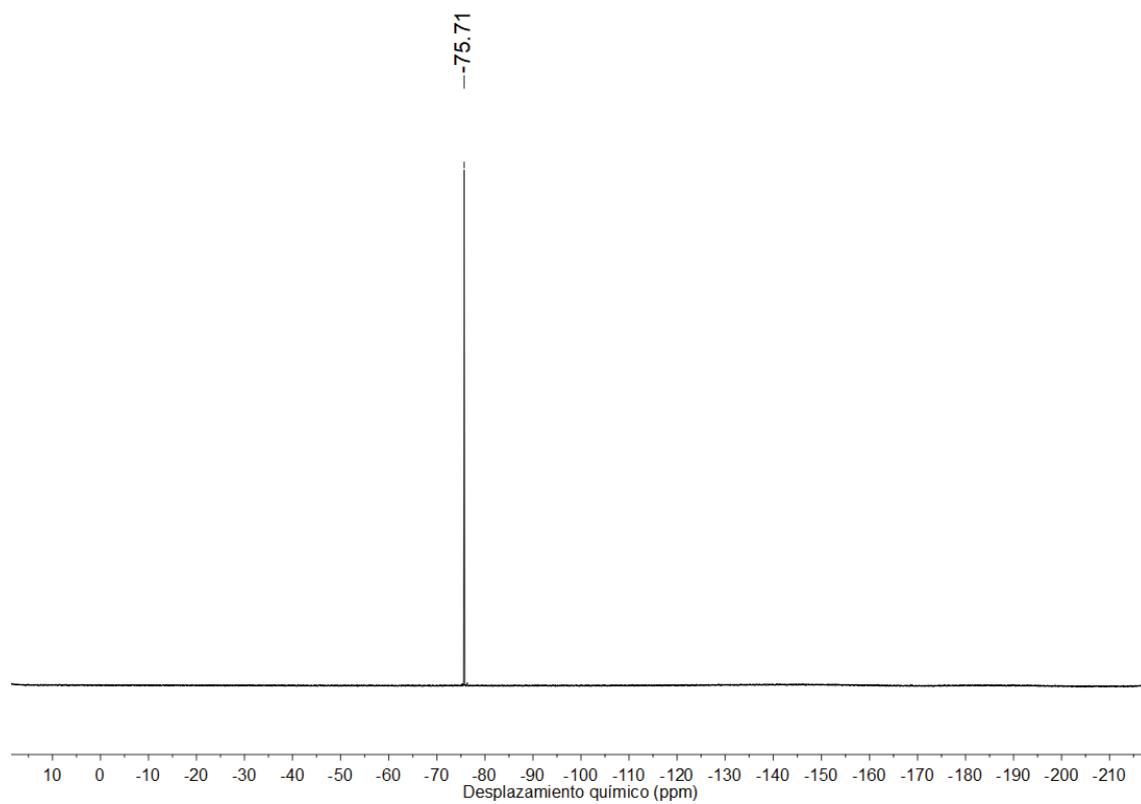
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) de **1**.



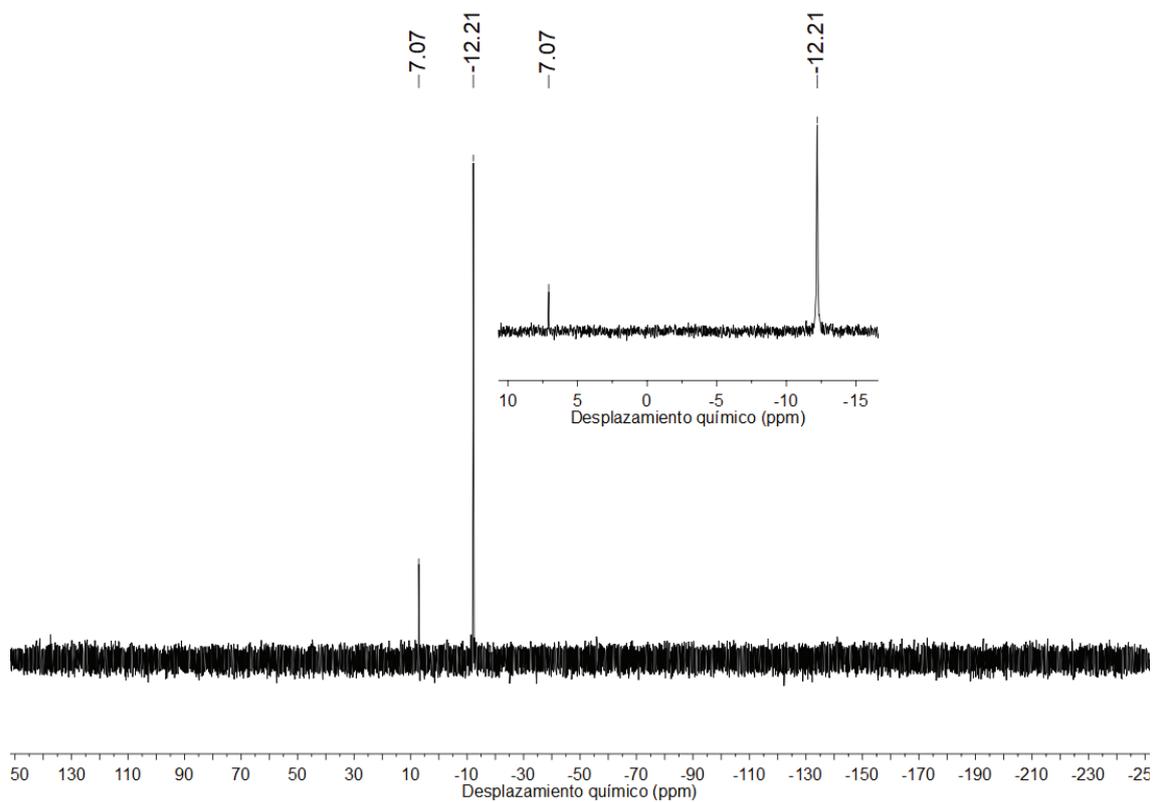
Espectro UATR-IR de 1.

E.3.2. Síntesis y caracterización de [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (2).

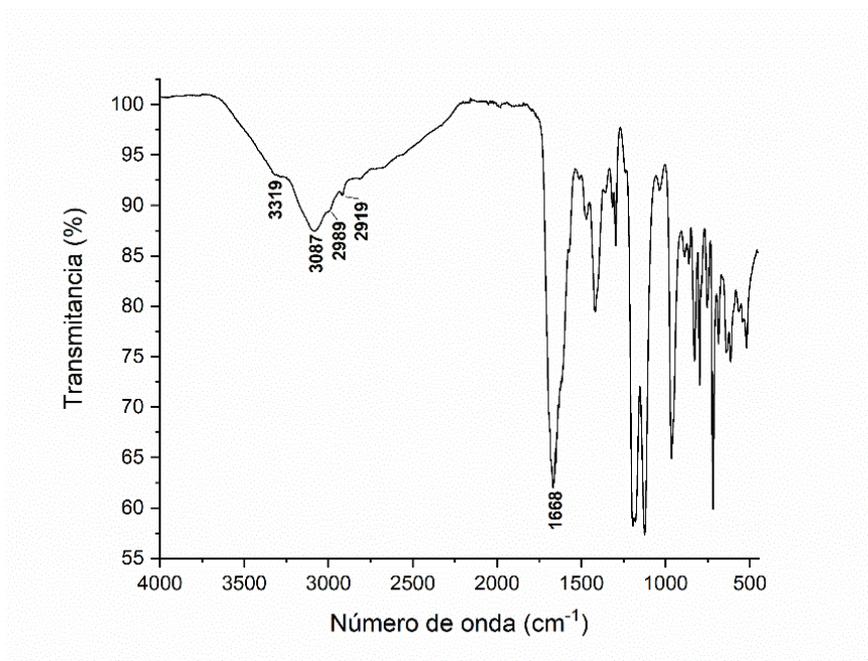
Se prepara una disolución de [AuCl(PMe₃)] (0.2000 g, 0.65 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, y se enfría a 0 °C en un baño refrigerante. Una vez fría, se añade Ag(OCOCF₃) (0.1434 g, 0.65 mmol) a la disolución, que se mantiene bajo agitación y protegida de la luz durante 2 h. Entonces, se retira el matraz de reacción del baño refrigerante y se filtra al aire sobre tierra de diatomeas y carbón activo (en caso de observarse oro elemental) su contenido, eliminándose así el AgCl formado. Al filtrado incoloro obtenido, que contiene [Au(OCOCF₃)(PMe₃)], se le añade adenina (0.0878 g, 0.65 mmol) y se mantiene bajo agitación durante 1 h, transcurrida la cual se filtra de nuevo sobre tierra de diatomeas para eliminar la adenina no reaccionada. El filtrado incoloro se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (0.2700 g, 0.52 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 80%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8.23 (1H, s, ²CH), 8.06 (1H, s, ⁸CH), 1.78-1.75 (9H, d, ²J_{PH} = 11 Hz, P(CH₃)₃). ¹⁹F RMN (282 MHz, CDCl₃) δ/ppm: -75.71 (s, (CF₃CO₂)⁻). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CDCl₃) δ/ppm: -12.21 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 3307 (NH₂), 3076 (NH₂), 2980 (NH₂), 1661 (C=O). ESI-MS(+) *m/z*: 408.1 ([M]⁺, calcd. 408.1). ESI-MS(-) *m/z*: 113.0 ([CF₃CO₂]⁻, calcd. 113.0). Λ_M (MeOH): 92.6 cm²·Ω⁻¹·mol⁻¹. Análisis CHNS para C₁₀H₁₄AuF₃N₅O₂P: C, 23.04; H, 2.71; N, 13.44. Hallado: C, 23.64; H, 2.79; N, 13.57.

Espectro ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) de **2**.Espectro ^{19}F RMN (282 MHz, CDCl_3) de **2**.

Sección Experimental



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) de 2.



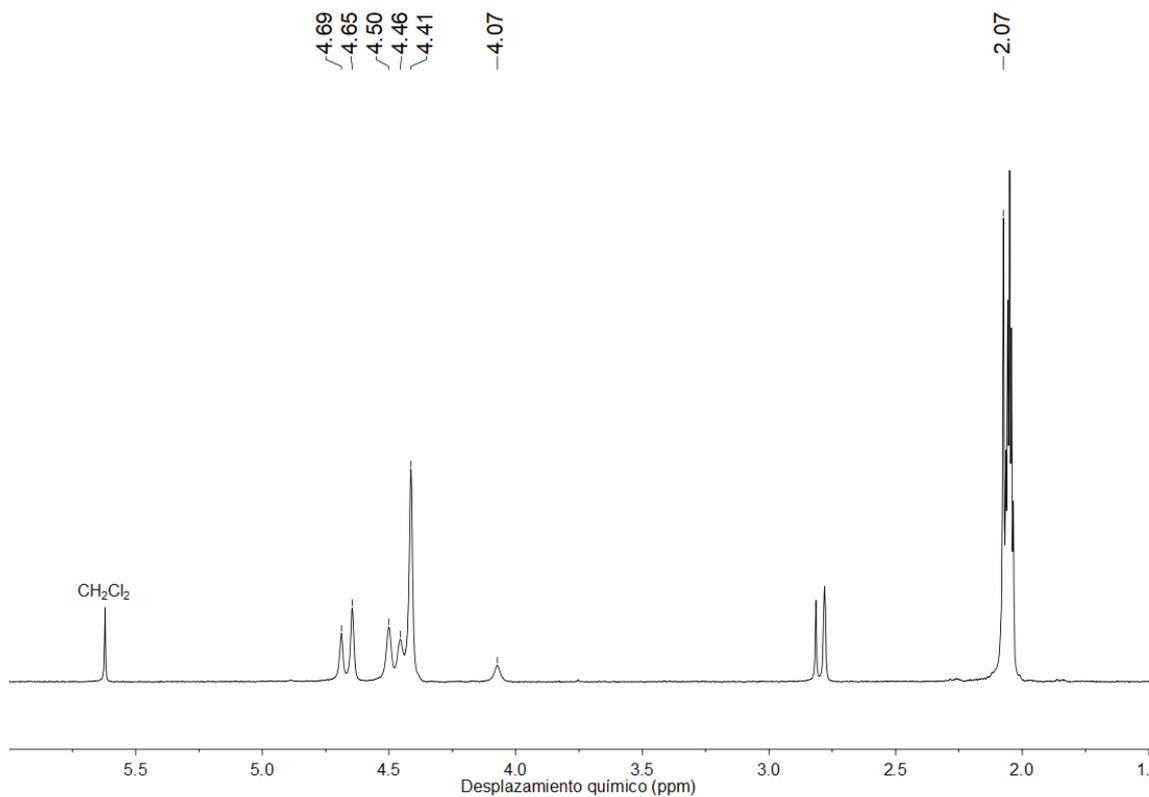
Espectro UATR-IR de 2.

E.3.3. Síntesis y caracterización de [Au(acac)(PTA)] (3).

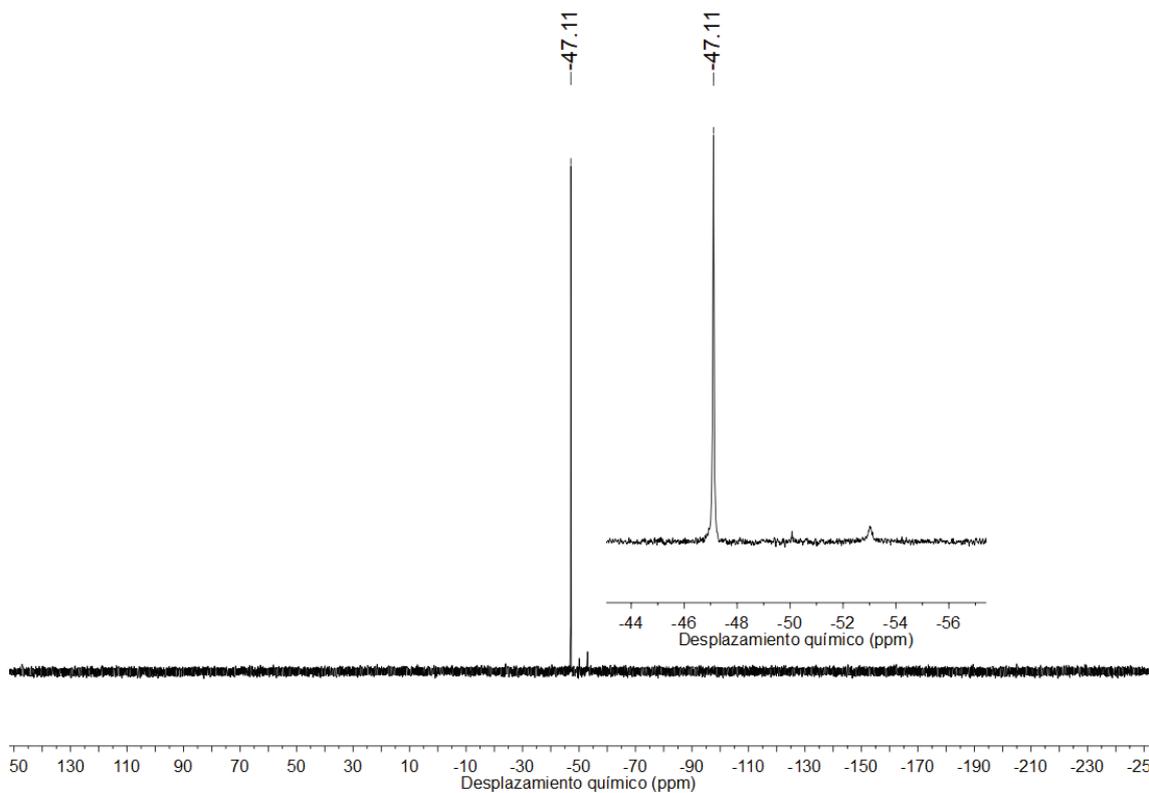
Sobre una suspensión de [AuCl(PTA)] (0.2523 g, 0.65 mmol) en 25 mL de diclorometano se añaden 1.2 equivalentes de Tl(acac) (0.2372 g, 0.78 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 6 h protegida de la luz, filtrándose entonces sobre tierra de diatomeas para retirar el TlCl formado. El filtrado amarillo así obtenido se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(acac)(PTA)] (0.2629 g, 0.58 mmol) como un sólido ocre por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 90%. ^1H RMN (300 MHz, $(\text{D}_3\text{C})_2\text{CO}$) δ/ppm : 4.69-4.46 (AB q, NCH₂N), 4.41 (ps, PCH₂N), 4.07 (bs, CH), 2.07 (s, CH₃). * $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, $(\text{D}_3\text{C})_2\text{CO}$) δ/ppm : -47.11. UATR-IR (cm^{-1}): 1638 (C=O). ESI-MS(+) m/z : . Análisis CHNS para C₁₁H₁₉AuN₃O₂P: C, 29.15; H, 4.23; N, 9.27. Hallado: C, 27.43; H, 3.91; N, 8.72.

* El solapamiento de las señales hace imposible proporcionar valores de integral en ^1H RMN.

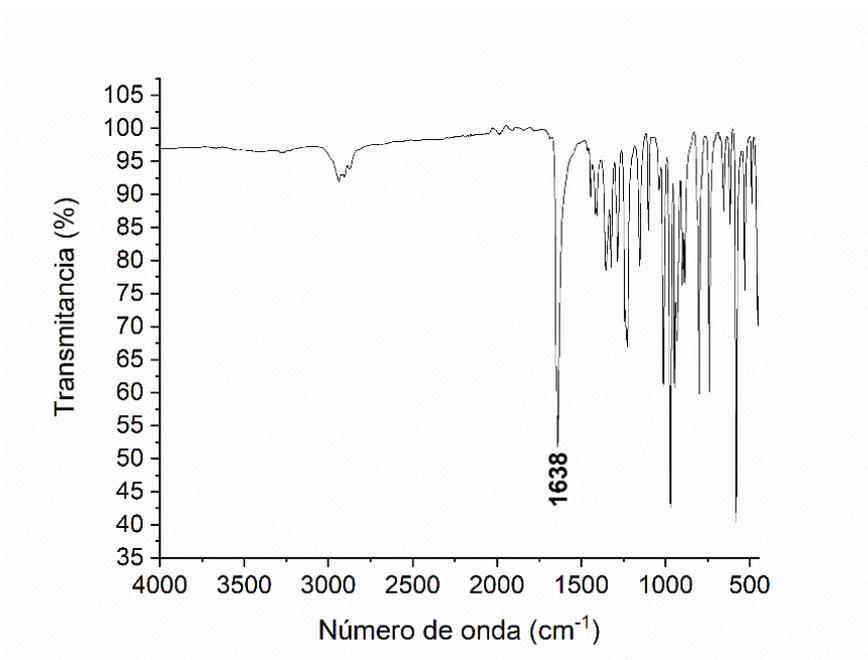
Sección Experimental



Espectro ¹H RMN (300 MHz, (D₃C)₂CO) de **3**.



Espectro ³¹P {¹H} RMN (121 MHz, (D₃C)₂CO) de **3**.

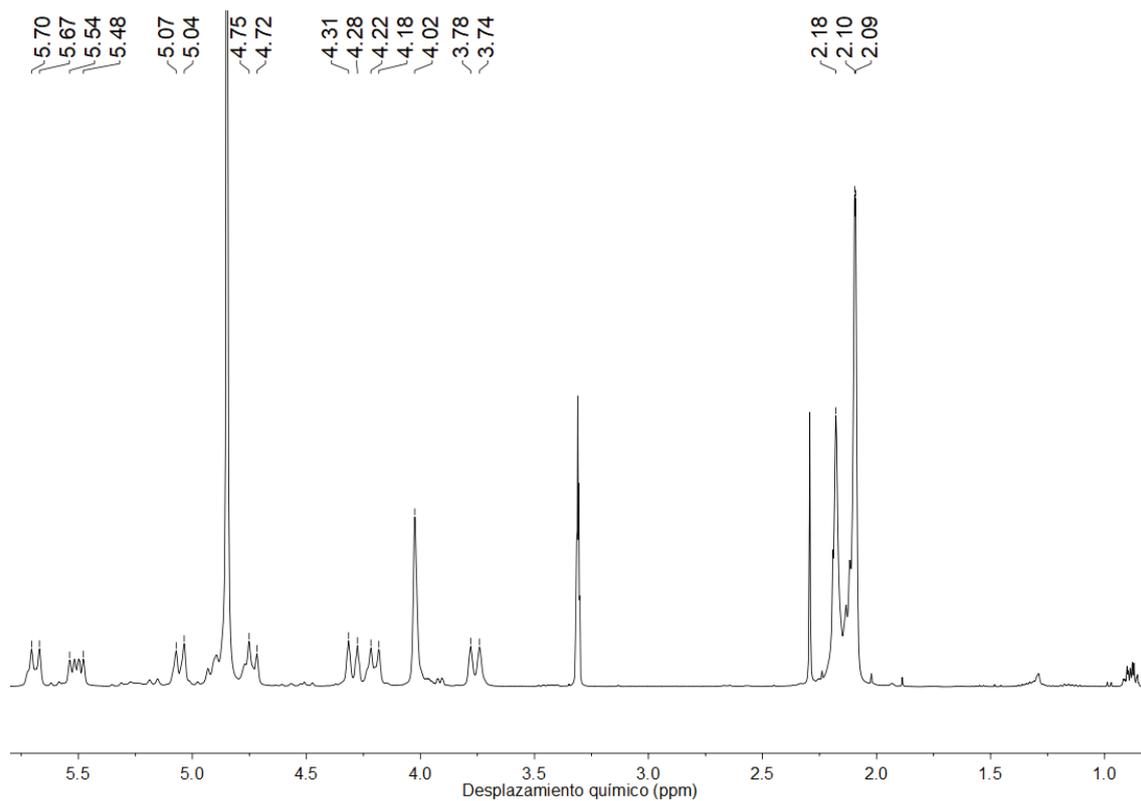
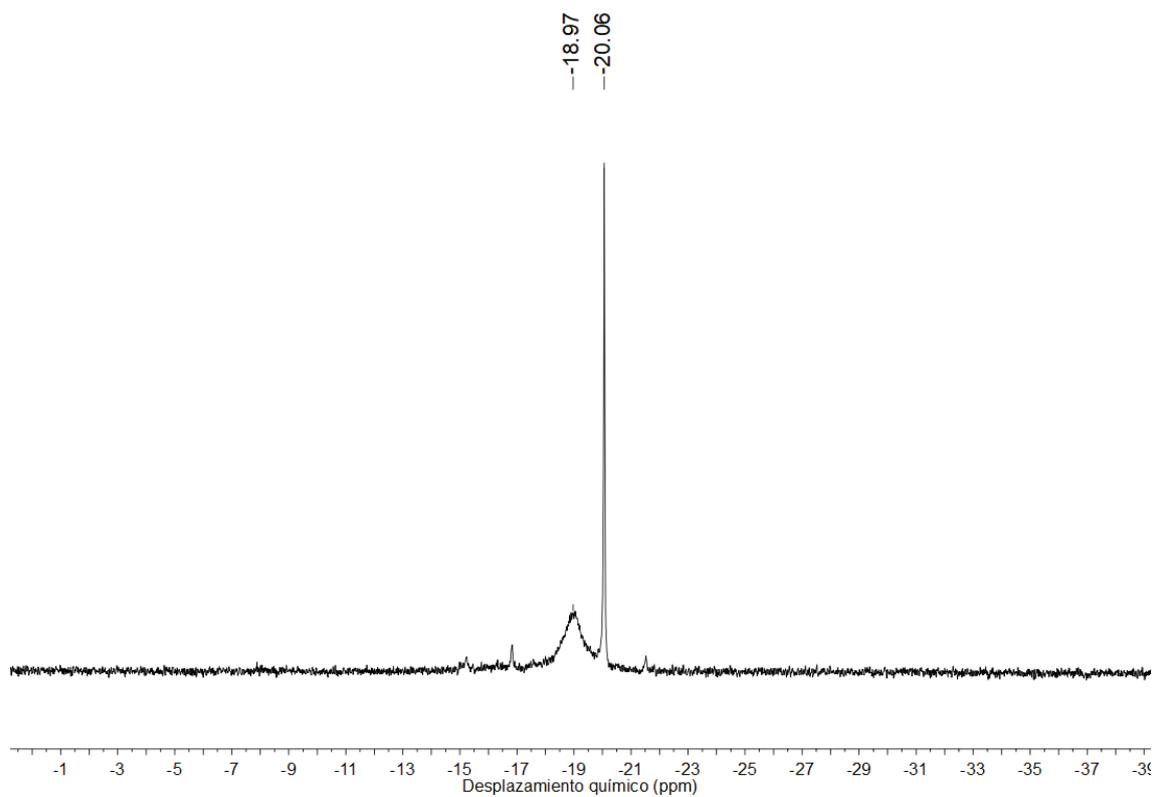


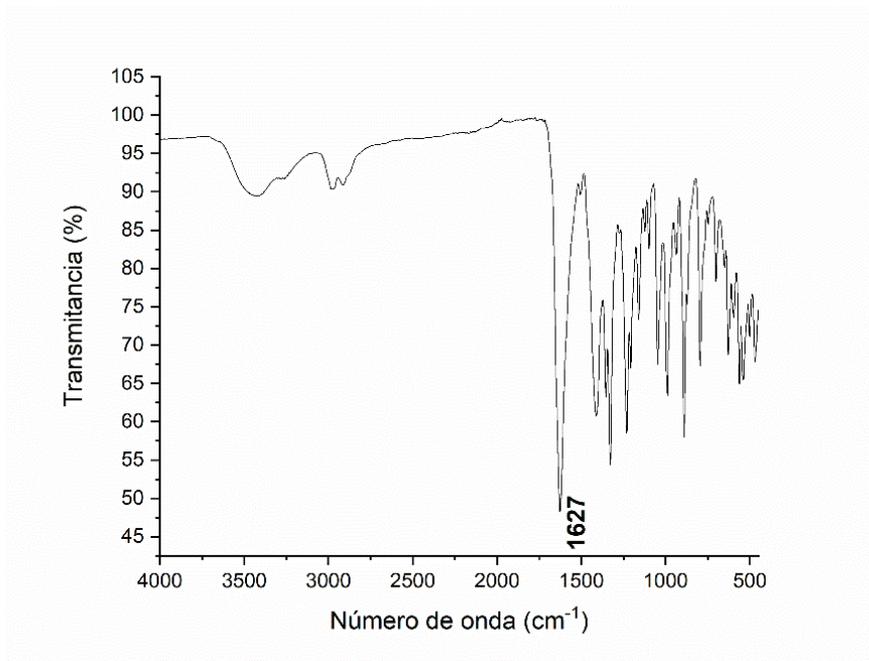
Espectro UATR-IR de 3.

E.3.4. Síntesis y caracterización de [Au(acac)(DAPTA)] (4).

Sobre una disolución de [AuCl(DAPTA)] (0.2004 g, 0.43 mmol) en 25 mL de etanol absoluto se añaden 1.2 equivalentes de Tl(acac) (0.1601 g, 0.53 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 24 h protegida de la luz, filtrándose entonces sobre tierra de diatomeas para retirar el TlCl formado, y lavándose aquélla con 3 · 5 mL de etanol absoluto. El filtrado amarillo así obtenido se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(acac)(DAPTA)] (0.1840 g, 0.35 mmol) como un sólido ocre por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 81%. ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 5.70-5.67 (m, NCH₂N), 5.54-5.48 (m, NCH₂P), 5.07 (m, NCH₂N), 5.04 (m, NCH₂P), 4.75-4.72 (m, NCH₂N), 4.31-4.28 (m, NCH₂P), 4.22-4.18 (m, NCH₂N), 4.02 (s, NCH₂P), 3.78-3.74 (m, NCH₂P), 2.18 (m, COCH₃), 2.10-2.09 (m, NCOCH₃). * ³¹P {¹H} RMN (121 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -18.97 (bs, DAPTA), -20.06 (s, DAPTA). UATR-IR (cm⁻¹): 1627 (C=O). Análisis CHNS para C₁₄H₂₃AuN₃O₄P: C, 32.01; H, 4.41; N, 8.00. Hallado: C, 32.10; H, 4.48; N, 7.95.

* El solapamiento de las señales hace imposible proporcionar valores de integral, así como una asignación exacta de las resonancias, en ¹H RMN.

Espectro ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) de **4**.Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) de **4**.

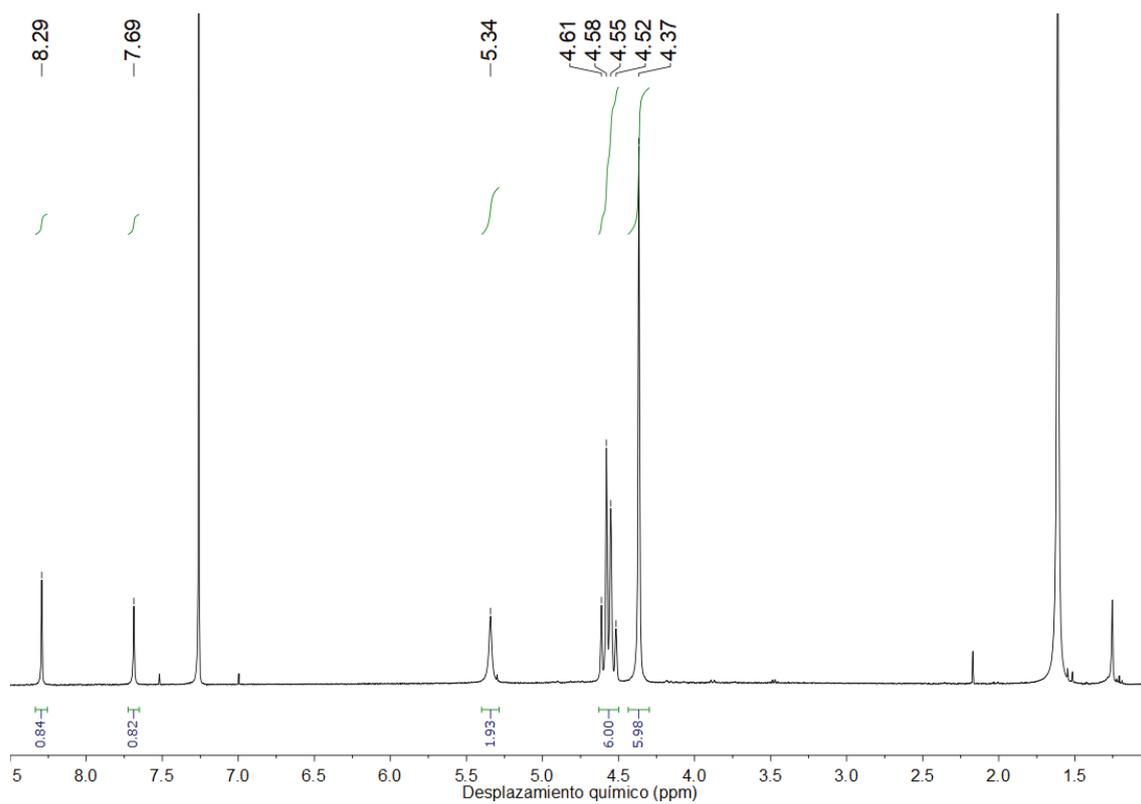


Espectro UATR-IR de 4.

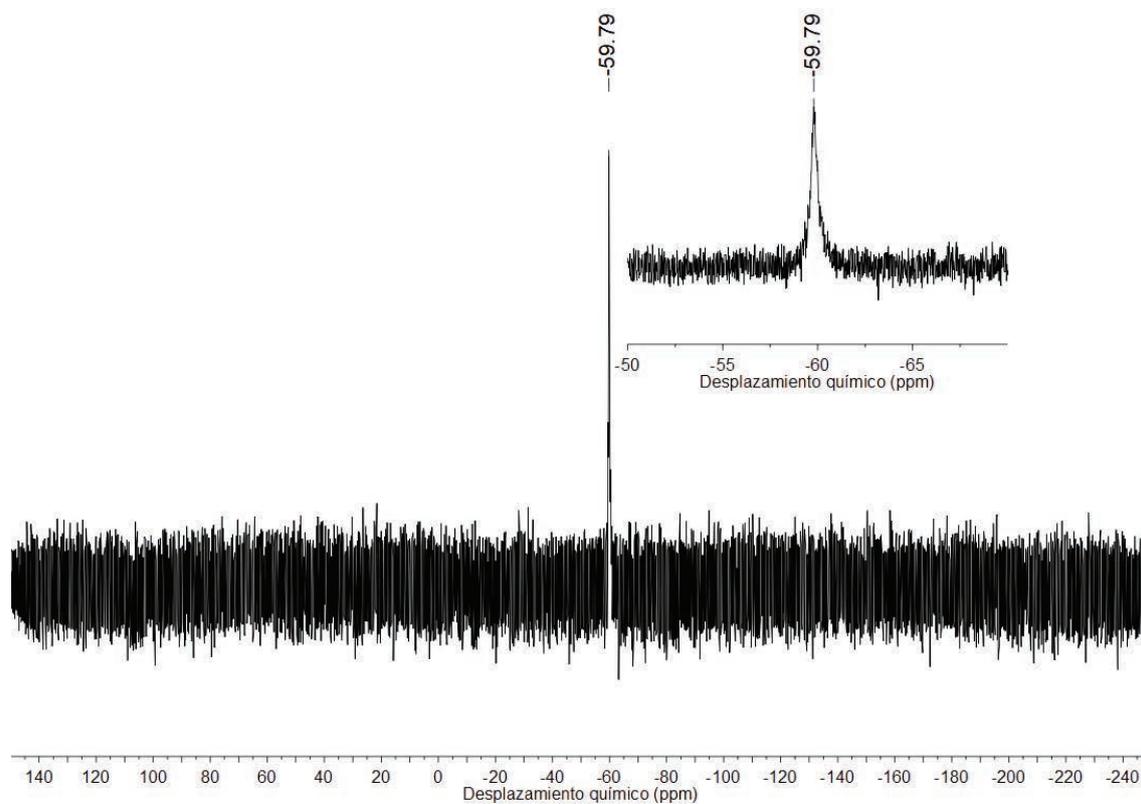
E.3.5. Síntesis y caracterización de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (5).

Sobre una suspensión de [Au(acac)(PTA)] (0.1004 g, 0.22 mmol) en 30 mL de etanol absoluto se añade adenina (0.0297 g, 0.22 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 6 h, filtrándose entonces sobre tierra de diatomeas. El filtrado incoloro se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)] (0.0908 g, 0.19 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 85%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8.29 (1H, s, ²CH), 7.69 (1H, s, ⁸CH), 5.37 (2H, s, NH₂), 4.56 (6H, AB q, NCH₂N), 4.37 (6H, ps, PCH₂N). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CDCl₃) δ/ppm: -60.02 (s, PTA). UATR-IR (cm⁻¹): 3320 (NH₂), 3130 (NH₂), 2936 (NH₂). ESI-MS(+) *m/z*: 489.1 ([M+H]⁺, calcd: 489.1), 511.1 ([Au(PTA)₂]⁺, calcd: 511.2), 842.1 ([{Au(PTA)}₂(adeninato)]⁺, calcd: 842.1). Análisis CHNS para C₁₁H₁₆AuN₈P: C, 23.58; H, 4.32; N, 20.00. Hallado: C, 23.54; H, 4.40; N, 19.94.

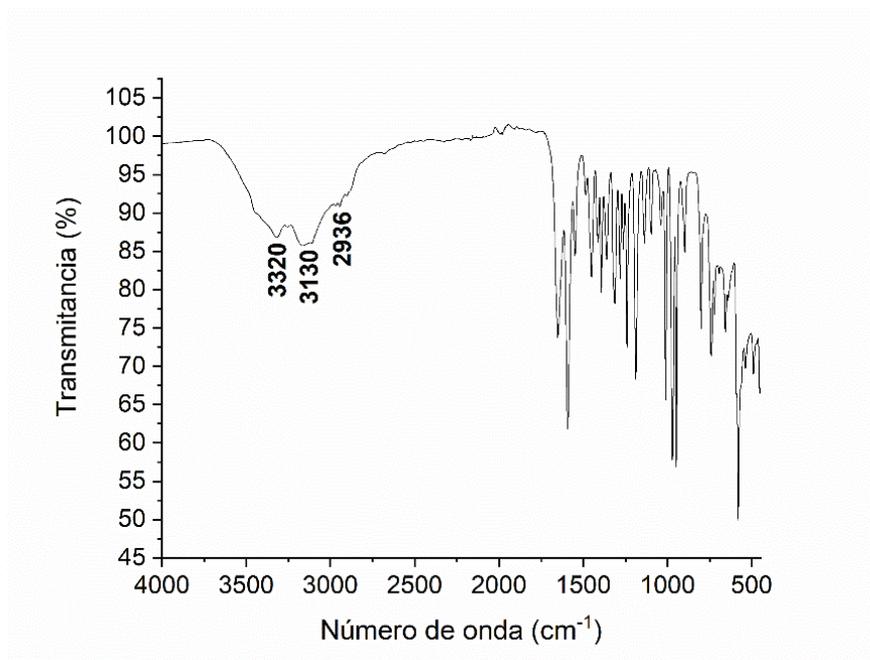
Sección Experimental



Espectro ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) de **5**.

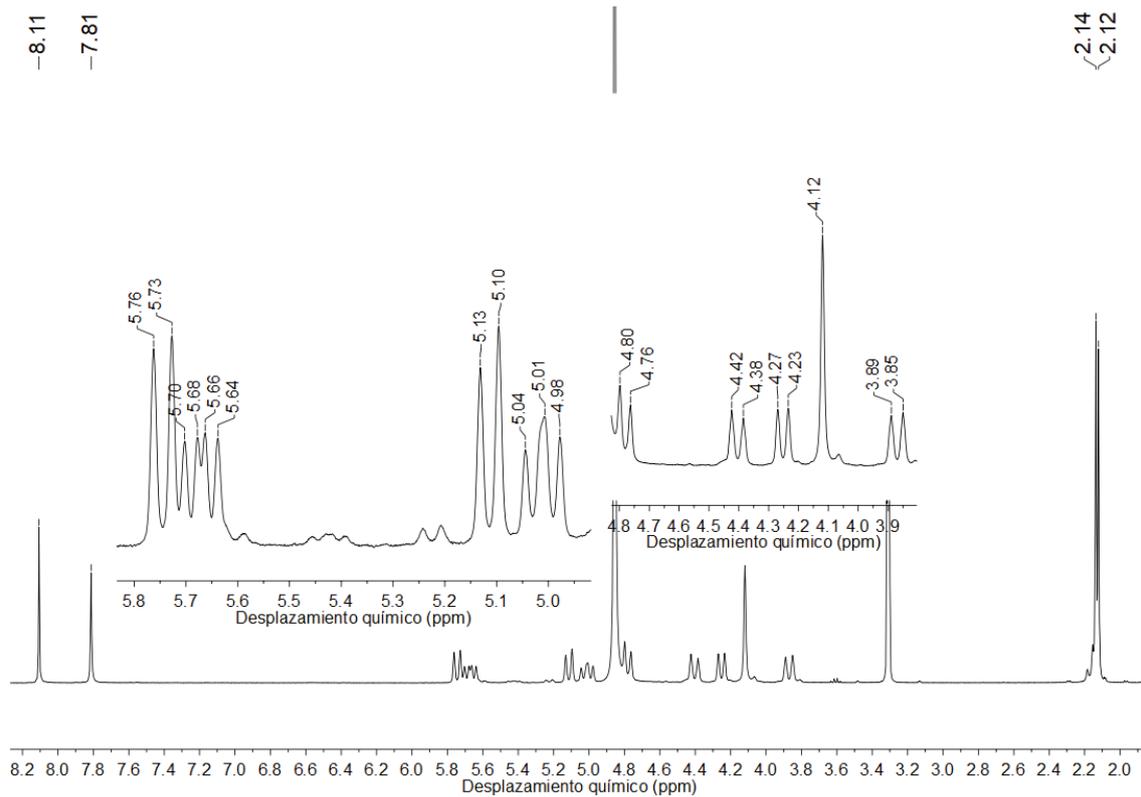


Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) de **5**.

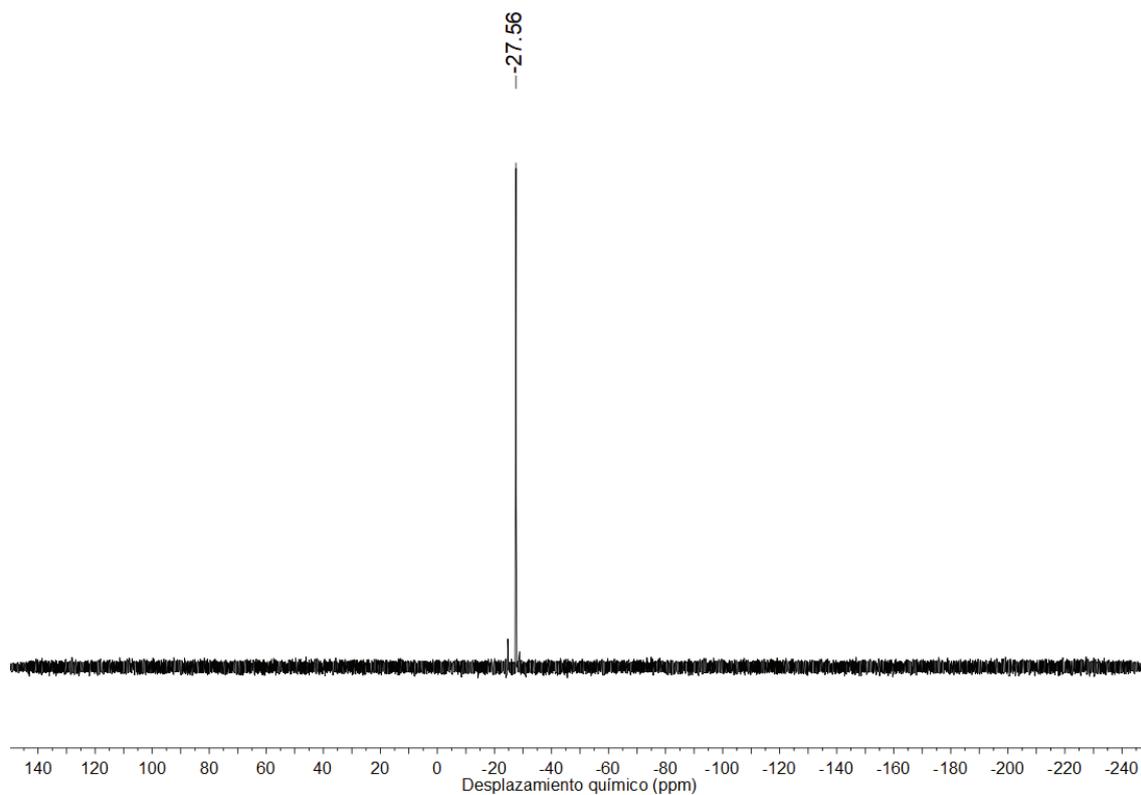
Espectro UATR-IR de **5**.

E.3.6. Síntesis y caracterización de [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)] (6).

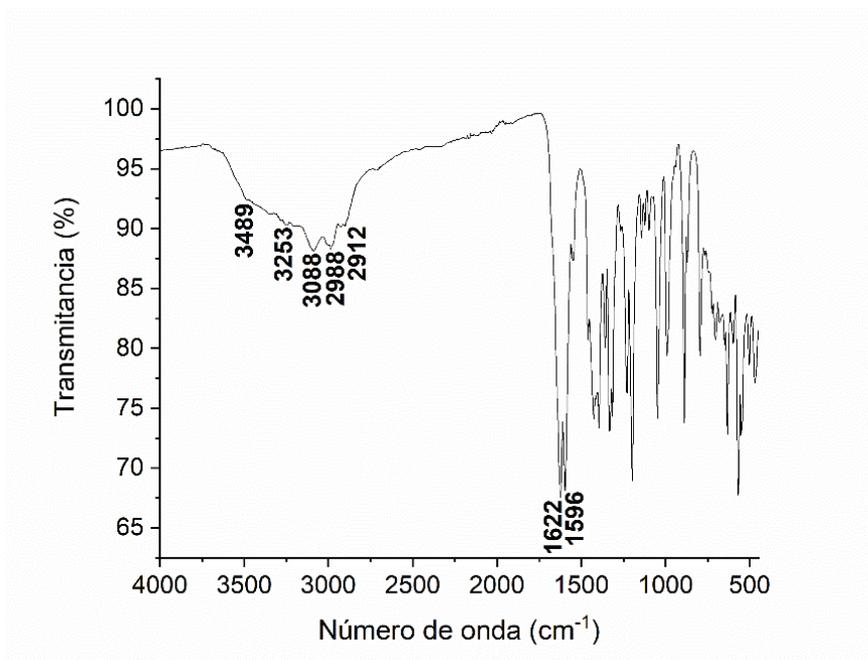
Sobre una disolución marrón de [Au(acac)(DAPTA)] (0.1000 g, 0.19 mmol) en 20 mL de etanol absoluto se añade adenina (0.0260 g, 0.19 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 6 h, observándose un leve blanqueamiento en el color de la suspensión. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)] (0.0980 g, 0.18 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 91%. ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 8.11 (1H, s, ²CH), 7.81 (1H, s, ⁸CH), 5.76-5.73 (1H, d, *J* = 9 Hz, NCH₂N), 5.70-5.64 (1H, dd, *J* = 12 Hz, 6 Hz, NCH₂P), 5.13-5.10 (1H, d, *J* = 9 Hz, NCH₂N), 5.04-4.98 (1H, m, NCH₂P), 4.80-4.76 (1H, d, *J* = 12 Hz, NCH₂N), 4.42-4.38 (1H, m, NCH₂P), 4.27-4.23 (1H, d, *J* = 12 Hz, NCH₂N), 4.12 (2H, s, NCH₂P), 3.89-3.85 (1H, d, *J* = 12 Hz, NCH₂P), 2.14 (3H, s, COCH₃), 2.12 (3H, s, COCH₃). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -27.56 (s, DAPTA). UATR-IR (cm⁻¹): 3489 (NH₂), 3253 (NH₂), 3088 (NH₂), 2988 (NH₂), 2912 (NH₂), 1622 (C=O), 1596 (C=O). ESI-MS(+) *m/z*: 561.1 ([M+H]⁺, calcd: 561.1). ESI-MS(-) *m/z*: 134.1 ([adeninato]⁻, calcd: 134.0). Análisis CHNS para C₁₄H₂₀AuN₈O₂P: C, 30.01; H, 3.60; N, 20.00. Hallado: C, 28.66; H, 3.82; N, 17.83.



Espectro ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) de **6**.



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) de **6**.



Espectro UATR-IR de 6.

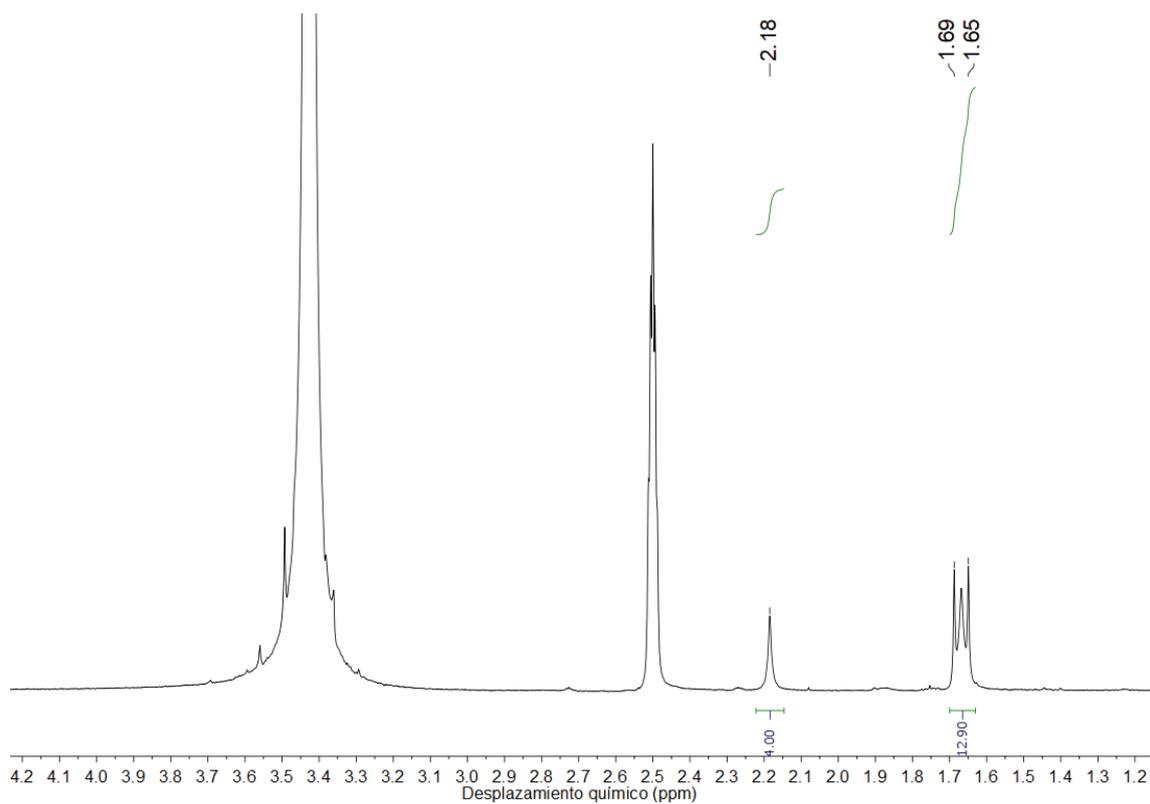
E.3.7. Síntesis de [(AuCl)₂(μ-diphos)] (diphos = *dmpe* (7), *dmpm* (8)).

Sobre una disolución de [AuCl(tht)] (0.2500 g, 0.78 mmol para **7**; 0.2500 g, 0.78 mmol para **8**), en 30 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, se añade un volumen apropiado de la difosfina pura (*dmpe*, 0.39 mmol para **7**; *dmpm*, 0.39 mmol para **8**), formándose al instante el producto deseado como un precipitado sólido de color blanco. Tras 2 h de agitación constante, se abre el matraz de reacción al aire y se aísla [(AuCl)₂(μ-diphos)] (0.2323 g, 0.38 mmol para **7**; 0.2082 g, 0.35 mmol para **8**) por filtración de su contenido, lavándose el sólido con fracciones de 3 · 10 mL THF + 1 · 10 mL *n*-hexano. Rendimiento: 97% (**7**), 91% (**8**).

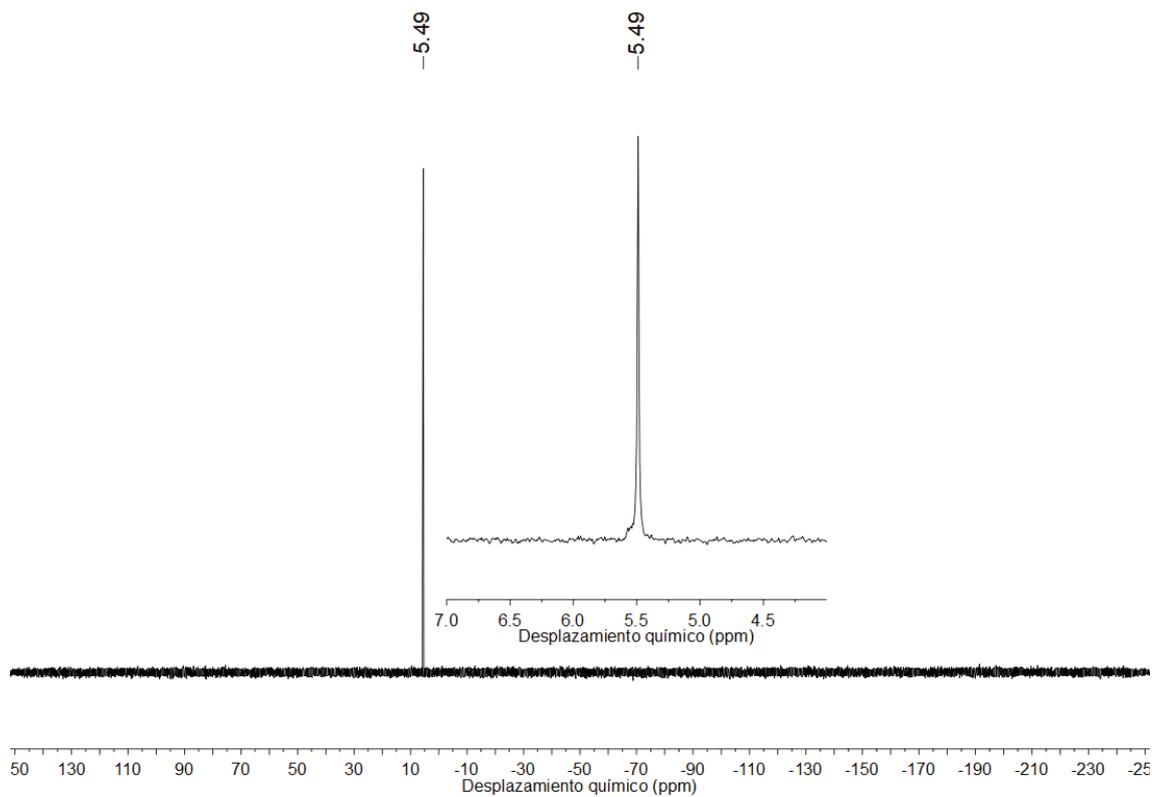
Datos analíticos y espectroscópicos de **7**: ¹H RMN (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 2.18 (4H, ps, P(CH₂)₂P), 1.69-1.65 (12H, m, P(CH₃)₂). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 5.49 (s, P(CH₃)₂). FT-IR (cm⁻¹): 310 (AuCl). Análisis CHNS para C₆H₁₆Au₂Cl₂P₂: C, 11.72; H, 2.62. Hallado: C, 11.70; H, 2.60.

Datos analíticos y espectroscópicos de **8**: ¹H RMN (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 2.91-2.83 (2H, t, ²J_{PH} = 12.6 Hz, P(CH₂)P), 1.83-1.80 (12H, m, P(CH₃)₂). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 5.49 (s, P(CH₃)₂). FT-IR (cm⁻¹): 321 (AuCl). Análisis CHNS para C₅H₁₄Au₂Cl₂P₂: C, 9.99; H, 2.35. Hallado: C, 10.44; H, 2.59.

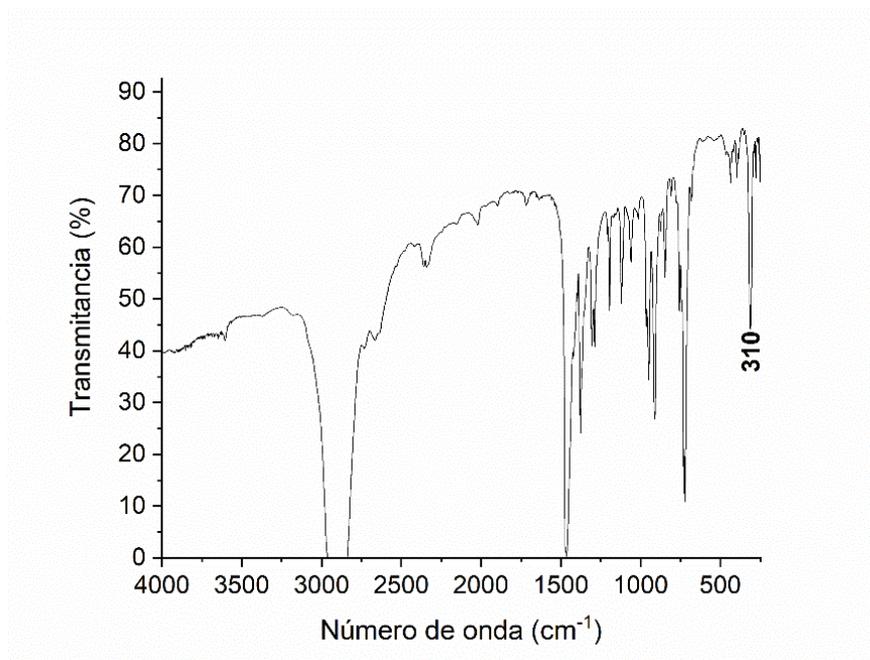
Sección Experimental



Espectro ¹H RMN (300 MHz, (CD₃)₂SO) de 7.

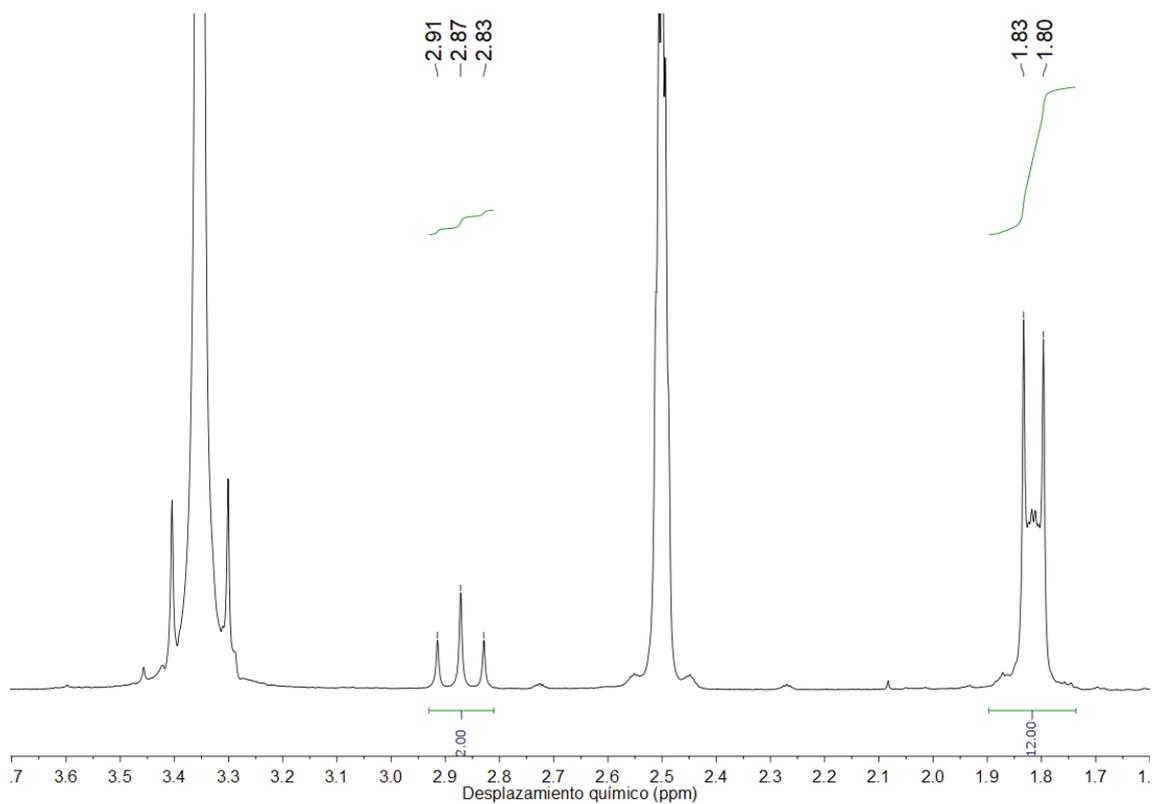


Espectro ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, (CD₃)₂SO) de 7.

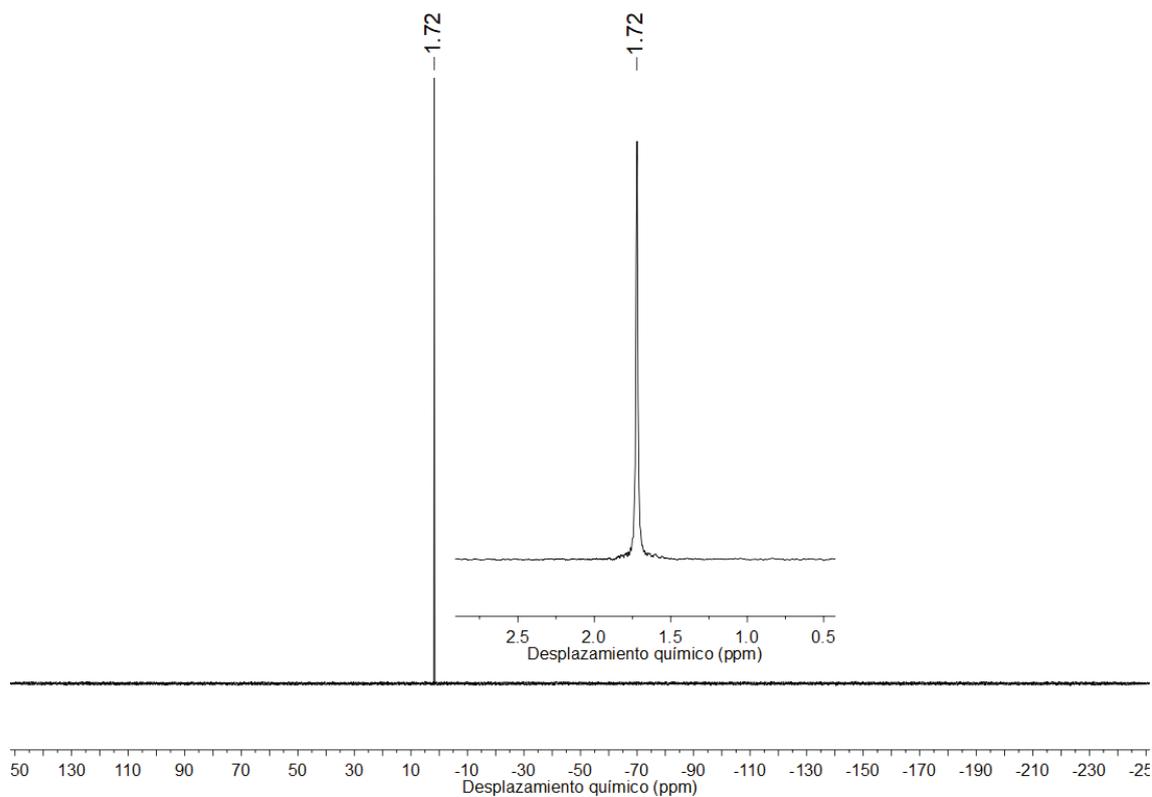


Espectro FT-IR de 7.

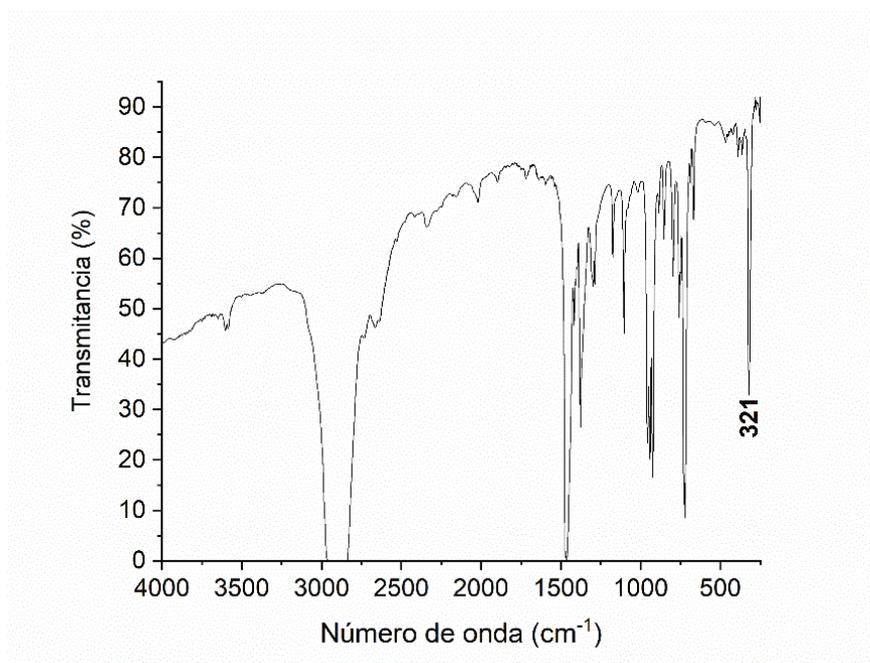
Sección Experimental



Espectro ^1H RMN (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de **8**.

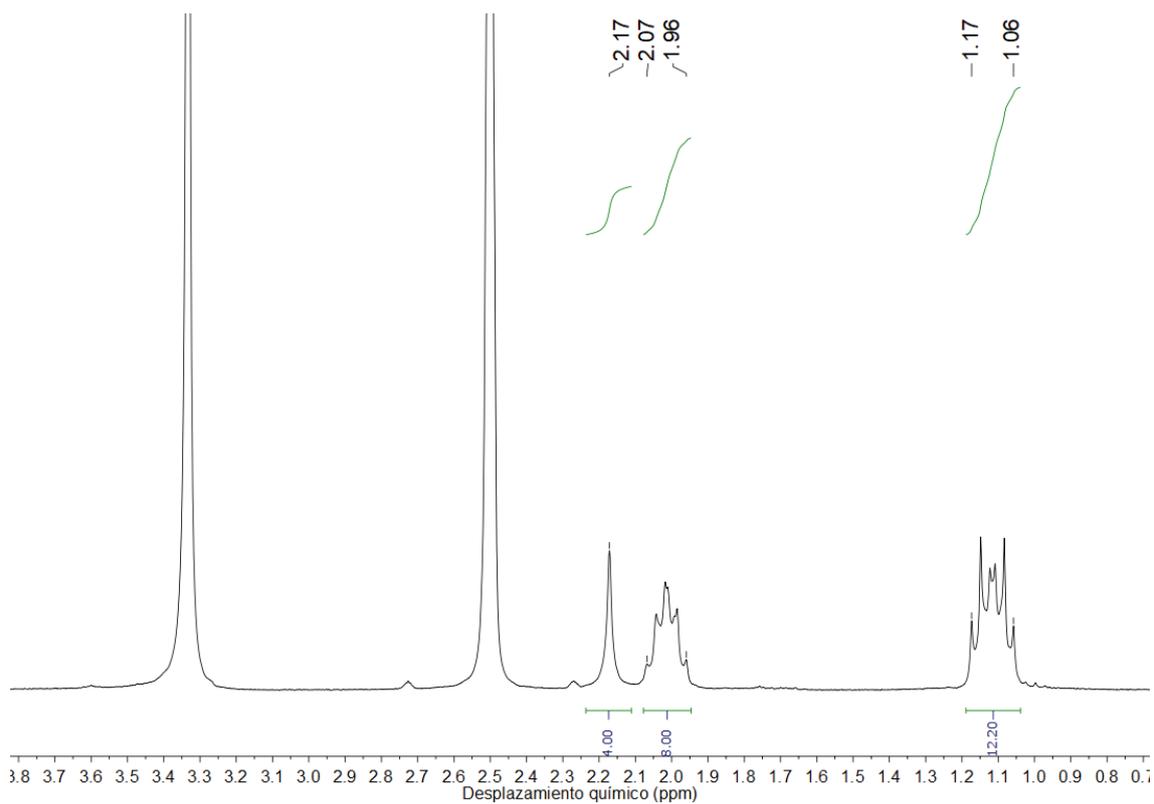
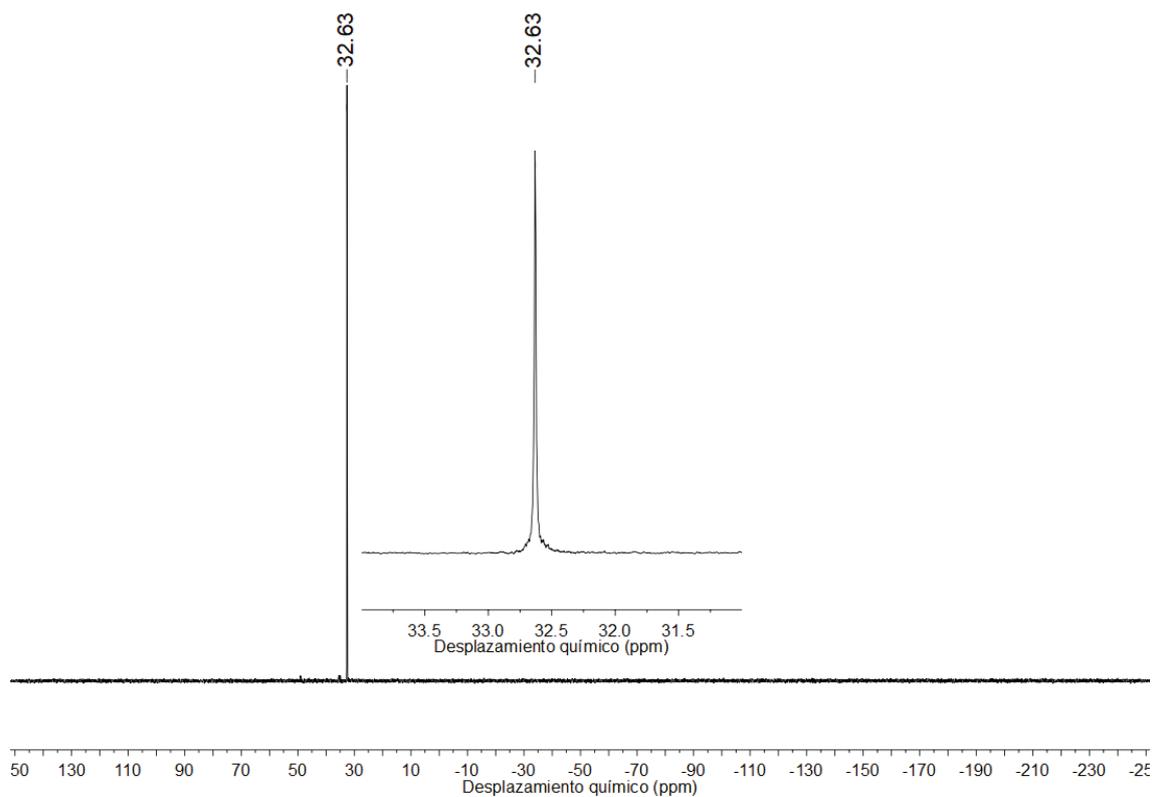


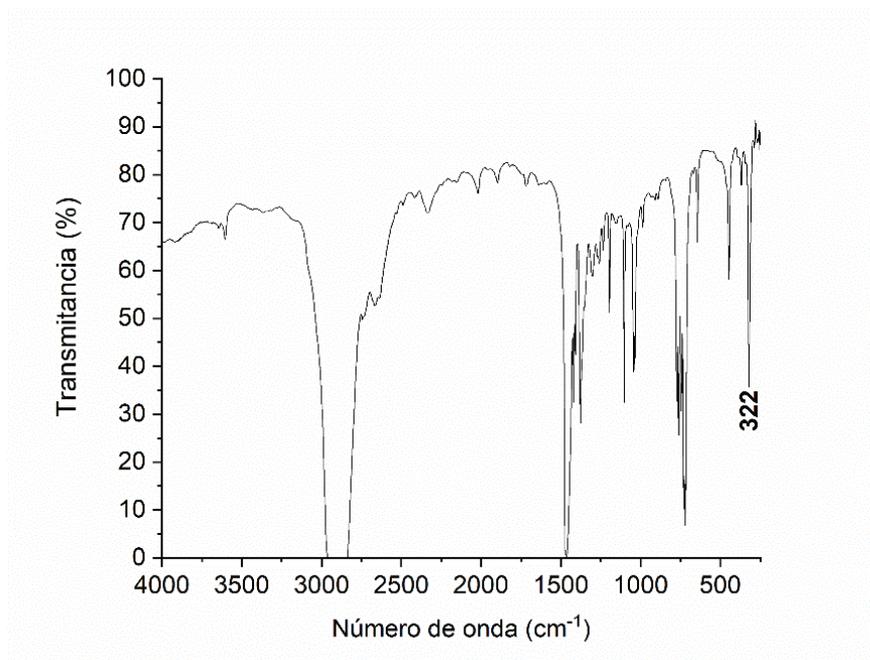
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de **8**.

Espectro FT-IR de **8**.

E.3.8. Síntesis de [(AuCl)₂(μ-depe)] (9).

Sobre una disolución de [AuCl(tht)] (0.3162 g, 0.99 mmol) en 50 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, se añade un volumen apropiado de la difosfina *depe* pura (0.50 mmol). Tras 1 h de agitación constante, se reduce la disolución transparente a pequeño volumen y se fuerza la precipitación de [(AuCl)₂(μ-depe)] (0.2690 g, 0.40 mmol) como un sólido blanco por adición de 30 mL de dietiléter. Rendimiento: 81%. ¹H RMN (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 2.17 (4H, ps, P(CH₂)₂P), 2.07-1.96 (8H, m, P(CH₂CH₃)₂), 1.17-1.06 (12H, dt, ³J_{PH} = 19.5 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, P(CH₂CH₃)₂). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, (CD₃)₂SO) δ/ppm: 32.63 (s, P(CH₂CH₃)₂). FT-IR (cm⁻¹): 322 (AuCl). Análisis CHNS para C₁₀H₂₄Au₂Cl₂P₂: C, 17.90; H, 3.60. Hallado: C, 17.88; H, 3.58.

Espectro ^1H RMN (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de **9**.Espectro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de **9**.



Espectro FT-IR de **9**.

E.3.9. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = *dmpe* (**10**), *dmpm* (**11**), *depe* (**12**)).

Sobre una suspensión bien agitada de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-diphos})]$ (0.0768 g, 0.13 mmol para **10**, 0.1200 g; 0.20 mmol para **11**; 0.1000 g, 0.15 mmol para **12**) en 20 mL de etanol absoluto se añade Na(adeninato) (0.0395 g, 0.25 mmol para **10**; 0.0630 g, 0.40 mmol para **11**; 0.0234 g, 0.15 mmol para **12**) y se calienta a reflujo durante 2 h. Al término, se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se filtra sobre un lecho de tierra de diatomeas para retirar el NaCl formado a lo largo de la reacción. El filtrado transparente se reduce a pequeño volumen y se fuerza la precipitación de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-diphos})]$ (0.0838 g, 0.10 mmol para **10**, 0.1260 g; 0.16 mmol para **11**; 0.1035 g, 0.12 mmol para **12**) como un sólido blanco por adición de 20 mL de *n*-hexano. Rendimiento: 82% (**10**), 80% (**11**), 81% (**12**).

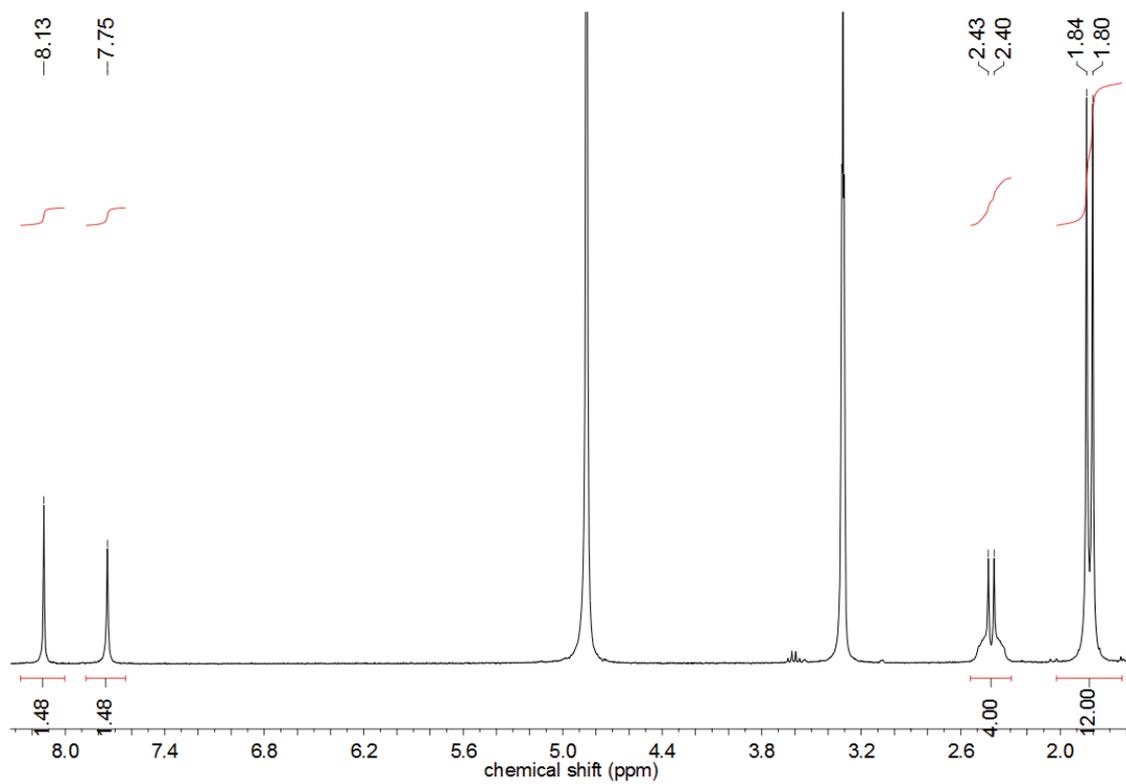
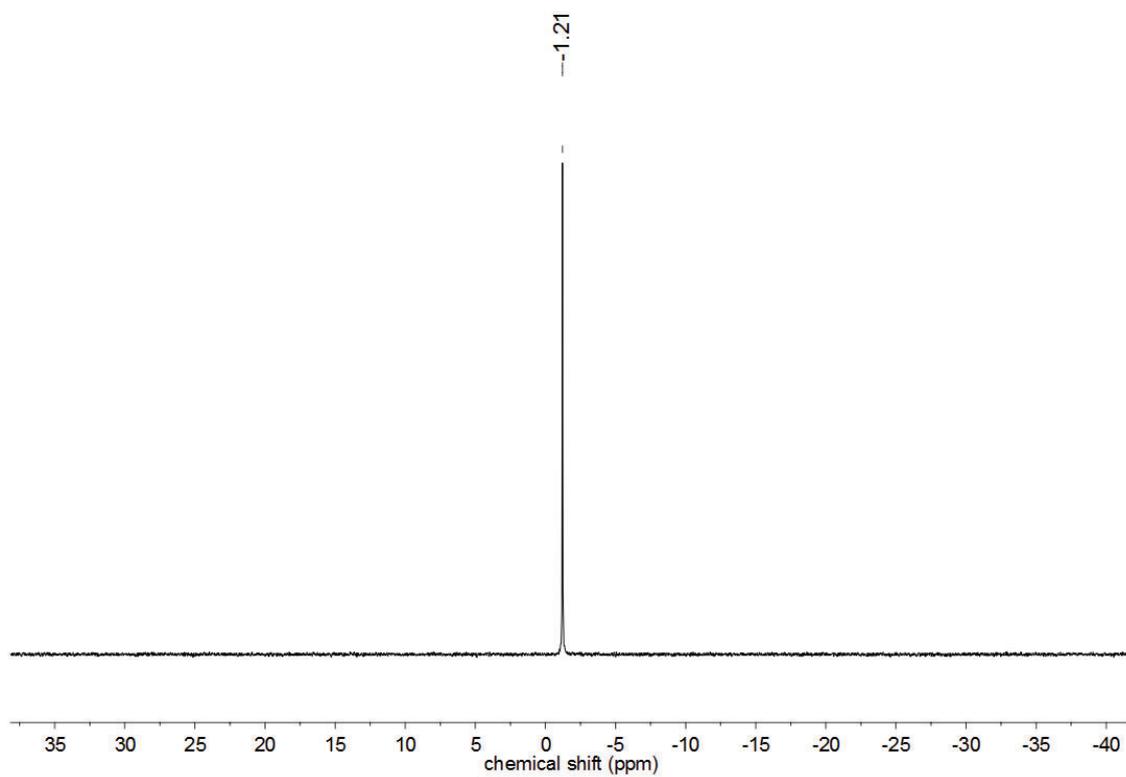
Datos analíticos y espectroscópicos de **10**: ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 8.13 (2H, s, ^2CH), 7.75 (2H, s, ^8CH), 2.43-2.40 (4H, AA'BB'XX' m, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$), 1.84-1.80 (12H, d, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) δ/ppm : -1.21 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). UATR-IR (cm^{-1}): 3315 (NH), 3170 (NH). ESI-MS(+) m/z : 678.1 ($[\text{Au}_2(\mu\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpe})]^+$, calcd. 678.1). ESI-MS(-) m/z : 134.0 ($[\text{adeninato}]^-$, calcd. 134.0). Análisis CHNS para $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{N}_{10}\text{P}_2$: C, 23.66; H, 2.98; N, 17.24. Hallado: C, 23.14; H, 3.03; N, 17.52.

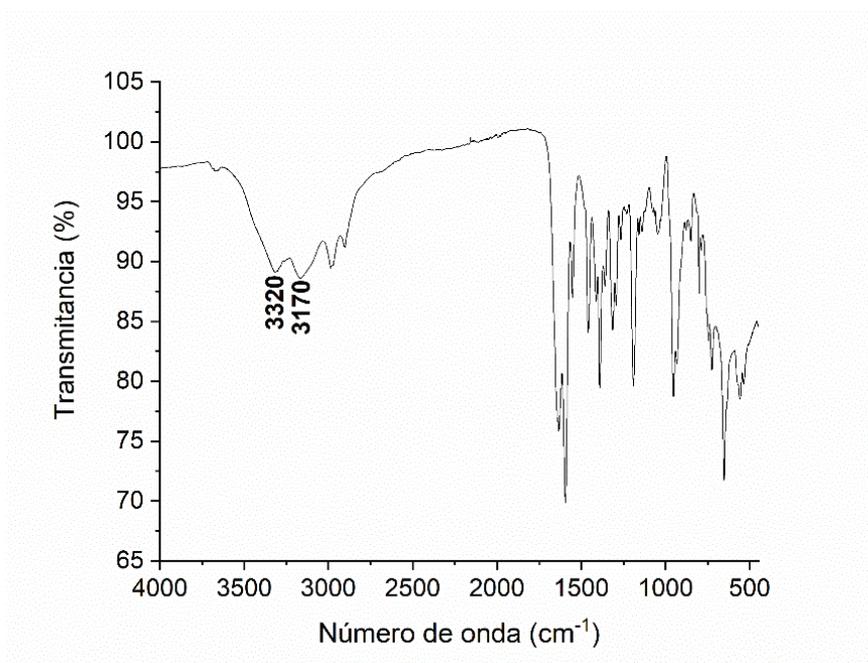
Datos analíticos y espectroscópicos de **11**: ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 8.06 (2H, s, ^2CH), 7.61 (2H, s, ^8CH), 1.98-1.94 (12H, m, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 2.19 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). UATR-IR (cm^{-1}): 3315 (NH), 3130 (NH). ESI-MS(+) m/z : 664.0 ($[\text{Au}_2(\mu\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})]^+$, calcd. 664.0). Análisis CHNS para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{N}_{10}\text{P}_2$: C, 22.57; H, 2.78; N, 17.55. Hallado: C, 22.68; H, 2.86; N, 17.50.

Datos analíticos y espectroscópicos de **12**: ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 8.09 (2H, s, ^2CH), 7.66 (2H, s, ^8CH), 2.41-2.38 (4H, AA'BB'XX' m, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$), 2.23-2.12 (8H, m, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.35-1.23 (12H, m, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 25.55 (s, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). UATR-IR (cm^{-1}): 3312 (NH), 3130 (NH). ESI-MS(+) m/z : 734.1

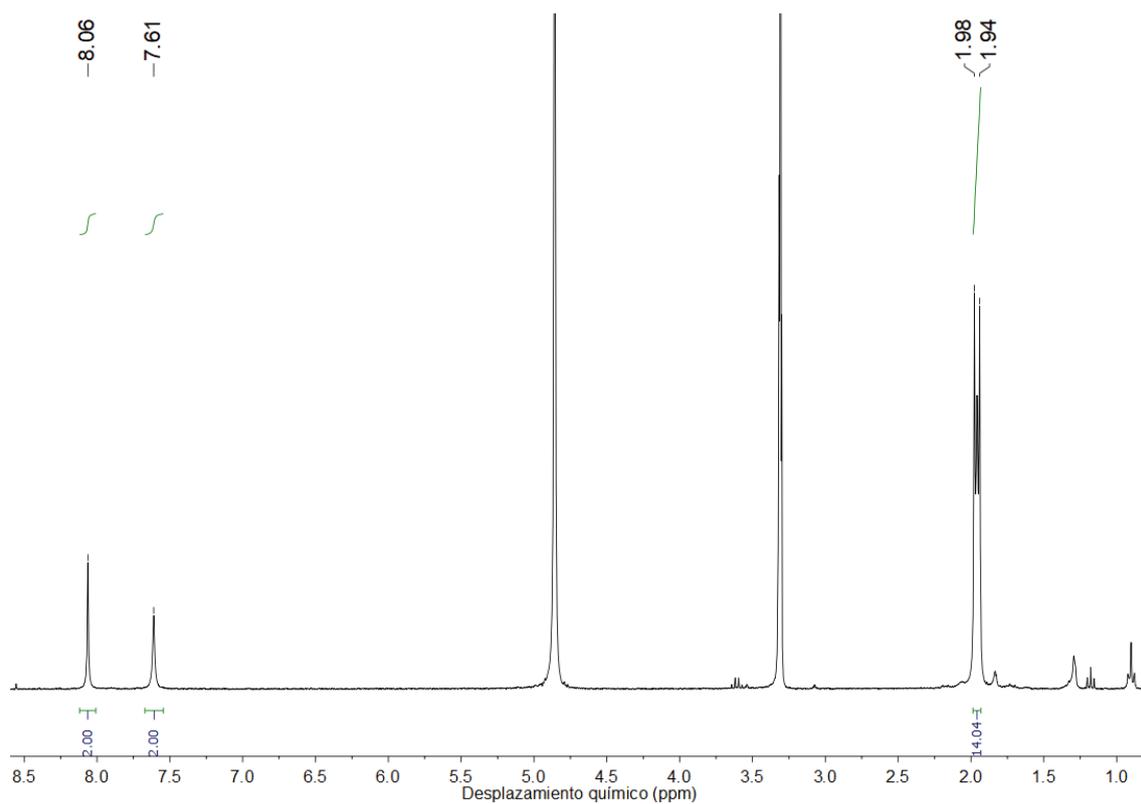
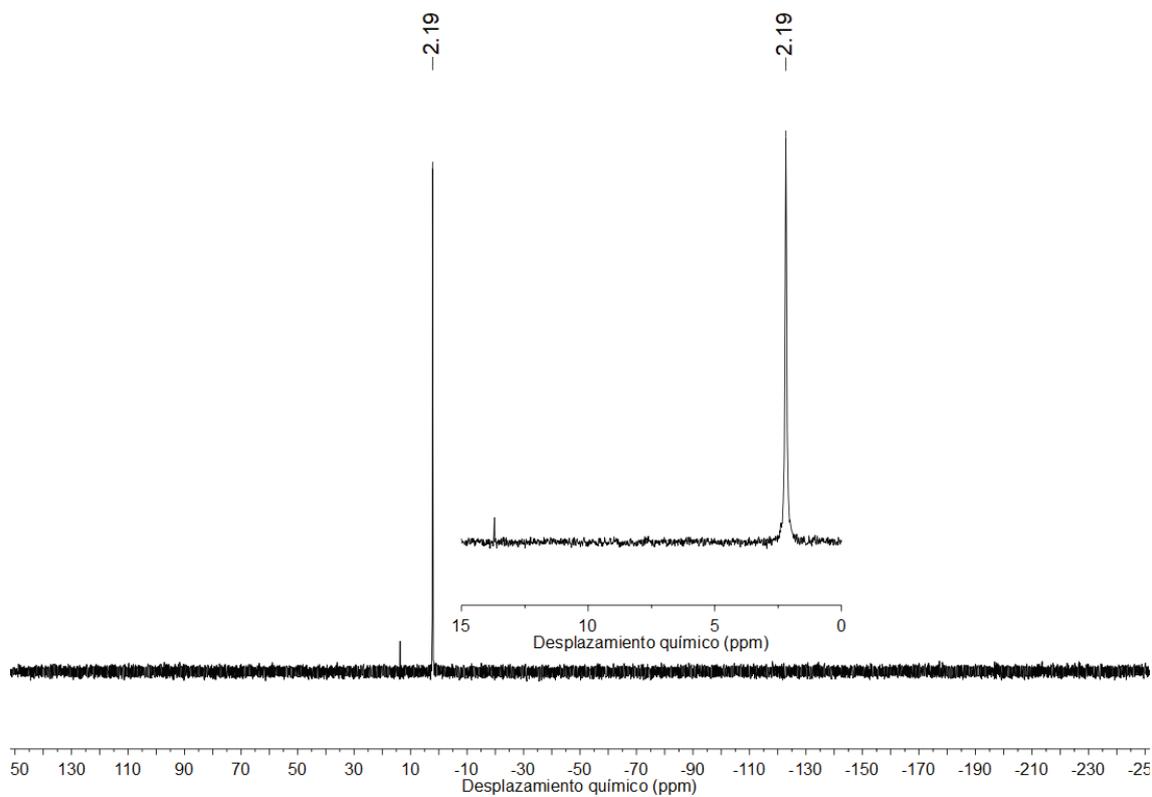
Sección Experimental

([Au₂(μ-adeninato)(μ-depe)]⁺, calcd. 734.1). Análisis CHNS para C₂₀H₃₂Au₂N₁₀P₂: C, 27.66; H, 3.71; N, 16.13. Hallado: C, 27.63; H, 3.73; N, 16.10.

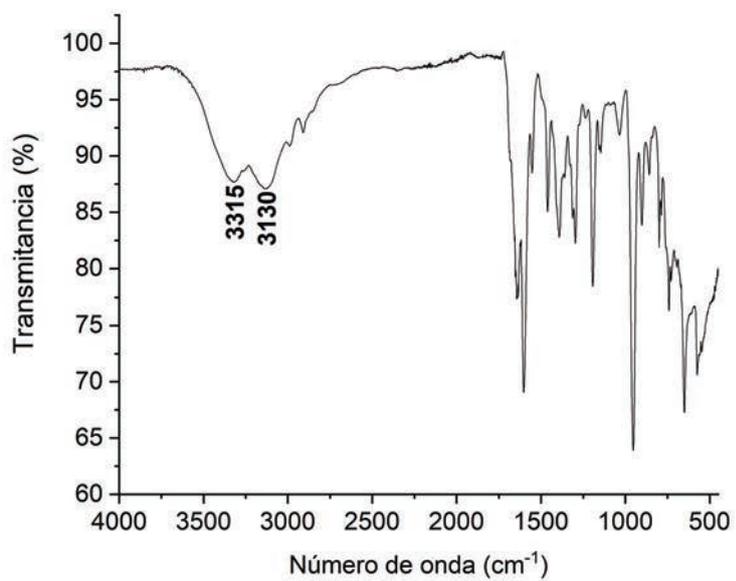
Espectro ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) de **10**.Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) de **10**.



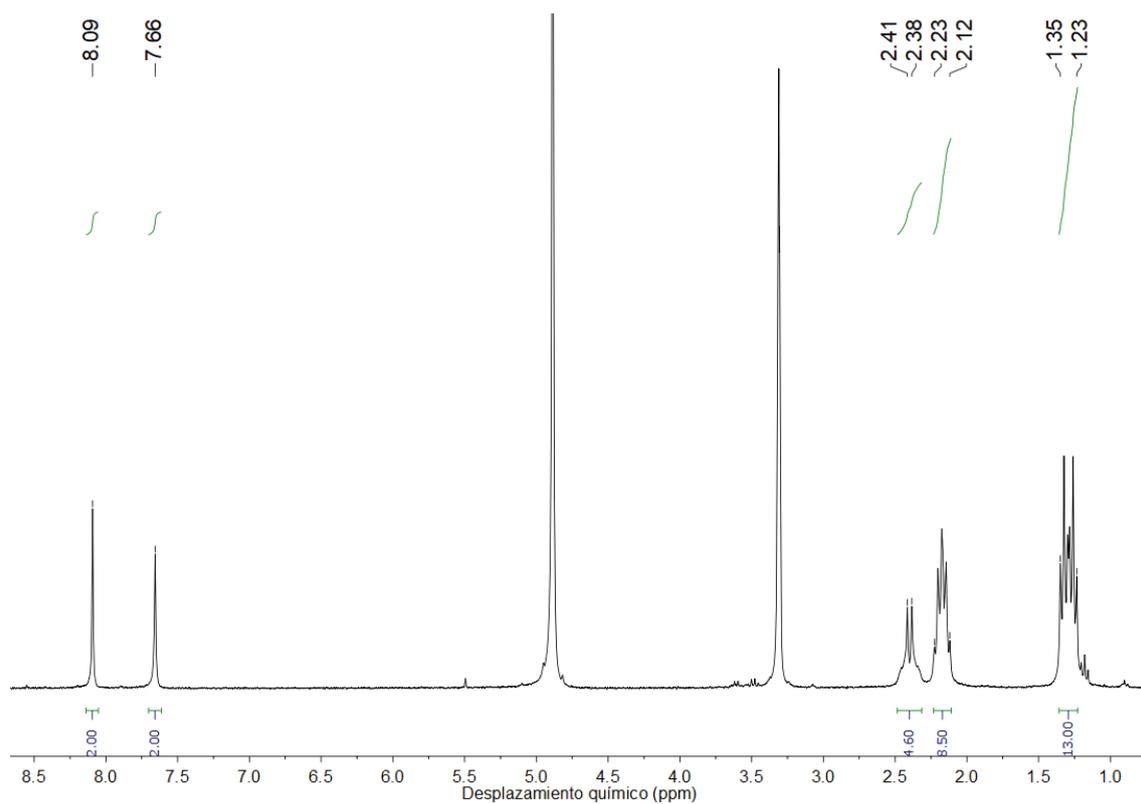
Espectro UATR-IR de **10**.

Espectro ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) de **11**.Espectro ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CD₃OD) de **11**.

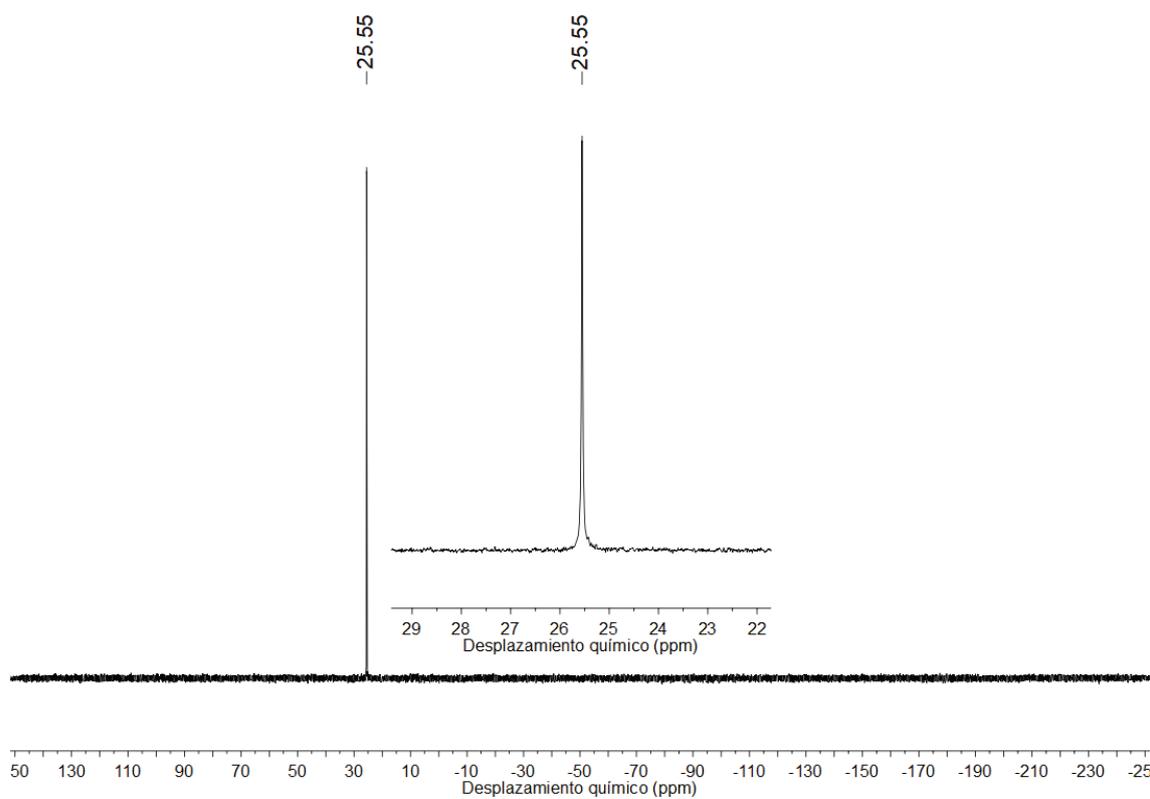
Sección Experimental



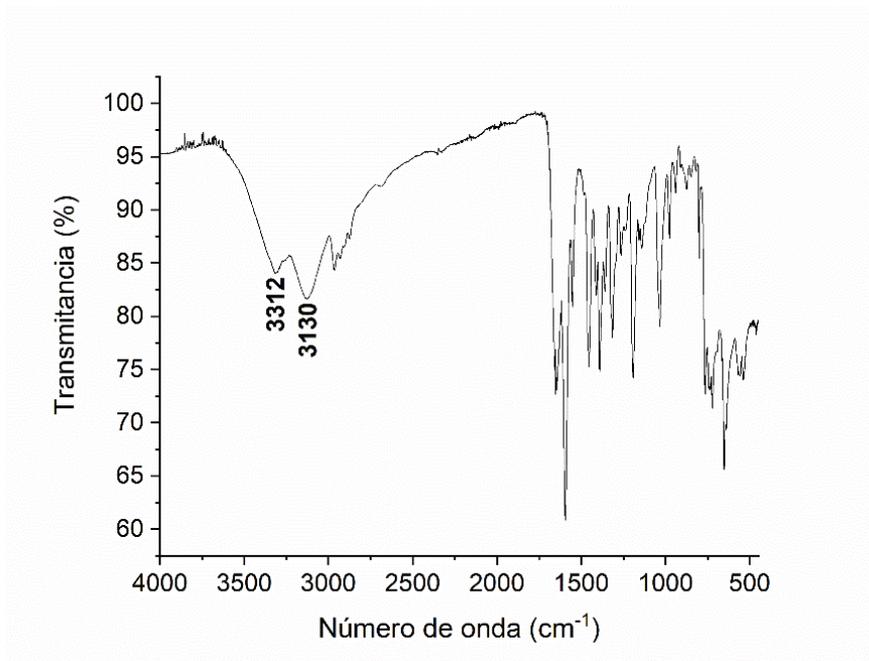
Espectro UATR-IR de **11**.



Espectro ^1H RMN (300 MHz, CD_3OD) de **12**.



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) de **12**.

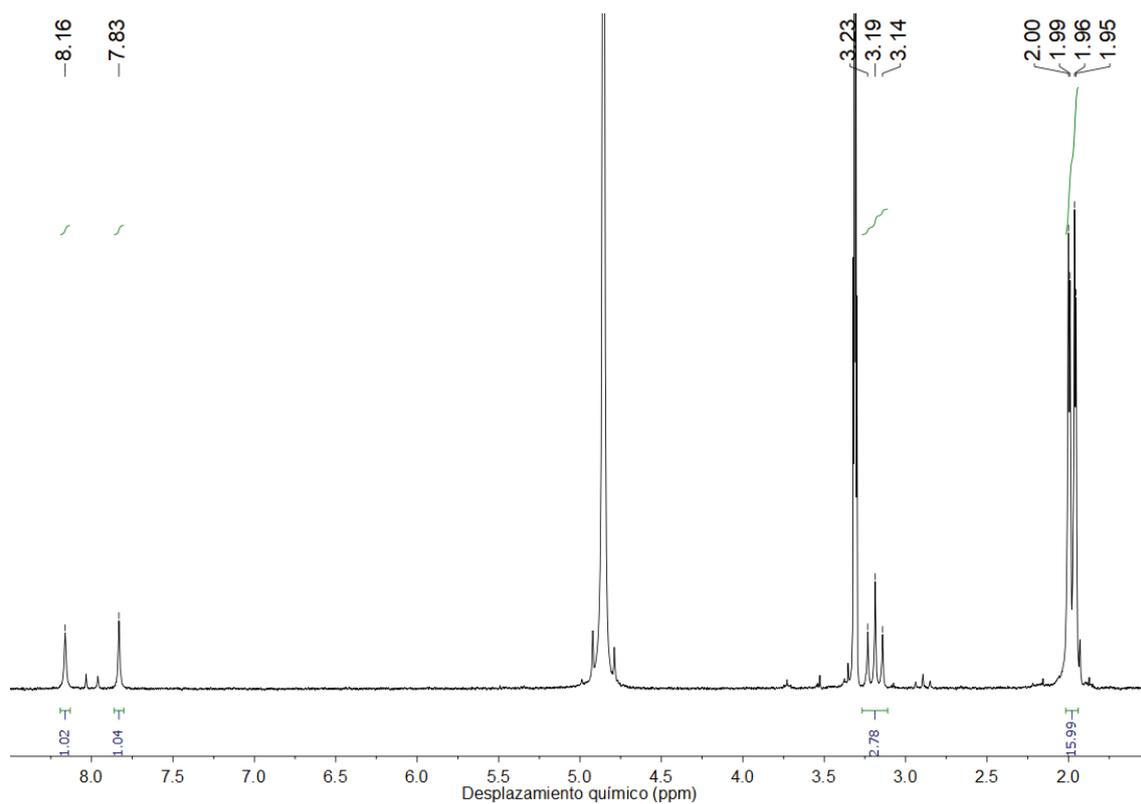


Espectro UATR-IR de **12**.

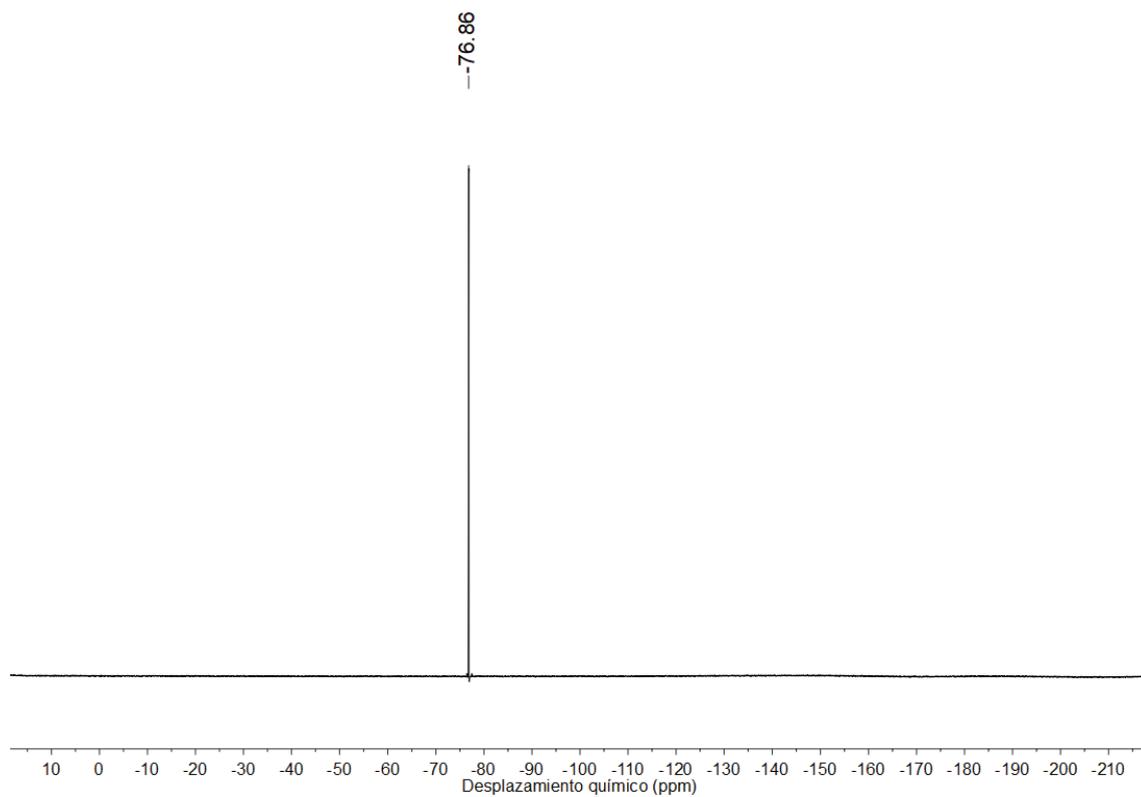
E.3.10. Síntesis de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (13).

Se suspende $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dmpm})]$ (0.1250 g, 0.21 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, y se enfría a 0 °C en un baño refrigerante. Una vez enfriada, se añaden a la suspensión dos equivalentes de $\text{Ag}(\text{OCOCF}_3)$ (0.0920 g, 0.42 mmol), y se mantiene la mezcla bajo agitación y protegida de la luz durante 3 h. Entonces, se retira el matraz de reacción del baño refrigerante y se filtra al aire sobre tierra de diatomeas y carbón activo (en caso de observarse oro elemental) su contenido, eliminándose así el AgCl formado. Al filtrado incoloro obtenido, que contiene $[\{\text{Au}(\text{OCOCF}_3)\}_2(\mu\text{-dmpm})]$, se le añade adeninato de sodio (0.0326 g, 0.21 mmol) y se mantiene bajo agitación durante 1 h, transcurrida la cual se reduce a vacío la suspensión de volumen a aproximadamente la mitad, y se filtra el precipitado blanco de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (0.1288 g, 0.17 mmol), que se lava con $2 \cdot 5$ mL THF + $2 \cdot 10$ mL dietiléter. Rendimiento: 80%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8.16 (1H, s, ^2CH), 7.83 (1H, s, ^8CH), 3.23-3.14 (2H, t, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, CH_2), 2.00-1.95 (12H, m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). ^{19}F RMN (282 MHz, CDCl_3) δ/ppm : -76.86 (s, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 2.62-1.52 (AB q, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). UATR-IR (cm^{-1}): 3328 (NH_2), 3170 (NH_2), 1661 ($\text{C}=\text{O}$). ESI-MS(+) m/z : 664.0 ($[\text{M}]^+$, calcd. 664.0). ESI-MS(-) m/z : 113.0 ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, calcd. 113.0). Λ_{M} (MeOH): $71.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análisis CHNS para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Au}_2\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2$: C, 18.55; H, 2.33; N, 9.01. Hallado: C, 18.58; H, 2.39; N, 8.97.

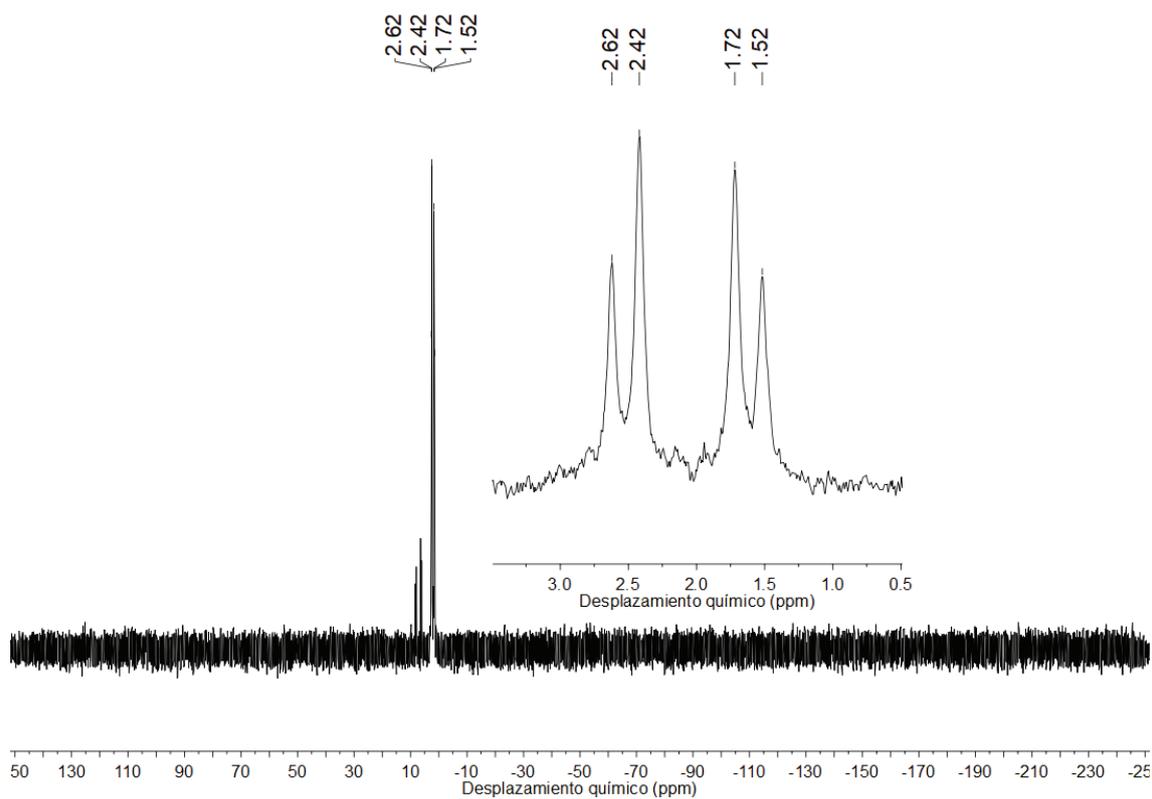
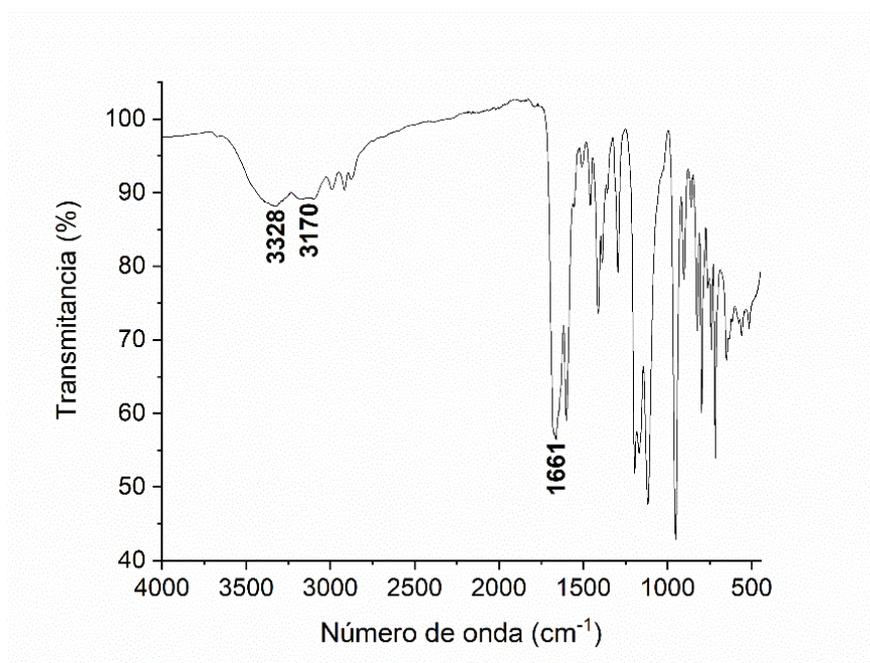
Sección Experimental



Espectro ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) de **13**.

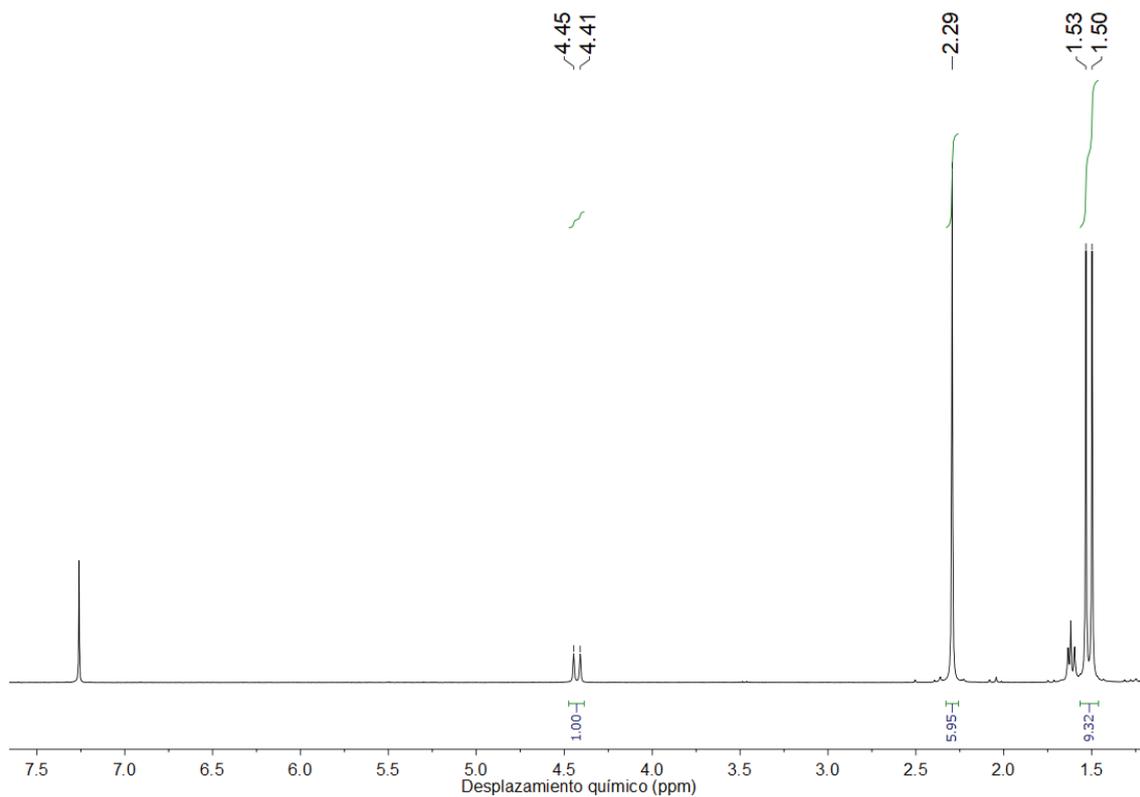


Espectro ¹⁹F RMN (282 MHz, CD₃OD) de **13**.

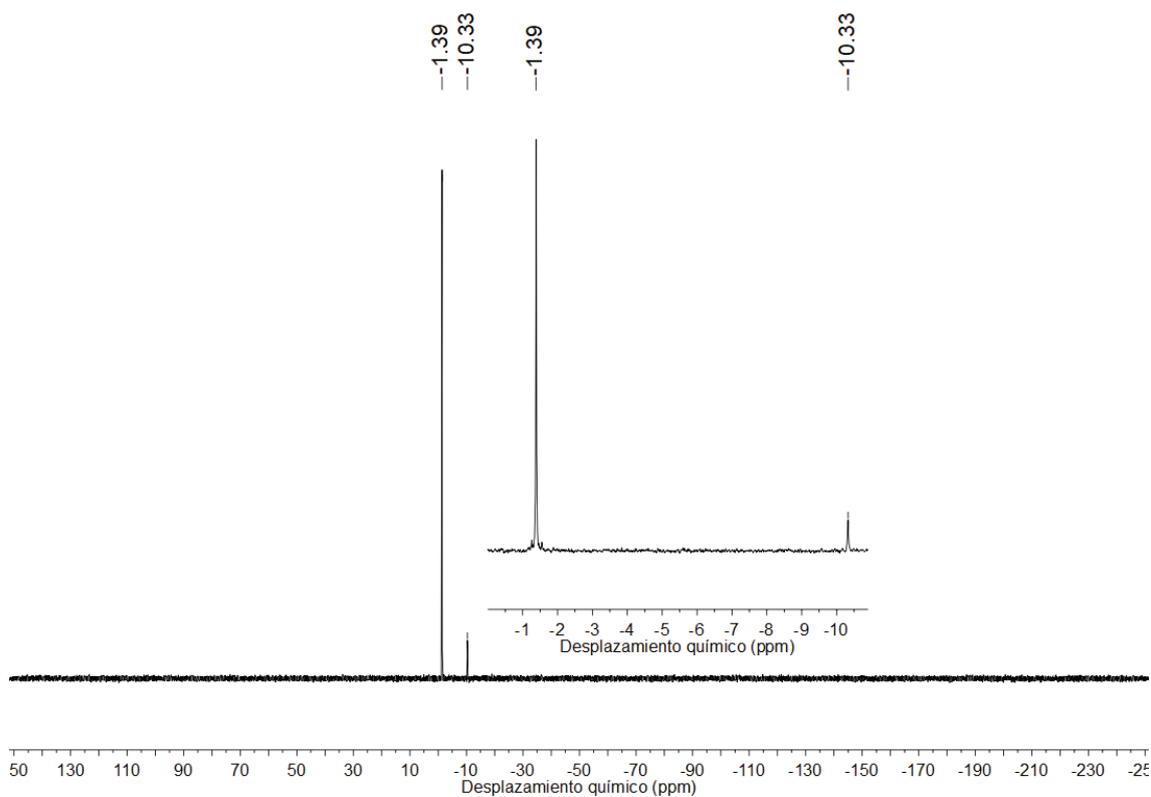
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) de **13**.Espectro UATR-IR de **13**.

E.3.11. Síntesis de [Au(acac)(PMe₃)] (**14**).

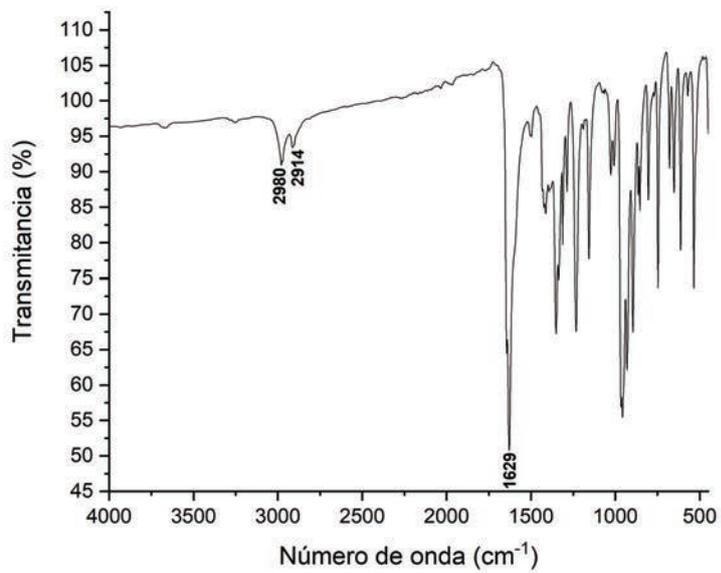
Sobre una disolución de [AuCl(PMe₃)] (0.5000 g, 1.62 mmol) en 20 mL de diclorometano se añade un leve exceso de Tl(acac) (0.5922 g, 1.95 mmol). La mezcla se mantiene bajo agitación y protegida de la luz directa durante una noche (14 h aprox.), permitiendo la precipitación continuada de TlCl como un sólido marrón claro. Entonces, la mezcla se filtra sobre un lecho de tierra de diatomeas, que se lava concienzudamente con fracciones de diclorometano, y el filtrado transparente amarillo obtenido se concentra a vacío hasta un volumen aproximado de 2 mL. [Au(acac)(PMe₃)] (**14**) (0.5106 g, 1.37 mmol) se aísla como un sólido marrón por adición de 20 mL de *n*-hexano bajo agitación magnética fuerte y continuada. Rendimiento: 85 %. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 4.45-4.41 (1H, d, ³J_{PH} = 12 Hz, CH), 2.29 (6H, s, CH₃), 1.53-1.50 (9H, d, ²J_{PH} = 9 Hz, P(CH₃)₃). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CDCl₃): -1.39 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 1629 (C=O). Análisis CHNS para C₈H₁₆AuO₂P: C, 25.82; H, 4.33. Hallado: C, 26.16; H, 4.01.



Espectro ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) de **14**.



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CDCl_3) de **14**.

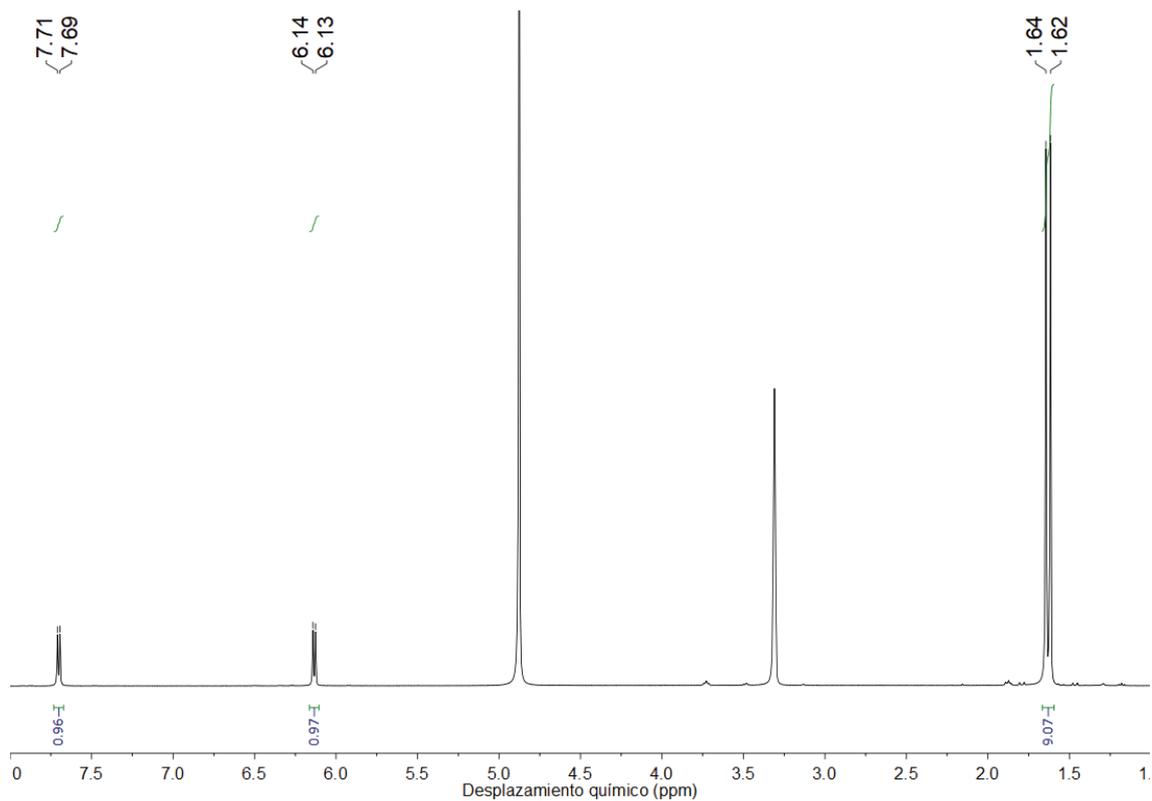


Espectro UATR-IR de **14**.

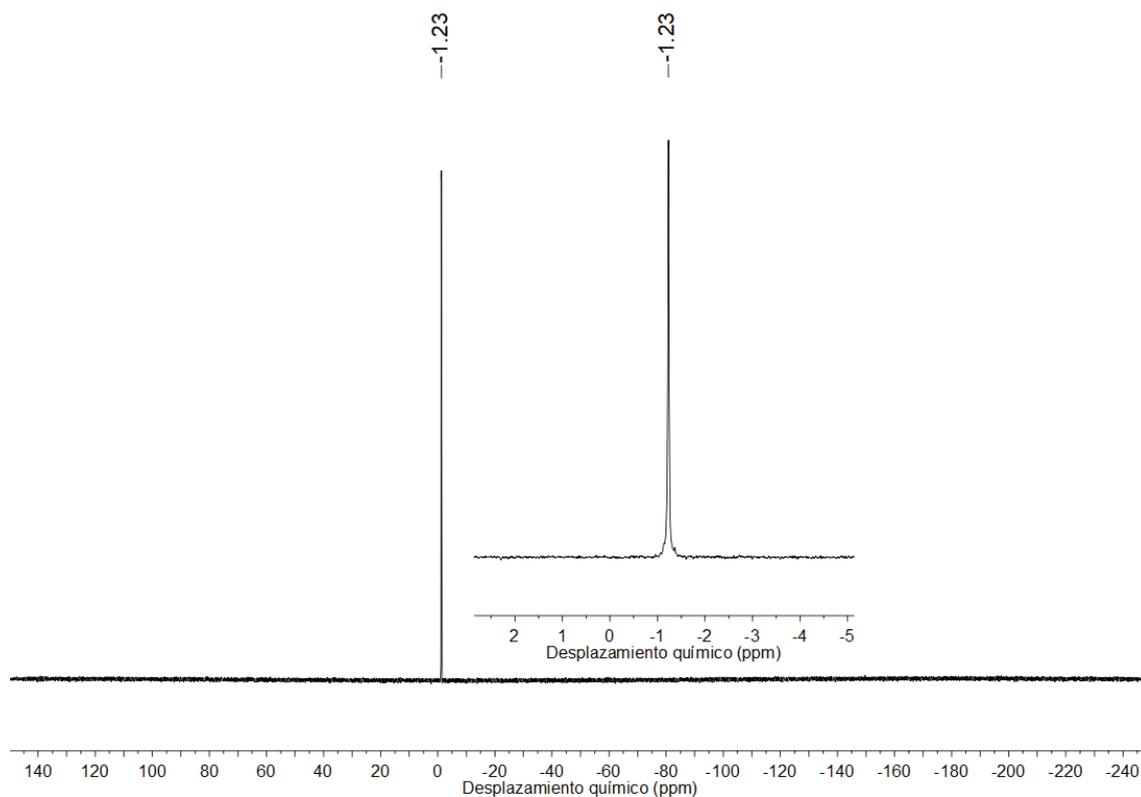
E.3.12. Síntesis de [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (15**).**

Sobre una disolución marrón de [Au(acac)(PMe₃)] (0.0981 g, 0.26 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano se añade 2-tiocitosina (0.0335 g, 0.26 mmol), que queda en suspensión. Tras 3 h de reacción bajo agitación constante, se aísla el sólido amarillo de [Au(*S*-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**) (0.0790 g, 0.198 mmol), que precipita en el medio progresivamente, por filtración a vacío de la mezcla, lavándose con 1 · 10 mL THF + 1 · 10 mL *n*-hexano. Rendimiento: 75 %. ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 7.71-7.69 (1H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, ⁶CH), 6.14-6.13 (1H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, ⁵CH), 1.64-1.62 (9H, d, ²J_{PH} = 12 Hz, P(CH₃)₃). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -1.23 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 3391 (NH₂), 3297 (NH₂), 3082 (NH₂). ESI-MS(+) *m/z*: 349.1 ([Au(PMe₃)₂]⁺, calcd. 349.1), 400.0 ([M+H]⁺, calcd. 400.0), 672.1 ([{Au(PMe₃)₂}(μ-¹N,*S*-2-tiocitosinato)]⁺, calcd. 672.0). ESI-MS(-) *m/z*: 449.0 ([Au(*S*-2-tiocitosinato)₂]⁻, calcd. 449.0). Análisis CHNS para C₇H₁₃AuN₃PS: C, 21.06; H, 3.28; N, 10.53; S, 8.03. Hallado: C, 22.26; H, 3.03; N, 10.64; S, 9.40.

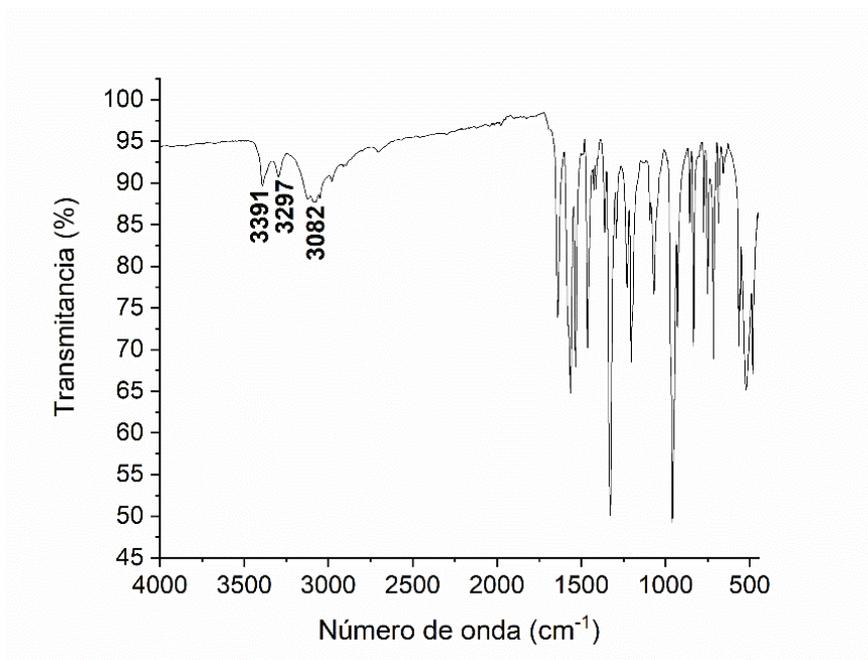
Sección Experimental



Espectro ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) de **15**.

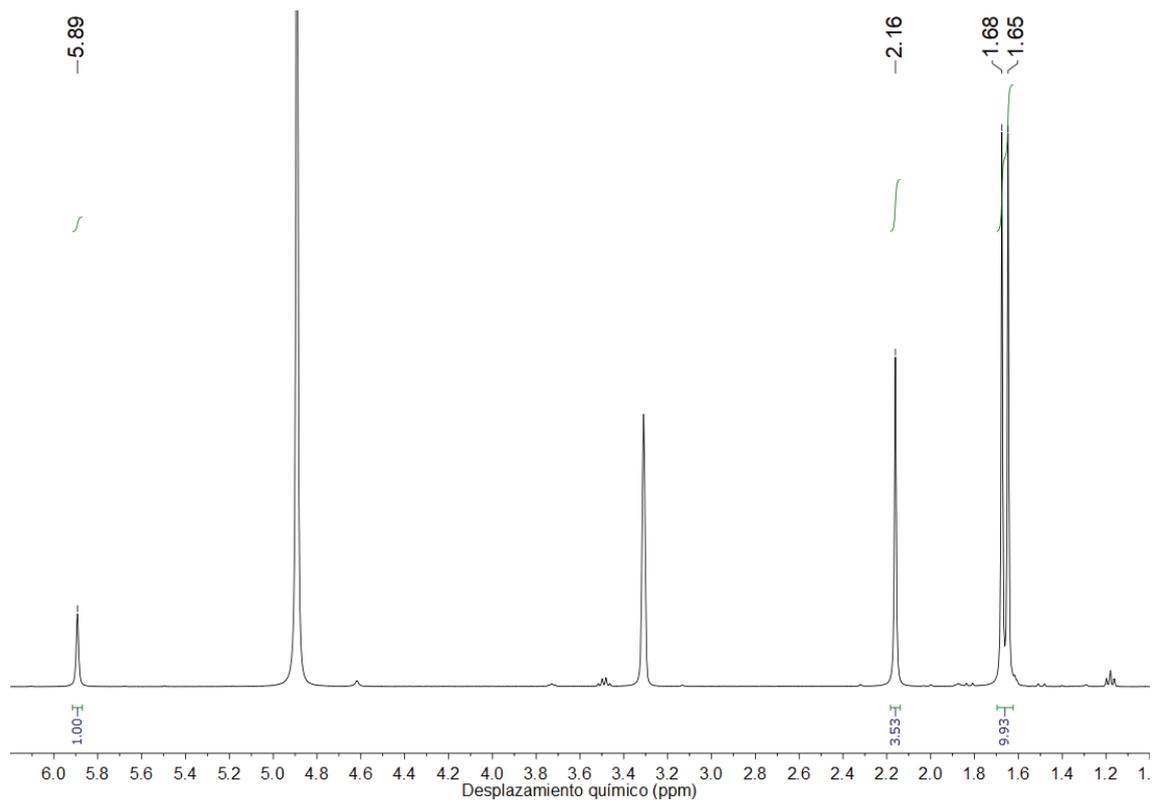
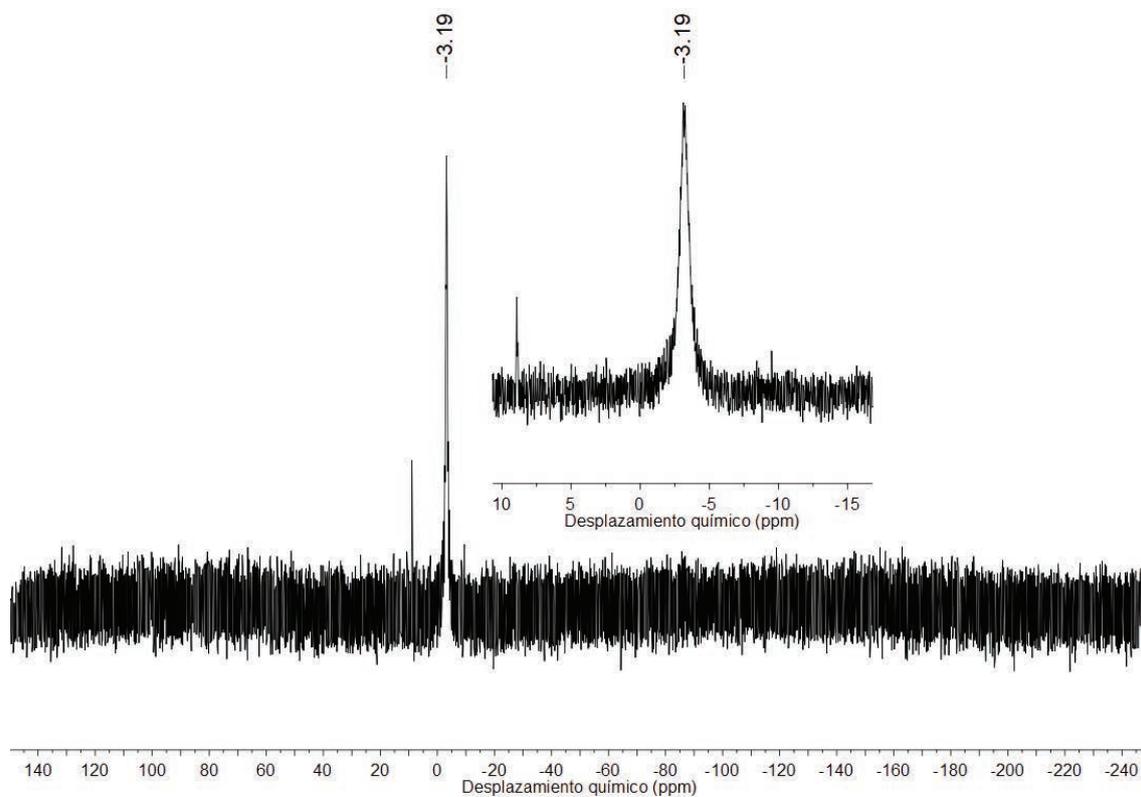


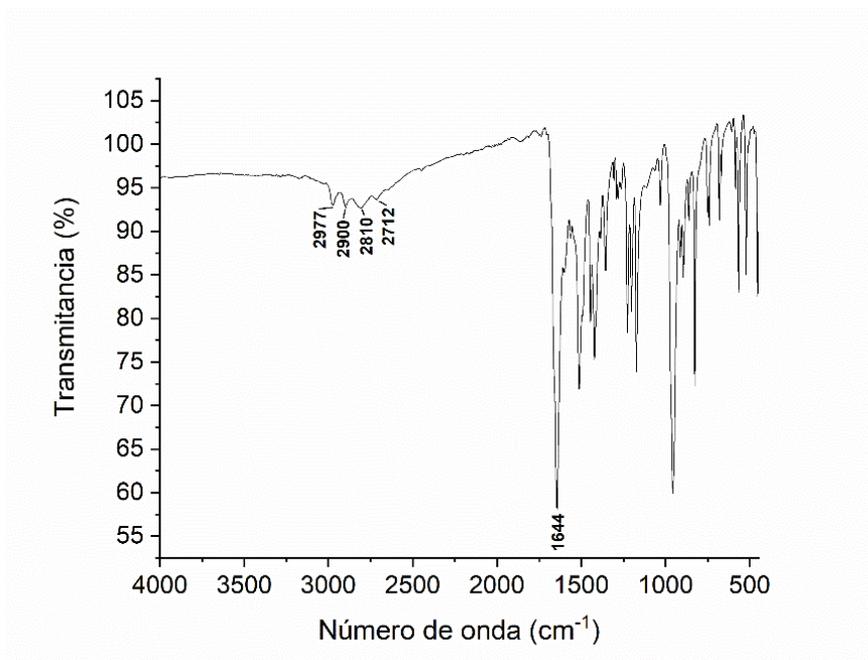
Espectro ³¹P {¹H} RMN (162 MHz, CD₃OD) de **15**.

Espectro UATR-IR de **15**.

E.3.13. Síntesis de [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (16).

Sobre una disolución marrón de [Au(acac)(PMe₃)] (0.1000 g, 0.27 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano se añade 6-metil-2-tiouracilo (0.0383 g, 0.27 mmol), que queda en suspensión. Tras 3 h de reacción bajo agitación constante, se aísla el sólido blanco de [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)] (**16**) (0.0845 g, 0.20 mmol), que precipita en el medio progresivamente, por concentración a vacío de la mezcla y adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 76 %. ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 5.89 (1H, ps, ⁵CH), 2.16 (3H, ps, CH₃), 1.68-1.65 (9H, d, ²J_{PH} = 12 Hz, P(CH₃)₃). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -3.19 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 2977 (OH), 2900 (OH), 2810 (OH), 2712 (OH), 1644 (C=N). ESI-MS(+) *m/z*: 349.1 ([Au(PMe₃)₂]⁺, calcd. 349.1), 415.0 ([M+H]⁺, calcd. 415.0), 687.0 ([{Au(PMe₃)₂}(μ-N,S-6-metil-2-tiouracilato)]⁺, calcd. 687.0). ESI-MS(-) *m/z*: 141.0 ([6-metil-2-tiouracilato]⁻, calcd. 141.0), 479.0 ([Au(6-metil-2-tiouracilato)₂]⁻, calcd. 479.0). Análisis CHNS para C₈H₁₄AuN₂OPS: C, 23.20; H, 3.41; N, 6.76; S, 7.74. Hallado: C, 23.18; H, 3.35; N, 6.70; S, 7.68.

Espectro ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) de **16**.Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) de **16**.

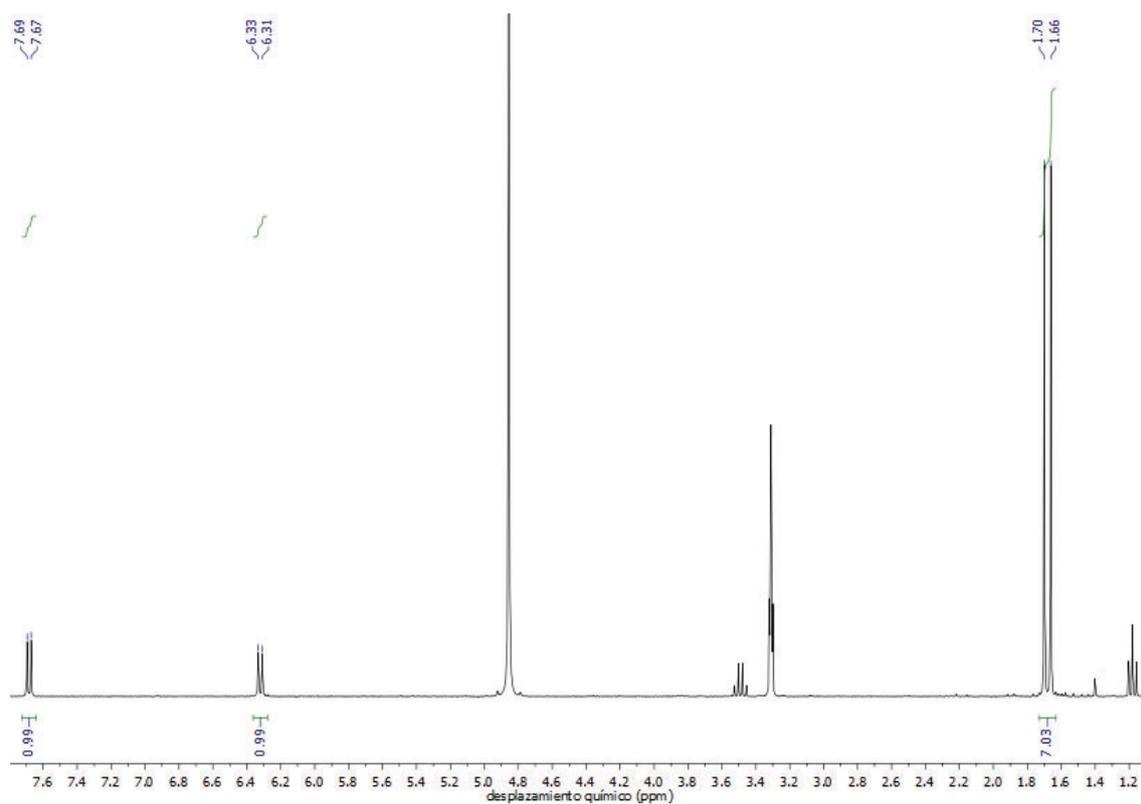


Espectro UATR-IR de **16**.

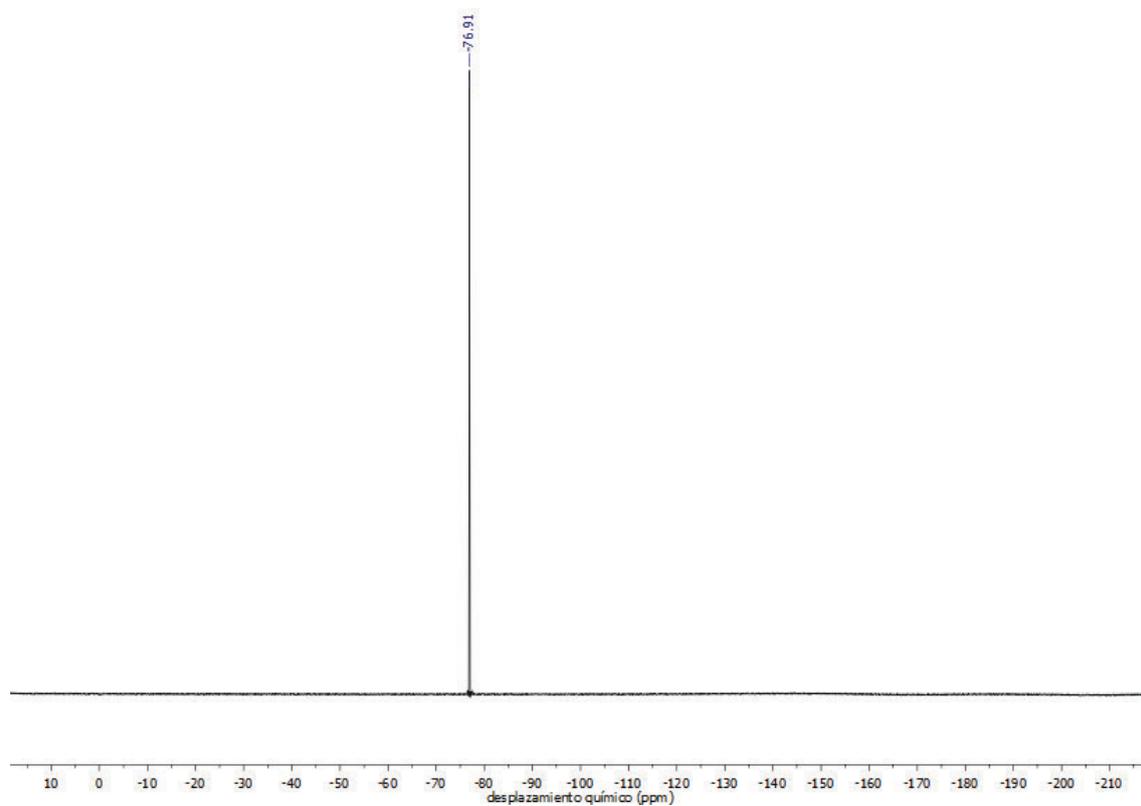
E.3.14. Síntesis de [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (17).

Se prepara una disolución de [AuCl(PMe₃)] (0.1200 g, 0.39 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, y se enfría a 0 °C en un baño refrigerante. Una vez fría, se añade Ag(OCOFCF₃) (0.0862 g, 0.39 mmol) a la disolución, que se mantiene bajo agitación y protegida de la luz durante 2 h. Entonces, se retira el matraz de reacción del baño refrigerante y se filtra al aire sobre tierra de diatomeas (y carbón activo en caso de observarse oro elemental) su contenido, eliminándose así el AgCl formado. Al filtrado incoloro obtenido, que contiene [Au(OCOFCF₃)(PMe₃)], se le añade 2-tiocitosina (0.0496 g, 0.39 mmol) y se mantiene bajo agitación durante 1 h, transcurrida la cual se filtra de nuevo sobre tierra de diatomeas para eliminar posibles subproductos de reacción. El filtrado incoloro se reduce de volumen a presión reducida, y se fuerza la precipitación de [Au(*S*-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (0.1634 g, 0.32 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 82 %. ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 7.69-7.67 (1H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, ⁶CH), 6.33-6.31 (1H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, ⁵CH), 1.70-1.66 (9H, d, ²J_{PH} = 12 Hz, P(CH₃)₃). ¹⁹F RMN (282 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -76.90 (s, (CF₃CO₂)⁻). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -2.18 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 3316 (NH₂), 3114 (NH₂), 1627 (C=O). ESI-MS(+) *m/z*: 349.1 ([Au(PMe₃)₂]⁺, calcd. 349.1), 400.0 ([M]⁺, calcd. 400.0), 672.1 ([{Au(PMe₃)₂(μ⁻¹N,*S*-2-tiocitosinato)]⁺, calcd. 672.0). ESI-MS(-) *m/z*: 449.0 ([Au(*S*-2-tiocitosinato)₂]⁻, calcd. 449.0). Λ_M (MeOH): 80.9 cm²·Ω⁻¹·mol⁻¹. Análisis CHNS para C₉H₁₄AuF₃N₃O₂PS: C, 21.06; H, 2.75; N, 8.19; S, 6.25. Hallado: C, 23.82; H, 2.69; N, 9.89; S, 8.86.

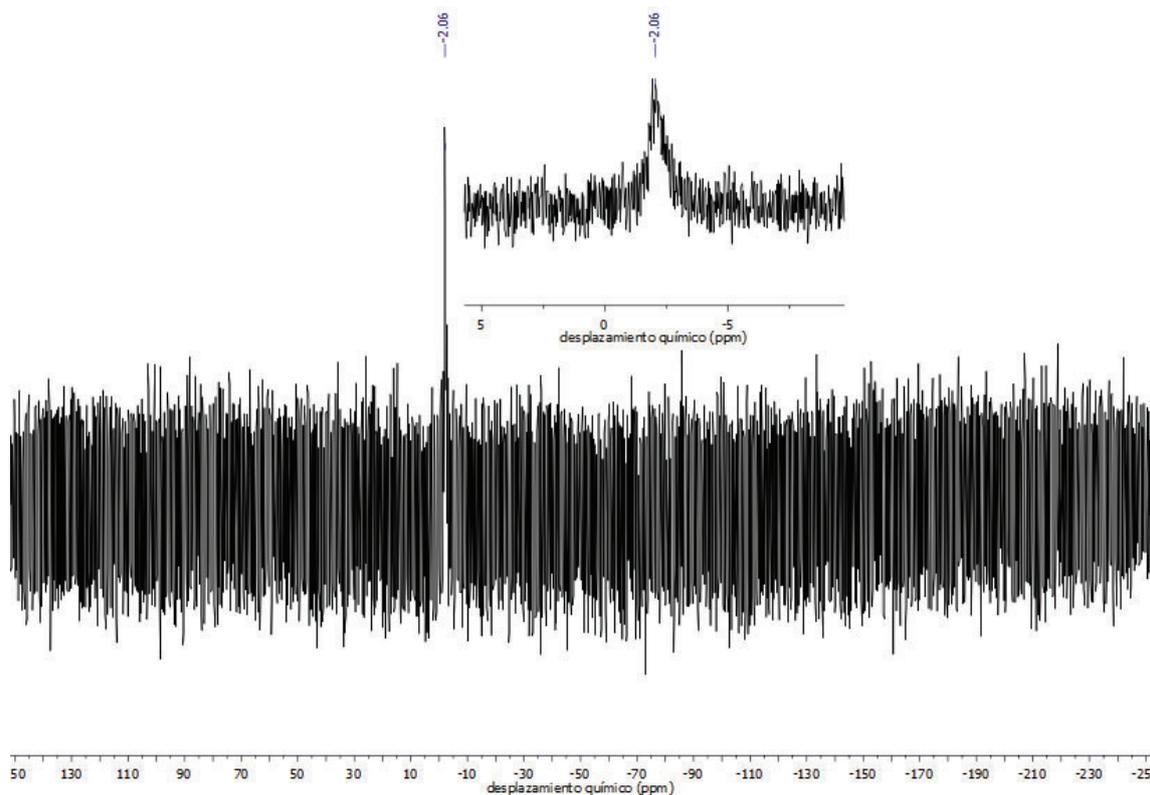
Sección Experimental



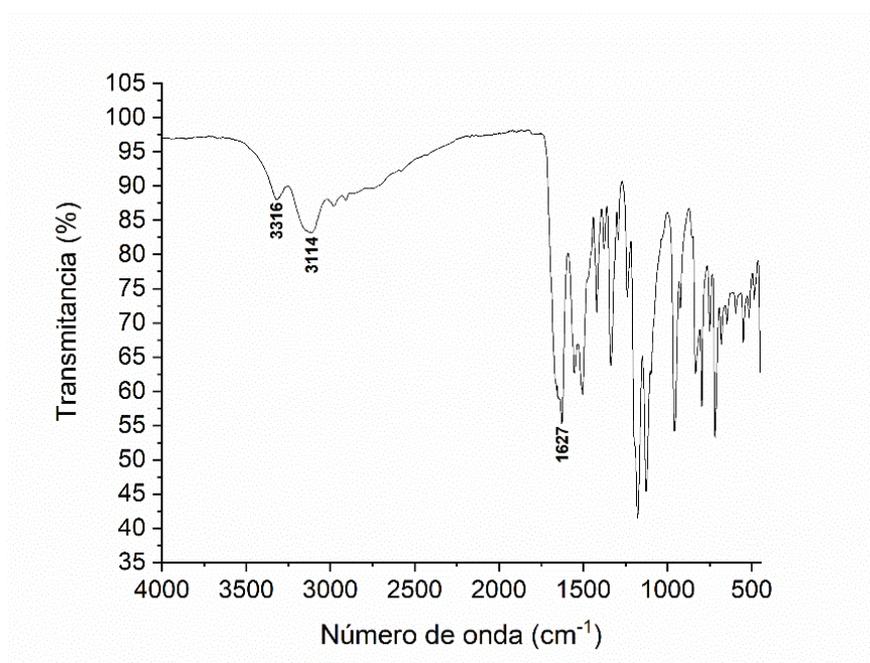
Espectro ¹H RMN (300 MHz, CD₃OD) de 17.



Espectro ¹⁹F RMN (282 MHz, CD₃OD) de 17.



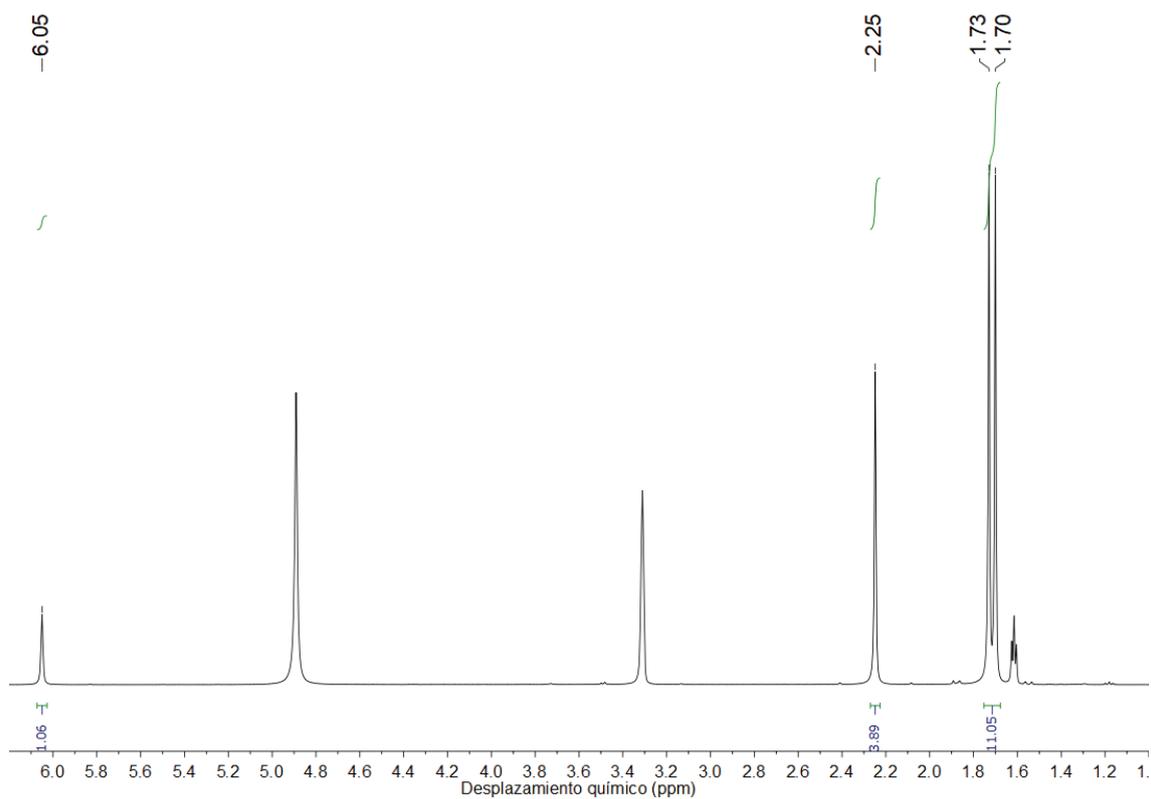
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_3OD) de 17.



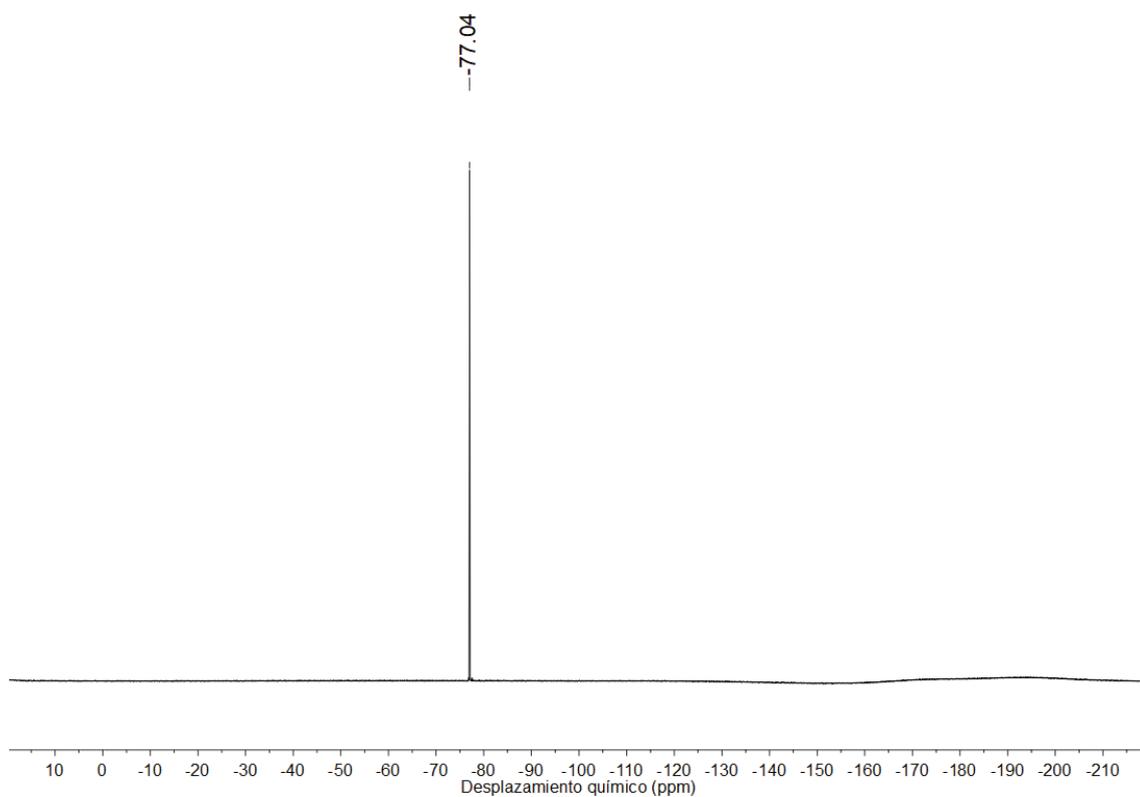
Espectro UATR-IR de 17.

E.3.15. Síntesis de [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (18).

Se prepara una disolución de [AuCl(PMe₃)] (0.1200 g, 0.39 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera de gas inerte, y se enfría a 0 °C en un baño refrigerante. Una vez fría, se añade Ag(OCOCF₃) (0.0860 g, 0.39 mmol) a la disolución, que se mantiene bajo agitación y protegida de la luz durante 2 h. Entonces, se retira el matraz de reacción del baño refrigerante y se filtra al aire sobre tierra de diatomeas y carbón activo (en caso de observarse oro elemental) su contenido, eliminándose así el AgCl formado. Al filtrado incoloro obtenido, que contiene [Au(OCOCF₃)(PMe₃)], se le añade 6-metil-2-tiouracilo (0.0556 g, 0.39 mmol) y se mantiene bajo agitación durante 1 h adicional. La suspensión se reduce de volumen a presión reducida, y se completa la precipitación de [Au(*S*-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (0.1480 g, 0.28 mmol) como un sólido blanco por adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 72 %. ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 6.05 (1H, ps, ⁵CH), 2.25 (3H, ps, CH₃), 1.73-1.70 (9H, d, ²J_{PH} = 9 Hz, P(CH₃)₃). ¹⁹F RMN (376 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -77.04 (s, (CF₃CO₂)⁻). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₃OD) δ/ppm: -5.12 (s, P(CH₃)₃). UATR-IR (cm⁻¹): 2800 (OH), 1704 (C=O), 1665 (C=O), 1640 (C=N). ESI-MS(+) *m/z*: 349.1 ([Au(PMe₃)₂]⁺, calcd. 349.1), 415.0 ([M]⁺, calcd. 415.0), 687.0 ([{Au(PMe₃)₂}(μ-*N,S*-6-metil-2-tiouracilato)]⁺, calcd. 687.0). ESI-MS(-) *m/z*: 113.0 ([CF₃CO₂]⁻, calcd. 113.0), 141.0 ([6-metil-2-tiouracilato]⁻, calcd. 141.0), 479.0 ([Au(6-metil-2-tiouracilato)₂]⁻, calcd. 479.0). Λ_M (acetona): 38.2 cm²·Ω⁻¹·mol⁻¹. Análisis CHNS para C₁₀H₁₅AuF₃N₂O₃PS: C, 22.74; H, 2.86; N, 5.30; S, 6.07. Hallado: C, 22.68; H, 2.92; N, 5.26; S, 6.03.

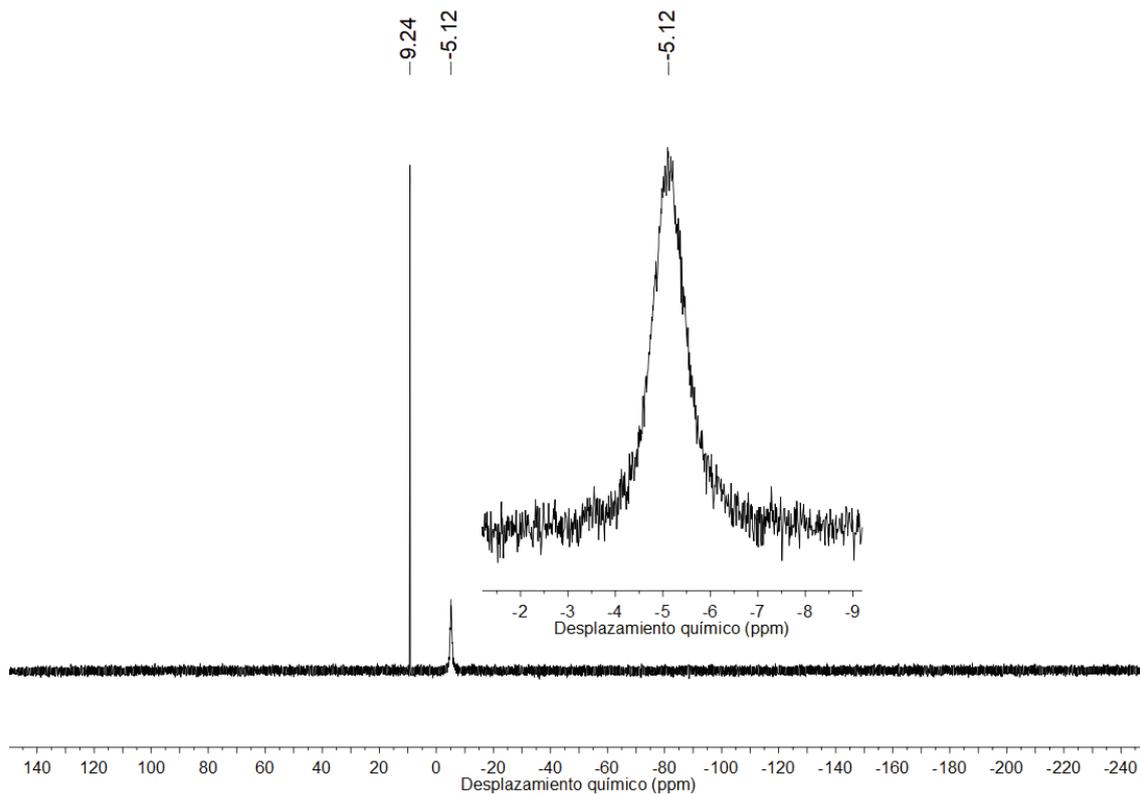


Espectro ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) de **18**.

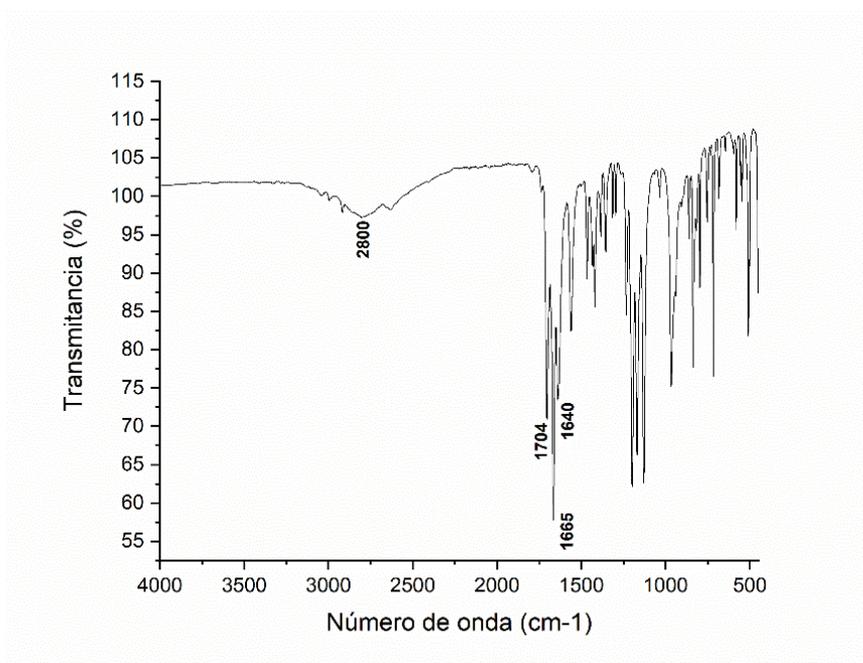


Espectro ¹⁹F RMN (376 MHz, CD₃OD) de **18**.

Sección Experimental



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) de **18**.

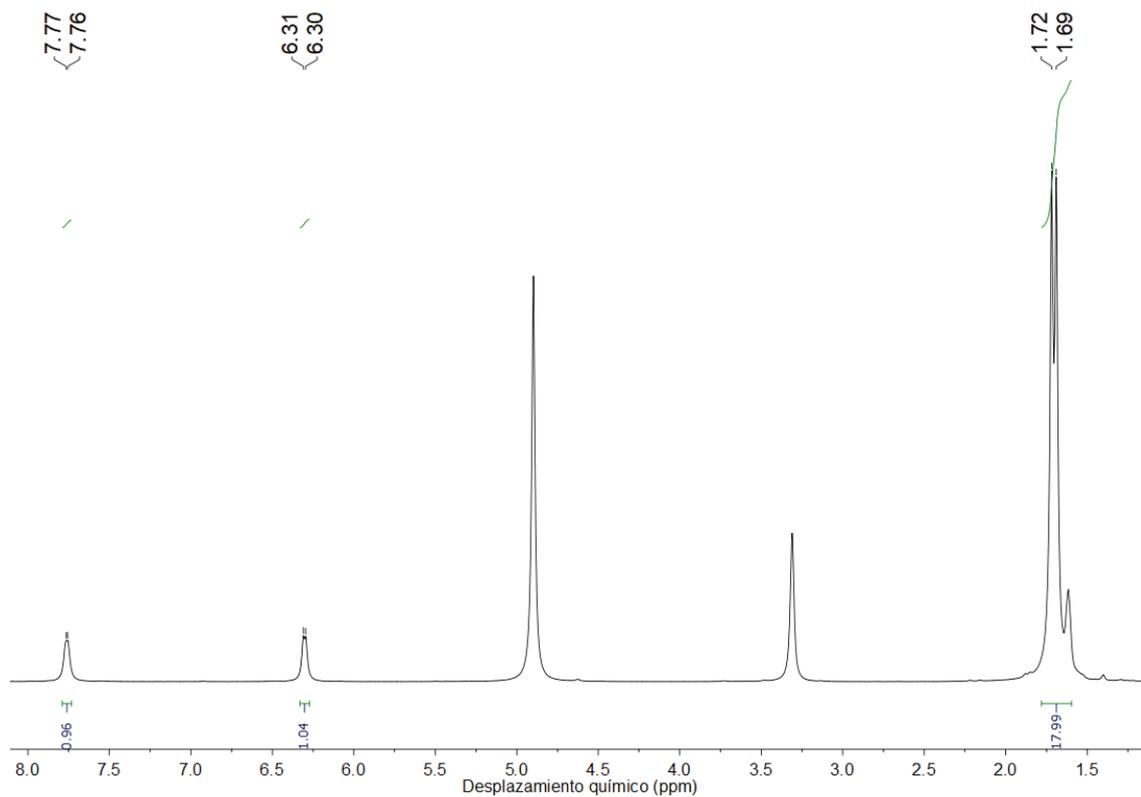


Espectro UATR-IR de **18**.

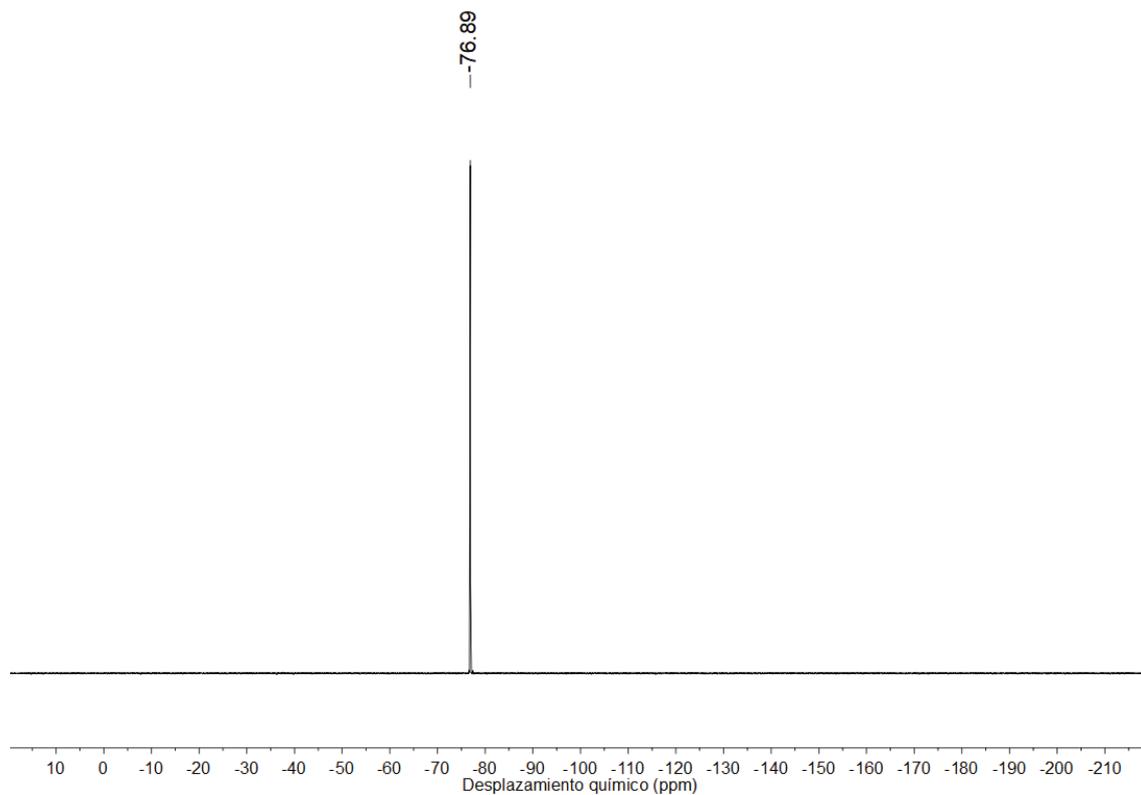
E.3.16. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (19**).**

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**15**) (0.1000 g, 0.20 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano se añade $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**) (0.0720 g, 0.19 mmol), que disuelve lentamente. A medida que avanza la reacción, que se mantiene bajo agitación constante durante 3 h, se forma en el medio un nuevo sólido amarillo correspondiente a $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})(\text{PMe}_3)\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**19**) (0.1244 g, 0.16 mmol), cuya precipitación se completa por concentración a vacío y adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 84 %. ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 7.77-7.76 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, ^6CH), 6.31-6.30 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, ^5CH), 1.72-1.69 (18H, d, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). ^{19}F RMN (376 MHz, CD_3OD) δ/ppm : -76.89 (s, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) δ/ppm : -8.98 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). UATR-IR (cm^{-1}): 3318 (NH_2), 3092 (NH_2), 1690 ($\text{C}=\text{O}$). ESI-MS(+) m/z : 349.1 ($[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$, calcd. 349.1), 400.0 ($[\text{Au}(\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosina})(\text{PMe}_3)]^+$, calcd. 400.0), 672.0 ($[\text{M}]^+$, calcd. 672.0). ESI-MS(-) m/z : 113.0 ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, calcd. 113.0). Λ_{M} (MeOH): $83.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análisis CHNS para $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$: C, 18.35; H, 2.82; N, 5.35; S, 4.08. Hallado: C, 18.40; H, 2.85; N, 5.30; S, 4.04.

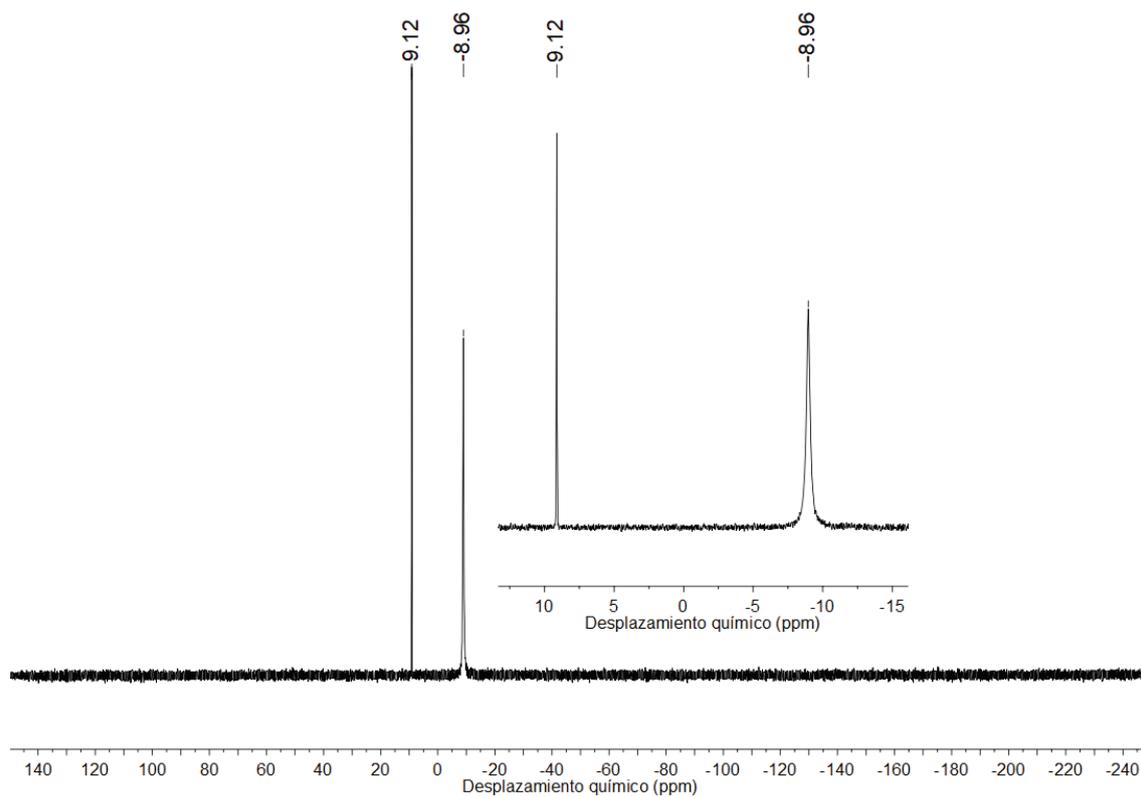
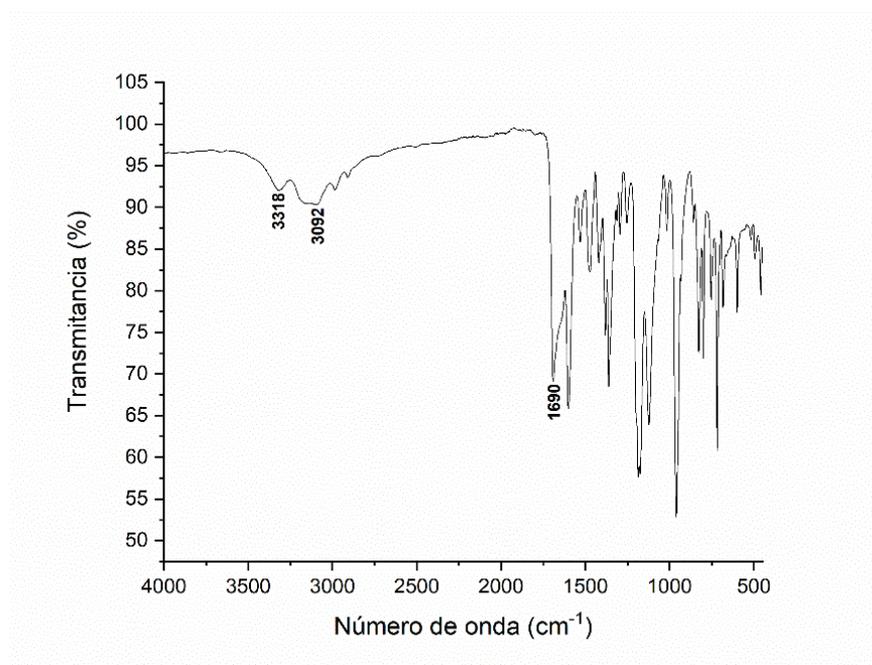
Sección Experimental



Espectro ¹H RMN (400 MHz, CD₃OD) de **19**.

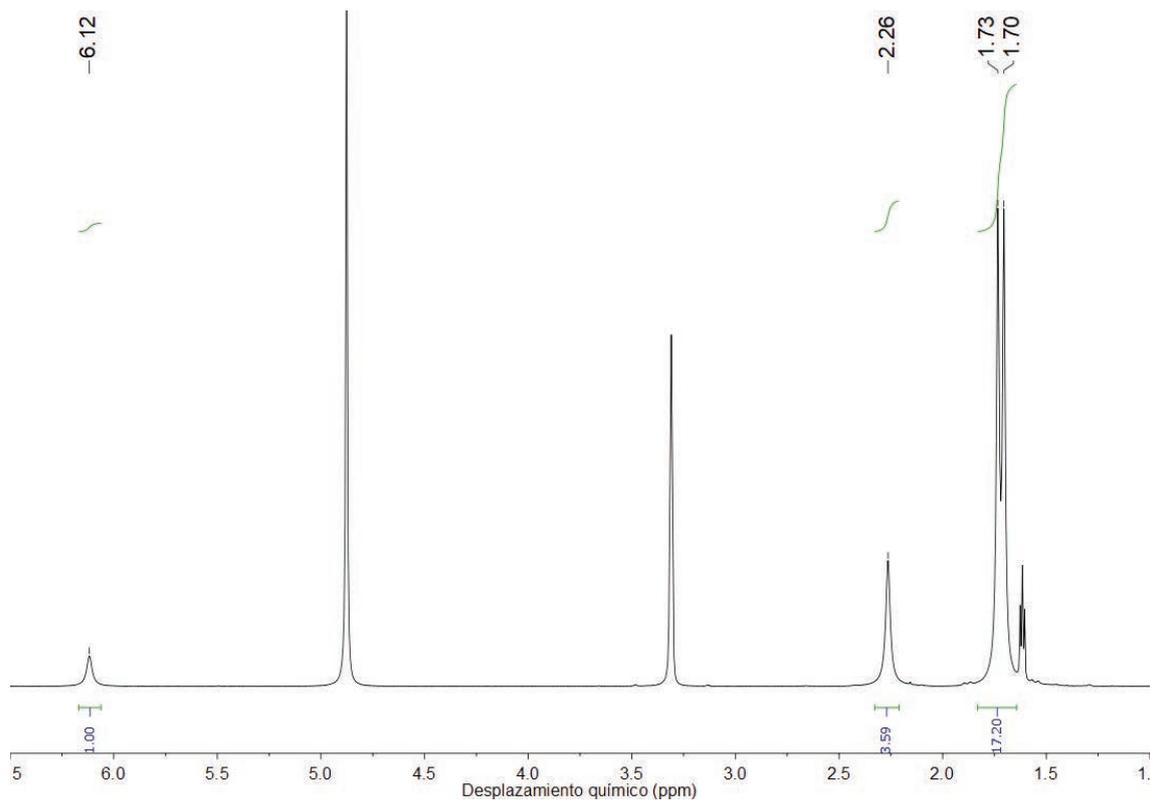


Espectro ¹⁹F RMN (376 MHz, CD₃OD) de **19**.

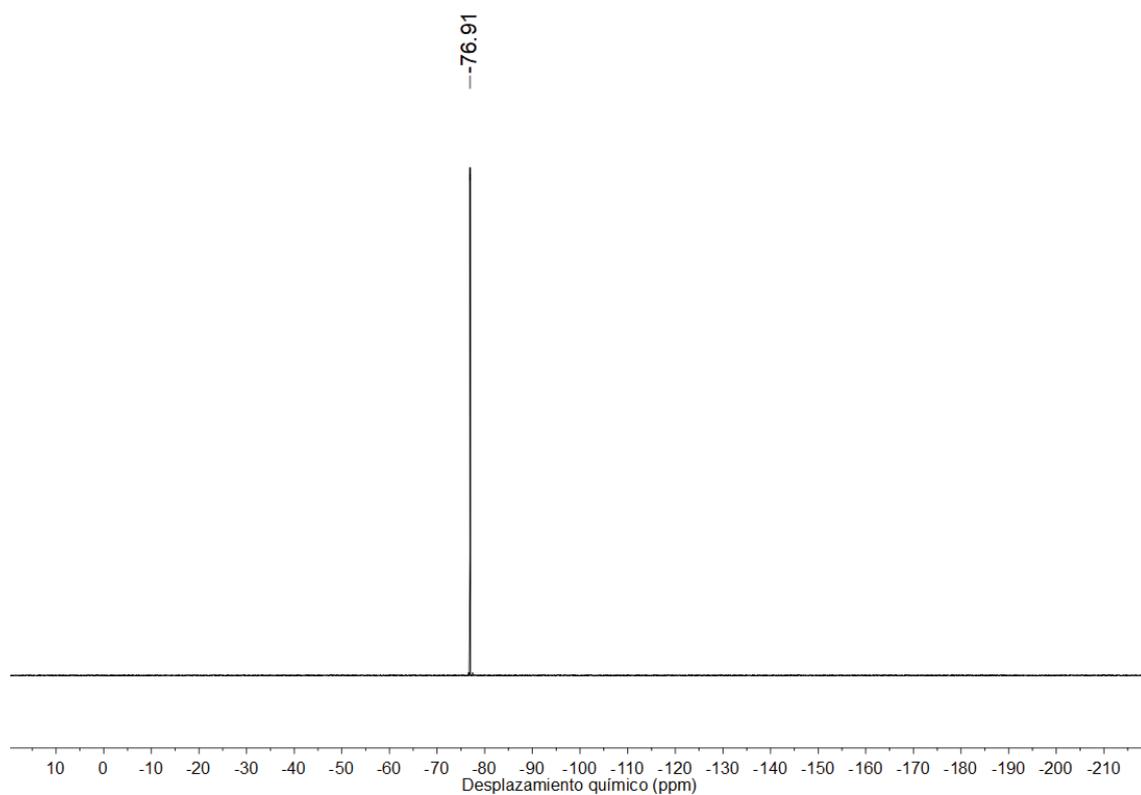
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) de **19**.Espectro UATR-IR de **19**.

E.3.17. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}N,S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilo})\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (20**).**

Sobre una suspensión bien agitada de $[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilo})(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**18**) (0.1211 g, 0.23 mmol) en 20 mL de diclorometano se añade $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**14**) (0.0853 g, 0.23 mmol). A medida que avanza la reacción, que se mantiene bajo agitación constante durante 2 h, se forma en el medio un nuevo sólido amarillo correspondiente a $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-}N,S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilo})\}(\text{PMe}_3)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**20**) (0.1058 g, 0.13 mmol), cuya precipitación se completa por concentración a vacío y adición de 20 mL de dietiléter. Rendimiento: 57 %. ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 6.12 (1H, ps, ^5CH), 2.26 (3H, ps, CH_3), 1.73-1.70 (18H, m, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). ^{19}F RMN (376 MHz, CD_3OD) δ/ppm : -76.91 (s, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) δ/ppm : -9.51 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$). UATR-IR (cm^{-1}): 2987 (O-H), 2911 (O-H), 1662 (C=O), 1622 (C=O). ESI-MS(+) m/z : 349.1 ($[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$, calcd. 349.1), 415.0 ($[\text{Au}(S\text{-}6\text{-metil-}2\text{-tiouracilo})(\text{PMe}_3)]^+$, calcd. 415.0), 687.0 ($[\text{M}]^+$, calcd. 687.0). ESI-MS(-) m/z : 113.0 ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, calcd. 113.0). Λ_{M} (acetona): $60.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análisis CHNS para $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Au}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$: C, 19.51; H, 2.90; N, 3.50; S, 4.01. Hallado: C, 19.47; H, 2.85; N, 3.46; S, 4.04.

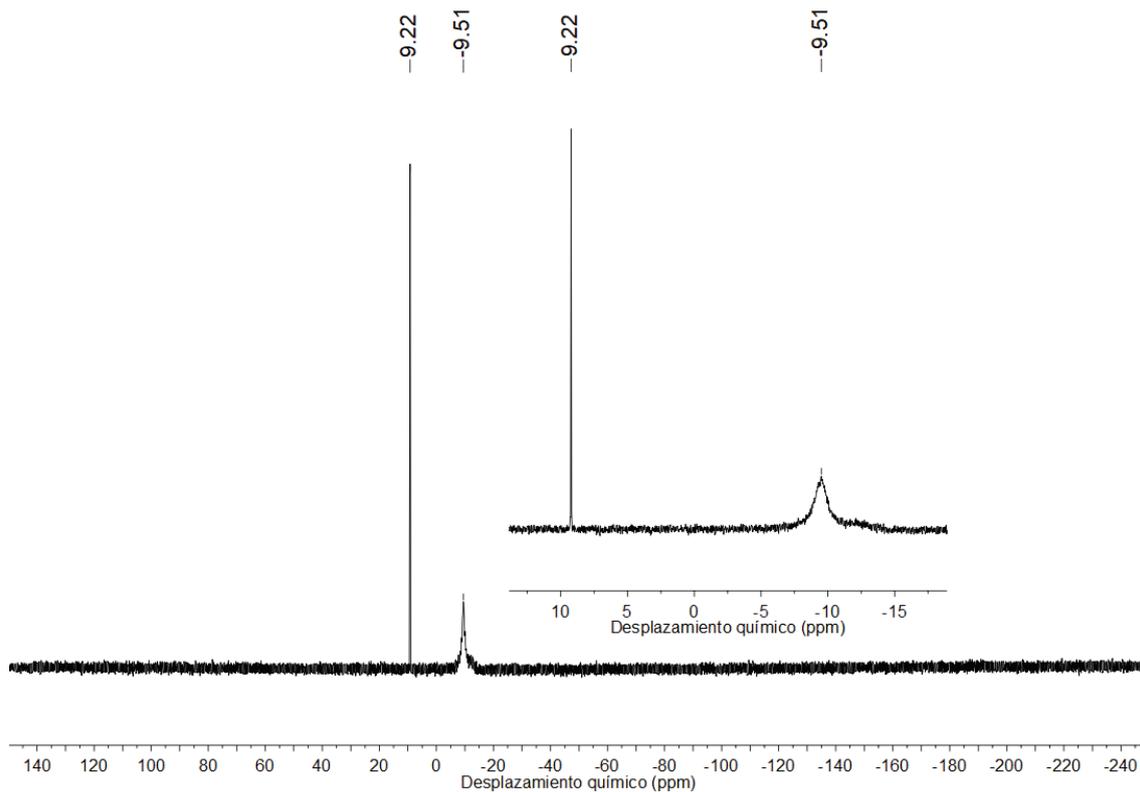


Espectro ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) de **20**.

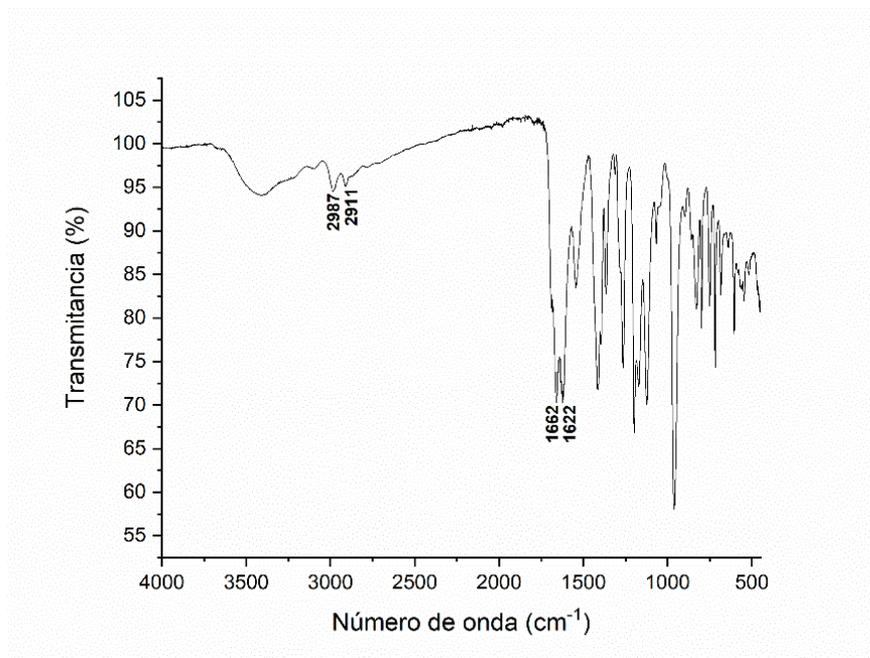


Espectro ^{19}F RMN (376 MHz, CD_3OD) de **20**.

Sección Experimental



Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_3OD) de **20**.



Espectro UATR-IR de **20**.

E.4. Detalles de la toma de datos y refinamiento de las estructuras cristalinas.**Tabla E.1.** Detalles de [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)] (**1**).

Parámetro	Valor(es) para 1	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₃ AuN ₅ P	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	407.17	
Temperatura de la toma (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 8.0903(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 17.4585(8) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 17.8775(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2525.10(17)	
<i>Z</i>	8	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.142	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	11.757	
<i>F</i> (000)	1520	
Tamaño del cristal (mm)	0.1 · 0.1 · 0.05	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	1.630 – 27.482	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-10 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 10	
	-22 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 22	
	-23 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 23	
Reflexiones totales	37784	
Reflexiones independientes	5745 [<i>R</i> _{int} = 0.0727]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.5	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	5745 / 52 / 271	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.047	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0973	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1015	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	2.569, -3.859	

Tabla E.2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **1**.

Au1-P1	2.233(3)
Au1-N1	2.048(10)
Au2-P2	2.231(3)
Au2-N6	2.043(10)
Au1···Au2	3.2081(6)
N1-Au1-P1	175.3(3)
N6-Au2-P2	173.4(3)

Unidad asimétrica de repetición de **1** (elipsoides al 50% de probabilidad):

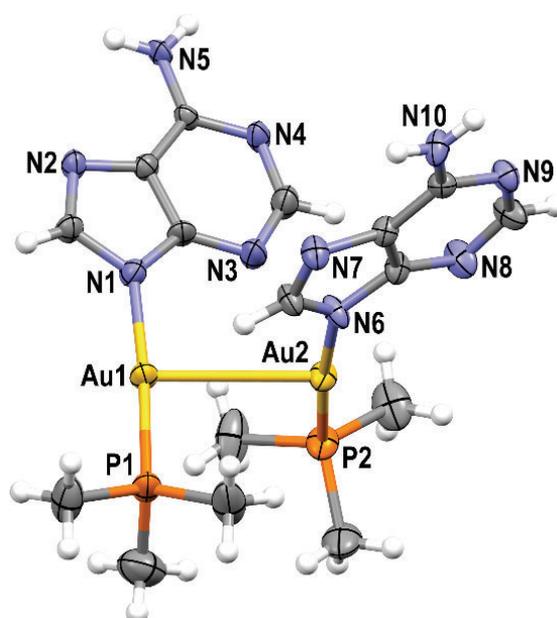


Tabla E.3. Detalles de [Au(⁹⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**2**).

Parámetro	Valor(es) para 2	
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₄ AuF ₃ N ₅ O ₂ P	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	521.20	
Temperatura de la toma (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 7.1858(5) Å	α = 103.280(3)°
	<i>b</i> = 7.6550(7) Å	β = 101.295(6)°
	<i>c</i> = 15.5113(14) Å	γ = 93.609(6)°
Volumen (Å ³)	809.11(12)	
<i>Z</i>	2	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.139	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.233	
<i>F</i> (000)	492	
Tamaño del cristal (mm)	0.225 · 0.06 · 0.05	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	2.725 – 27.445	
	-9 ← <i>h</i> ← 9	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-9 ← <i>k</i> ← 9	
	-20 ← <i>l</i> ← 20	
Reflexiones totales	9758	
Reflexiones independientes	3528 [<i>R</i> _{int} = 0.0470]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	96.5	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	3528 / 62 / 199	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.105	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1317	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1371	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	2.212, -2.274	

Tabla E.4. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **2**.

Au-P	2.238(2)
Au-N1	2.068(7)
N1-Au-P	176.7(2)

Unidad asimétrica de repetición de **2** (elipsoides al 50% de probabilidad):

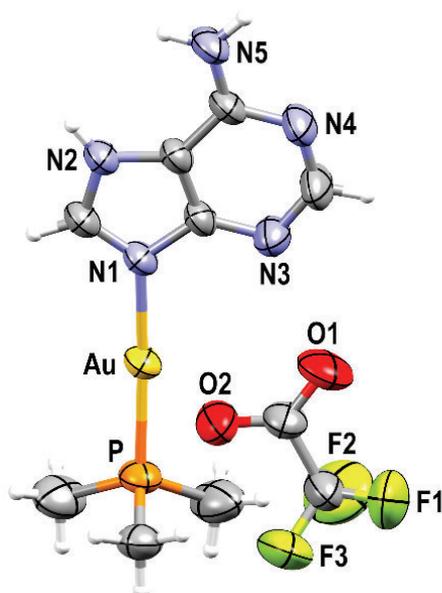


Tabla E.5. Detalles de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)]·3H₂O (**5**·3H₂O).

Parámetro	Valor(es) para 5 ·3H ₂ O	
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₁₆ AuN ₈ P·3H ₂ O	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	542.30	
Temperatura de la toma (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 14.3956(7) Å	α = 72.419(3)°
	<i>b</i> = 14.4748(7) Å	β = 73.697(3)°
	<i>c</i> = 20.1034(6) Å	γ = 77.656(2)°
Volumen (Å ³)	3794.5(3)	
<i>Z</i>	8	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	1.899	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.865	
<i>F</i> (000)	2096	
Tamaño del cristal (mm)	0.125 · 0.1 · 0.05	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	1.847 – 27.509	
	-18 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 18	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-18 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 18	
	-26 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 25	
Reflexiones totales	62072	
Reflexiones independientes	17307 [<i>R</i> _{int} = 0.0940]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.5	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	17307 / 432 / 868	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.032	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1606	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.1212, wR2 = 0.1831	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	2.904, -2.160	

Tabla E.6. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $5 \cdot 3H_2O$.

Au1-P1	2.224(3)
Au2-P2	2.225(3)
Au3-P3	2.227(3)
Au4-P4	2.225(3)
Au1-N13	2.050(9)
Au2-N18	2.049(10)
Au3-N23	2.049(10)
Au4-N28	2.055(10)
Au1...Au2	3.0942(7)
Au3...Au4	3.0969(7)
N13-Au1-P1	173.5(3)
N18-Au2-P2	176.6(3)
N23-Au3-P3	177.6(3)
N28-Au4-P4	172.8(3)

Unidad asimétrica de repetición de $5 \cdot 3H_2O$ (elipsoides al 50% de probabilidad, se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente por claridad):

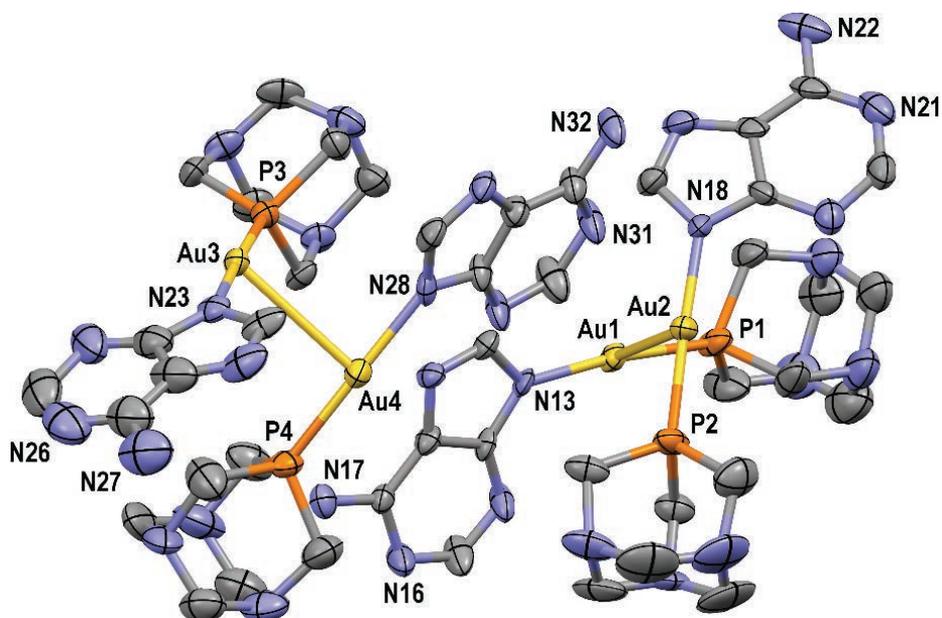


Tabla E.7. Detalles de [Au(⁹N-adeninato)(PTA)]·0.83H₂O (5·0.83H₂O).

Parámetro	Valor(es) para 5·0.83H ₂ O	
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₁₆ AuN ₈ P·0.83H ₂ O	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	503.27	
Temperatura de la toma (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 9.5851 (2) Å	α = 87.975(1)°
	<i>b</i> = 12.3634(4) Å	β = 78.983(2)°
	<i>c</i> = 21.4594(6) Å	γ = 86.773(2)°
Volumen (Å ³)	2491.43(12)	
<i>Z</i>	6	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.013	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	8.966	
<i>F</i> (000)	1442	
Tamaño del cristal (mm)	0.4 · 0.1 · 0.05	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	2.167 – 27.465	
	-12 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 12	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-15 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 16	
	-27 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 27	
Reflexiones totales	35574	
Reflexiones independientes	11201 [<i>R</i> _{int} = 0.0492]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	98.9	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	11201 / 0 / 584	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.049	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1611	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1499	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	4.059, -4.920	

Tabla E.8. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$.

Au1···Au2	3.3571(4)
Au1···Au3	3.2203(4)
Au2···Au3 ^{#1}	3.2825(4)
Au3···Au2 ^{#2}	3.2825(4)
Au1-P1	2.221(2)
Au2-P2	2.225(2)
Au3-P3	2.224(2)
Au1-N1	2.042(7)
Au2-N9	2.062(7)
Au3-N17	2.053(6)
N1-Au1-P1	178.65(19)
N9-Au2-P2	176.1(2)
N17-Au3-P3	176.6(2)
Au3···Au1···Au2	154.007(13)
Au3 ^{#1} ···Au2···Au1	160.385(13)
Au1···Au3···Au2 ^{#2}	155.655(13)

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $x + 1, y, z$; #2: $x - 1, y, z$.

Unidad asimétrica de repetición de $5 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ (elipsoides al 50% de probabilidad, se han omitido los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente por claridad):

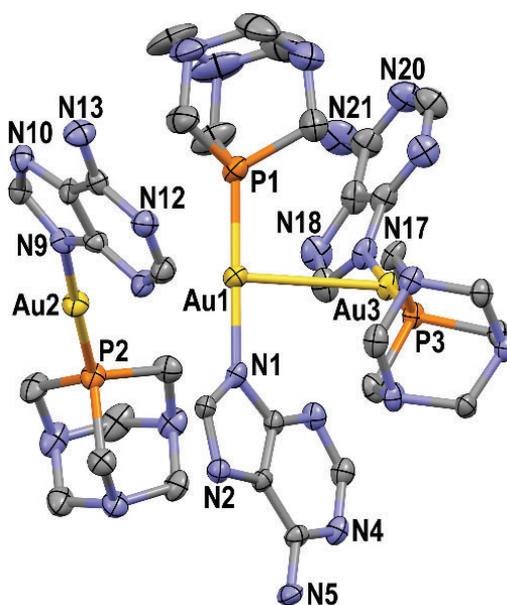


Tabla E.9. Detalles de [Au(⁹N-adeninato)(DAPTA)]·EtOH·0.5H₂O (6·EtOH·0.5H₂O).

Parámetro	Valor(es) para 6·EtOH·0.5H ₂ O	
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₂₀ AuN ₈ O ₂ P·C ₂ H ₆ O·0.5H ₂ O	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	615.39	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 13.4718(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 8.3375(6) Å	$\beta = 106.686(3)^\circ$
	<i>c</i> = 19.5881(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2107.5(3)	
<i>Z</i>	4	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	1.940	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.095	
<i>F</i> (000)	1204	
Tamaño del cristal (mm)	0.359 · 0.293 · 0.074	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	5.818 – 55.992	
	-17 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 17	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-10 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 11	
	-24 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 25	
Reflexiones totales	52268	
Reflexiones independientes	5046 [<i>R</i> _{int} = 0.0478]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.6	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	5046 / 0 / 278	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.060	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0731	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0716	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	2.52, -0.77	

Tabla E.10. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $6 \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Au1-P1	2.2175(9)
Au1-N1	2.037(3)
N1-Au1-P1	174.40(8)

Unidad asimétrica de repetición de $6 \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (elipsoides al 50% de probabilidad):

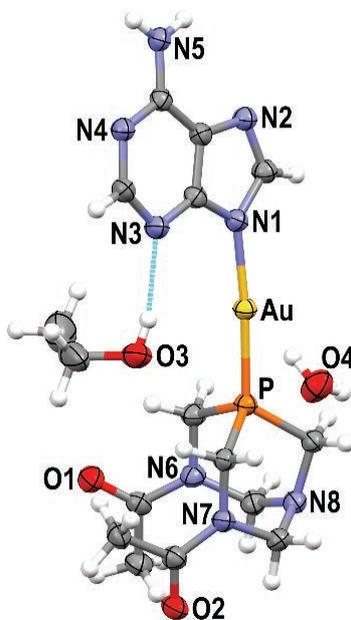


Tabla E.11. Detalles de [(AuCl)₂(μ-depe)] (**9**).

Parámetro	Valor(es) para 9	
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₂₄ Au ₂ Cl ₂ P ₂	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	671.06	
Temperatura de la toma (K)	140	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /n	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 10.7329(10) Å	α = 90°
	<i>b</i> = 7.2862(7) Å	β = 99.706(3)°
	<i>c</i> = 11.4214(10) Å	γ = 90°
Volumen (Å ³)	880.39(14)	
<i>Z</i>	2	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.531	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	17.107	
<i>F</i> (000)	612	
Tamaño del cristal (mm)	0.428 · 0.267 · 0.196	
Rango de θ (2θ _{max} , °)	6.662 – 55.878	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-14 ← <i>h</i> ← 14	
	-9 ← <i>k</i> ← 9	
	-14 ← <i>l</i> ← 15	
Reflexiones totales	18226	
Reflexiones independientes	2112 [<i>R</i> _{int} = 0.0468]	
Completitud a θ = 25.242° (%)	99.8	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	2112 / 0 / 75	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	0.725	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0846	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0784	
ρ _e residual máxima (e·Å ⁻³)	1.14, -2.48	

Tabla E.12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **9**.

Au-P	2.2338(12)
Au-Cl	2.2976(12)
Cl-Au-P	172.93(4)

Unidad asimétrica de repetición de **9** (elipsoides al 50% de probabilidad):

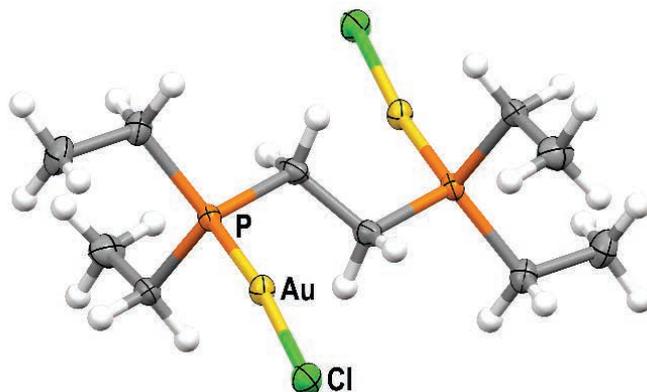


Tabla E.13. Detalles de $[\{\text{Au}^{9\text{N-adeninato}}\}_2(\mu\text{-dmpe})]\cdot\text{EtOH}$ (**10**·EtOH).

Parámetro	Valor(es) para 10 ·EtOH	
Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{N}_{10}\text{P}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	
Masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	858.39	
Temperatura de la toma (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9.1501(6) \text{ Å}$	$\alpha = 99.383(3)^\circ$
	$b = 10.3807(7) \text{ Å}$	$\beta = 96.405(4)^\circ$
	$c = 17.7940(11) \text{ Å}$	$\gamma = 113.464(3)^\circ$
Volumen (Å^3)	1500.29(17)	
<i>Z</i>	2	
Densidad calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.900	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	9.901	
<i>F</i> (000)	808.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.3 · 0.250 · 0.175	
Rango de θ ($2\theta_{\text{max}}$, °)	4.49 – 54.884	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-11 ← <i>h</i> ← 11	
	-13 ← <i>k</i> ← 13	
	-23 ← <i>l</i> ← 22	
Reflexiones totales	20031	
Reflexiones independientes	6790 [$R_{\text{int}} = 0.0598$]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.1	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2	
Datos / Restricciones / Parámetros	6790 / 2 / 300	
GooF (sobre F^2)	1.136	
R_{int}	R1 = 0.0886, wR2 = 0.2044	
R [$F > 2\sigma(F)$]	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1959	
ρ_e residual máxima ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	4.01, -3.83	

Tabla E.14. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **10**·EtOH.

Au1-N1	2.034(12)
Au2-N6	2.026(12)
Au1-P1	2.238(4)
Au2-P2	2.241(4)
Au1...Au2	2.9919(8)
N1-Au1-P1	175.0(4)
N6-Au2-P2	178.1(4)

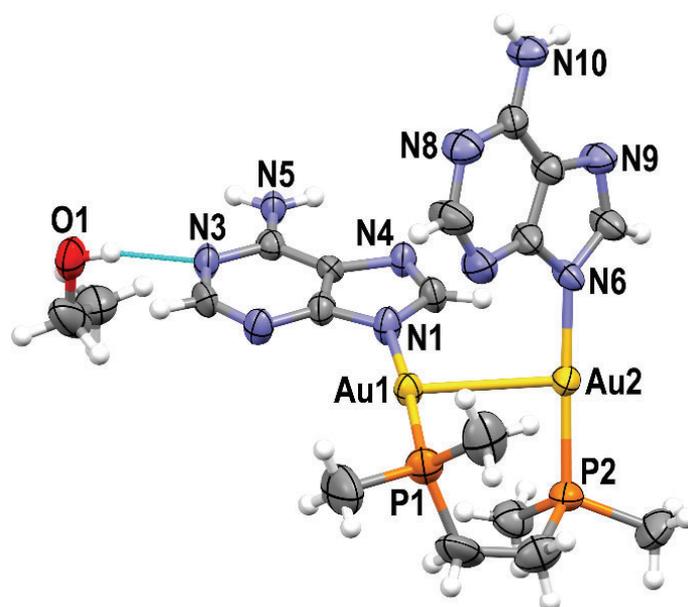
Unidad asimétrica de repetición de **10**·EtOH (elipsoides al 50% de probabilidad):

Tabla E.15. Detalles de $[\{\text{Au}(\text{}^9\text{N-adeninato})\}_2(\mu\text{-dmpe})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**·2H₂O).

Parámetro	Valor(es) para 10 ·2H ₂ O	
Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{N}_{10}\text{P}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	848.36	
Temperatura de la toma (K)	135	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9.5407(7) \text{ Å}$	$\alpha = 101.704(2)^\circ$
	$b = 11.8809(9) \text{ Å}$	$\beta = 108.921(2)^\circ$
	$c = 13.2305(10) \text{ Å}$	$\gamma = 112.234(2)^\circ$
Volumen (Å^3)	1219.05(16)	
<i>Z</i>	2	
Densidad calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2.311	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	12.187	
<i>F</i> (000)	796.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.183 · 0.06 · 0.025	
Rango de θ ($2\theta_{\text{max}}$, °)	6.216 – 54.326	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-12 ← <i>h</i> ← 12	
	-14 ← <i>k</i> ← 15	
	-16 ← <i>l</i> ← 16	
Reflexiones totales	24311	
Reflexiones independientes	5389 [$R_{\text{int}} = 0.0487$]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.9	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on F^2	
Datos / Restricciones / Parámetros	5389 / 0 / 299	
GooF (sobre F^2)	1.060	
R_{int}	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0682	
R [$F > 2\sigma(F)$]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0623	
ρ_e residual máxima ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	1.95, -1.85	

Tabla E.16. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **10·2H₂O**.

Au1-N1	2.049(5)
Au2-N6	2.060(5)
Au1-P1	2.2436(15)
Au2-P2	2.2472(15)
Au1...Au2	3.0512(3)
N1-Au1-P1	177.63(14)
N6-Au2-P2	177.27(15)

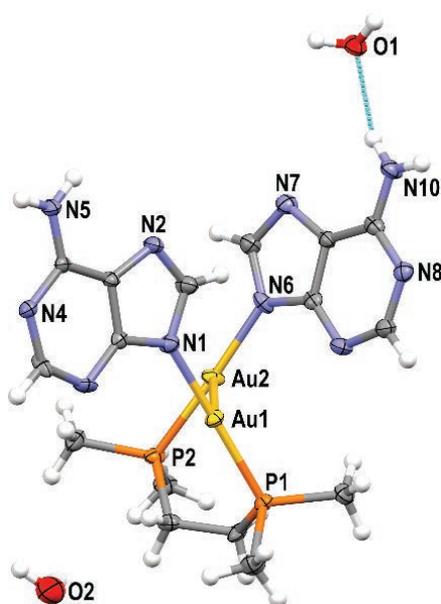
Unidad asimétrica de repetición de **10·2H₂O** (elipsoides al 50% de probabilidad):

Tabla E.17. Detalles de $[\text{Au}_2(\mu\text{-}^3\text{N},^9\text{N}\text{-adeninato})(\mu\text{-dmpm})](\text{CF}_3\text{CO}_2)\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**13** $\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$).

Parámetro	Valor(es) para 13 $\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
Fórmula molecular	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Au}_2\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
Masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	804.21	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	$P - 1$	
Sistema cristalino	Triclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10.5985(5) \text{ Å}$	$\alpha = 94.323(2)^\circ$
	$b = 13.2096(6) \text{ Å}$	$\beta = 103.694(2)^\circ$
	$c = 15.3376(8) \text{ Å}$	$\gamma = 99.893(2)^\circ$
Volumen (Å^3)	2040.07(17)	
Z	4	
Densidad calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2.618	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	14.575	
$F(000)$	1484.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.13 \cdot 0.097 \cdot 0.019	
Rango de θ ($2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$)	5.586 – 55.786	
Rango de los índices hkl	$-13 \leftarrow h \leftarrow 13$	
	$-17 \leftarrow k \leftarrow 14$	
	$-20 \leftarrow l \leftarrow 20$	
Reflexiones totales	54495	
Reflexiones independientes	9724 [$R_{\text{int}} = 0.0446$]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.7	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2	
Datos / Restricciones / Parámetros	9724 / 0 / 508	
GooF (sobre F^2)	1.046	
R_{int}	$R1 = 0.0443$, $wR2 = 0.1111$	
R [$F > 2\sigma(F)$]	$R1 = 0.0401$, $wR2 = 0.1078$	
ρ_e residual máxima ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	4.38, -2.35	

Tabla E.18. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **13**·1.5H₂O.

Au1-N1	2.070(7)
Au2-N2	2.089(7)
Au3-N6	2.064(6)
Au4-N7	2.079(6)
Au1-P1	2.241(2)
Au2-P2	2.249(2)
Au3-P3	2.250(2)
Au4-P4	2.231(2)
Au1...Au2	2.9472(4)
Au2...Au3	2.9877(4)
Au3...Au4	2.9338(4)
N1-Au1-P1	174.6(2)
N2-Au2-P2	174.07(18)
N6-Au3-P3	170.89(19)
N7-Au4-P4	174.60(18)
Au1...Au2...Au3	129.692(13)
Au2...Au3...Au4	148.488(13)

Unidad asimétrica de repetición de **13**·1.5H₂O (elipsoides al 50% de probabilidad, se han omitido átomos de hidrógeno, iones trifluoroacetato, y moléculas de disolvente por claridad):

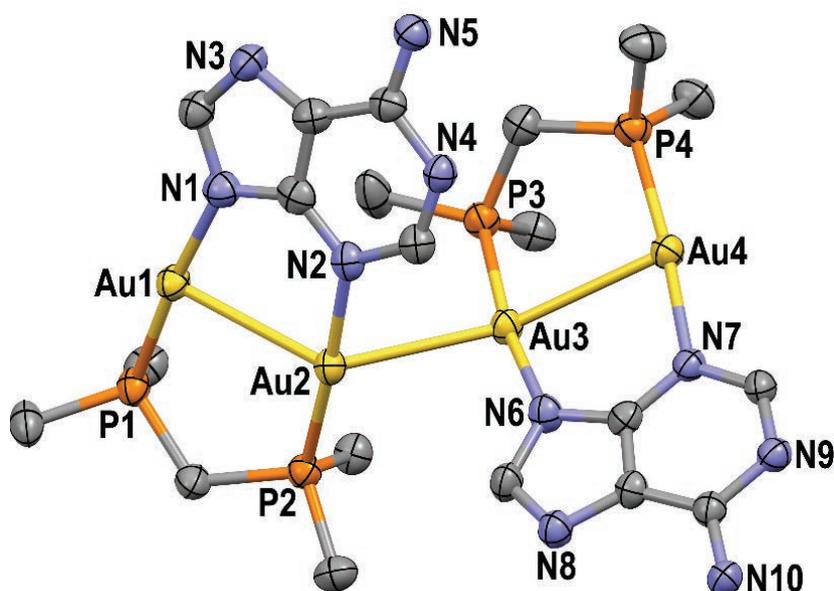


Tabla E.19. Detalles de [Au(S-2-tiocitosinato)(PMe₃)] (**15**).

Parámetro	Valor(es) para 15	
Fórmula molecular	C ₇ H ₁₃ AuN ₃ PS	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	399.20	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P bca</i>	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 10.0240(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 11.6716(8) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 19.0849(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2232.9(2)	
<i>Z</i>	8	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.375	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	13.468	
<i>F</i> (000)	1488.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.327 · 0.091 · 0.053	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	6.852 – 55.768	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-12 ← <i>h</i> ← 13	
	-15 ← <i>k</i> ← 15	
	-25 ← <i>l</i> ← 25	
Reflexiones totales	57956	
Reflexiones independientes	2656 [<i>R</i> _{int} = 0.0258]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.6	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	3878 / 0 / 194	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.104	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0176, wR2 = 0.0467	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0173, wR2 = 0.0464	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	1.58, -0.70	

Tabla E.20. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **15**.

Au1-S1	2.3222(7)
Au1-P1	2.2564(7)
S1-Au1-P1	177.14(3)

Unidad asimétrica de repetición de **15** (elipsoides al 50% de probabilidad):

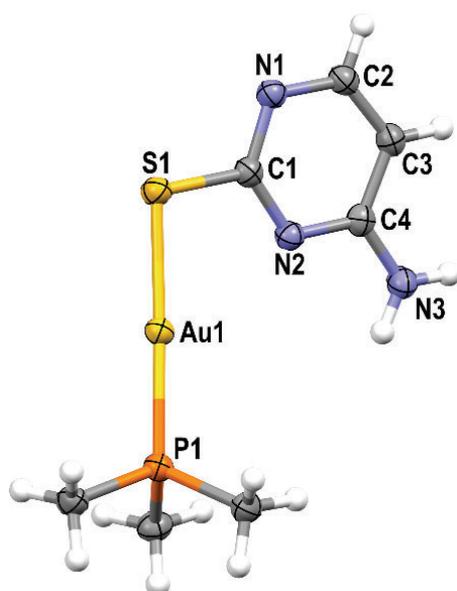


Tabla E.21. Detalles de [Au(S-6-metil-2-tiouracilato)(PMe₃)]·CH₂Cl₂ (**16**·CH₂Cl₂).

Parámetro	Valor(es) para 16 ·CH ₂ Cl ₂	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ AuN ₂ OPS·CH ₂ Cl ₂	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	499.15	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	C 2/m	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 21.5926(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.7066(4)$ Å	$\beta = 125.184(2)^\circ$
	$c = 12.9488(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	1532.57(16)	
Z	6	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.163	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	10.175	
F(000)	944.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.165 · 0.114 · 0.040	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	6.296 – 55.878	
	-26 ← h ← 28	
Rango de los índices hkl	-8 ← k ← 8	
	-17 ← l ← 16	
Reflexiones totales	16659	
Reflexiones independientes	1991 [$R_{\text{int}} = 0.0240$]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.8	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	1991 / 0 / 104	
GooF (sobre F ²)	1.127	
R_{int}	R1 = 0.0153, wR2 = 0.0381	
R [$F > 2\sigma(F)$]	R1 = 0.0148, wR2 = 0.0378	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	0.83, -0.45	

Tabla E.22. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **16**·CH₂Cl₂.

Au1-S1	2.3284(8)
Au1-P1	2.2515(8)
S1-Au1-P1	177.77(3)

Unidad asimétrica de repetición de **16**·CH₂Cl₂ (elipsoides al 50% de probabilidad):

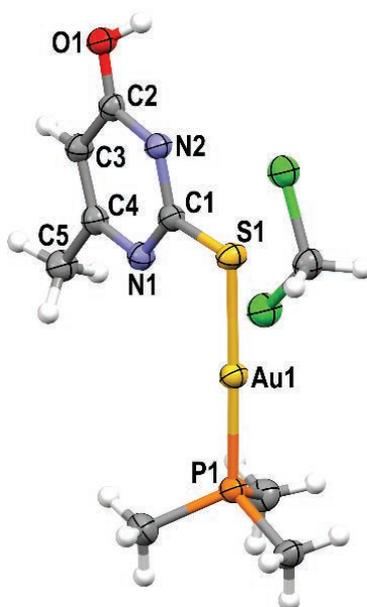


Tabla E.23. Detalles de [Au(S-2-tiocitosina)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**17**).

Parámetro	Valor(es) para 17	
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₄ AuF ₃ N ₃ O ₂ PS	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	513.23	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ ca	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 21.823(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 12.7534(11) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 11.4368(10) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	3183.1(5)	
<i>Z</i>	8	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.142	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.508	
<i>F</i> (000)	1936	
Tamaño del cristal (mm)	0.300 · 0.125 · 0.018	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	3.035 – 27.950	
	-28 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 28	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-14 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 16	
	-15 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 15	
Reflexiones totales	69477	
Reflexiones independientes	7625 [<i>R</i> _{int} = 0.0942]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.8	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	7625 / 1 / 367	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.144	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.1301, wR2 = 0.2248	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0847, wR2 = 0.1979	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	3.56, -6.01	

Tabla E.24. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **17**.

Au1-S1	2.321(17)
Au1-P1	2.248(17)
Au2-S2	2.350(17)
Au2-P2	2.250(17)
S1-Au1-P1	178.4(6)
S2-Au2-P2	178.2(6)

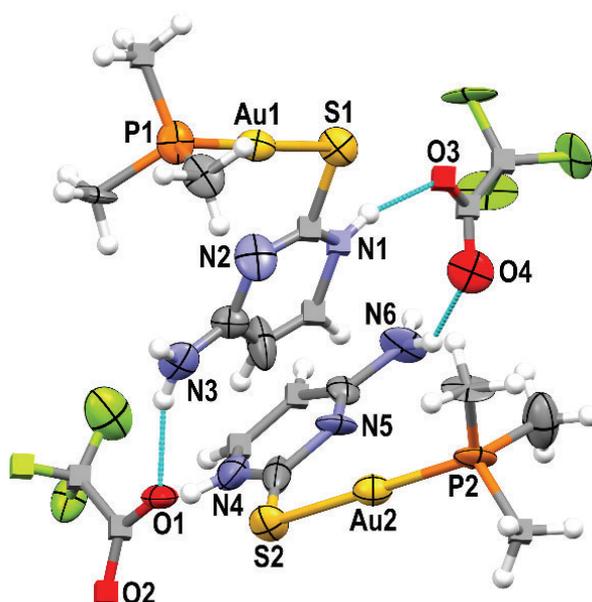
Unidad asimétrica de repetición de **17** (elipsoides al 50% de probabilidad):

Tabla E.25. Detalles de [Au(S-6-metil-2-tiouracilo)(PMe₃)](CF₃CO₂) (**18**).

Parámetro	Valor(es) para 18	
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₅ AuF ₃ N ₂ O ₃ PS	
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	528.24	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 13.374(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 7.1174(11) Å	$\beta = 101.723(5)^\circ$
	<i>c</i> = 17.113(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	1595.0(4)	
<i>Z</i>	4	
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	2.196	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.494	
<i>F</i> (000)	996.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.135 · 0.031 · 0.022	
Rango de θ ($2\theta_{\max}$, °)	6.22 – 56.362	
	-17 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 17	
Rango de los índices <i>hkl</i>	-9 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 9	
	-21 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 22	
Reflexiones totales	37192	
Reflexiones independientes	3878 [<i>R</i> _{int} = 0.0977]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	98.9	
Método de refinó	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Datos / Restricciones / Parámetros	3878 / 0 / 194	
GooF (sobre <i>F</i> ²)	1.151	
<i>R</i> _{int}	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1229	
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1170	
ρ_e residual máxima (e·Å ⁻³)	2.97, -3.04	

Tabla E.26. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **18**.

Au1-S1	2.309(2)
Au1-P1	2.252(2)
S1-Au1-P1	172.66(8)

Unidad asimétrica de repetición de **18** (elipsoides al 50% de probabilidad):

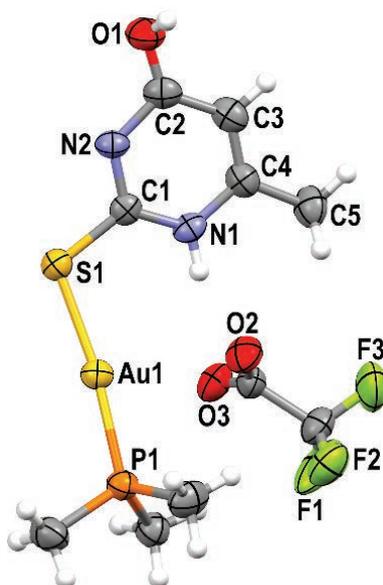


Tabla E.27. Detalles de $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-}^1\text{N},\text{S}\text{-}2\text{-tiocitosinato})](\text{CF}_3\text{CO}_2)\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (**19** $\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$).

Parámetro	Valor(es) para 19 $\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	
Fórmula molecular	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	789.76	
Temperatura de la toma (K)	100	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Grupo espacial	$P\ 2_1/c$	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 20.087(2)\ \text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.9784(17)\ \text{Å}$	$\beta = 93.051(4)^\circ$
	$c = 12.3196(11)\ \text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å^3)	4442.6(7)	
Z	8	
Densidad calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2.362	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	13.468	
$F(000)$	2916.0	
Tamaño del cristal (mm)	0.430 \cdot 0.155 \cdot 0.014	
Rango de θ ($2\theta_{\text{max}}$, °)	5.582 – 55.922	
Rango de los índices hkl	$-26 \leftarrow h \leftarrow 26$	
	$-23 \leftarrow k \leftarrow 23$	
	$-16 \leftarrow l \leftarrow 16$	
Reflexiones totales	133062	
Reflexiones independientes	10624 [$R_{\text{int}} = 0.1221$]	
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$ (%)	99.44	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2	
Datos / Restricciones / Parámetros	10624 / 0 / 475	
GooF (sobre F^2)	1.120	
R_{int}	$R1 = 0.0864$, $wR2 = 0.1400$	
R [$F > 2\sigma(F)$]	$R1 = 0.0550$, $wR2 = 0.1227$	
ρ_e residual máxima ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	2.39, -0.95	

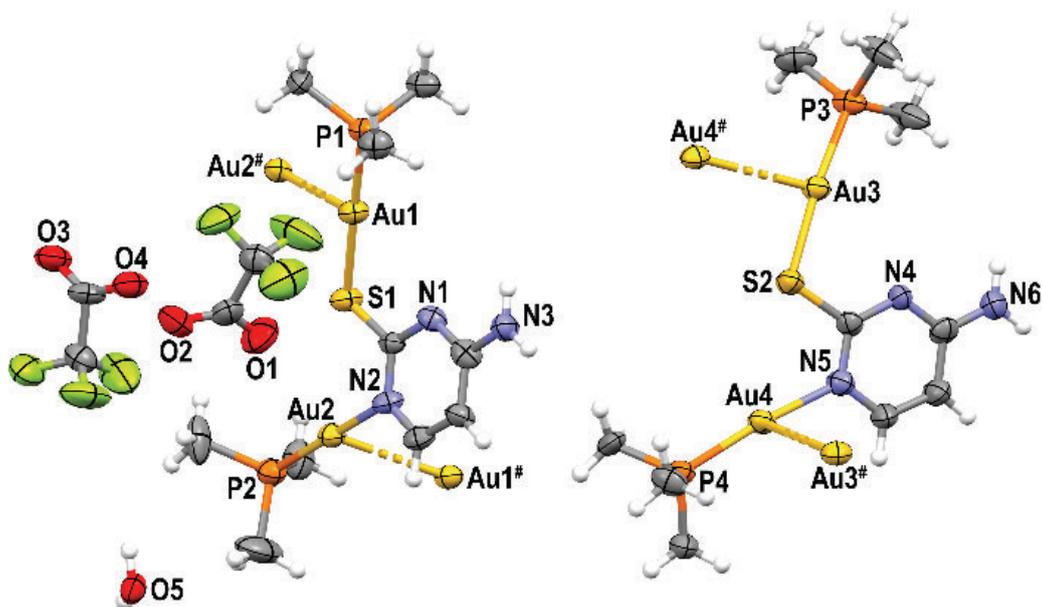
Tabla E.28. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **19·0.25H₂O**.

Au1-S1	2.331(3)
Au1-P1	2.251(3)
Au2-N2	2.091(10)
Au2-P2	2.235(4)
Au2...Au1 ^{#1}	3.0371(7)
Au3-S2	2.325(3)
Au3-P3	2.254(3)
Au4-N5	2.091(10)
Au4-P4	2.238(3)
Au4...Au3 ^{#1}	3.1317(7)
P1-Au1-S1	177.20(12)
P2-Au2-N2	179.2(3)
P2-Au2...Au1 ^{#1}	98.35(10)
N2-Au2...Au1 ^{#1}	81.9(3)
S1-Au1...Au2 ^{#2}	80.11(8)
P1-Au1...Au2 ^{#2}	102.67(9)
P3-Au3-S2	173.43(12)
P4-Au4-N5	173.2(3)
P4-Au4...Au3 ^{#1}	97.35(9)
N5-Au4...Au3 ^{#1}	83.8(3)
S2-Au3...Au4 ^{#2}	81.75(8)
P3-Au3...Au4 ^{#2}	104.69(10)

Operaciones de simetría empleadas para la generación de átomos equivalentes:

#1: $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; **#2:** $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

Unidad asimétrica de repetición de $19 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (elipsoides al 50% de probabilidad):



E.5. Detalles computacionales.

Los cálculos computacionales se han llevado a término empleando los programas de cálculo Gaussian09,¹⁷⁰ TURBOMOLE,¹⁷¹ o GaussSum.¹⁷²

Las geometrías iniciales de los modelos computacionales se han obtenido (o derivado) a partir de las estructuras cristalinas determinadas mediante difracción de rayos-X, y se han optimizado al nivel de teoría DFT con el funcional de correlación e intercambio PBE1PBE,⁷⁰ incluyendo la tercera corrección a la dispersión de Grimme (DFT-D3).¹⁷³

La energía de interacción entre fragmentos a los niveles de teoría RHF y MP2 ha sido calculada de acuerdo con la **Ecuación E.8**, como la diferencia entre la energía de la “supermolécula” AB y la de las moléculas A y B por separado, aplicándose la corrección de *counterpoise* (cp)¹⁷⁴ al error de superposición de conjuntos de base (BSSE).

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)} = V(R) \quad \text{Ecuación E.8}$$

Los puntos $V(R)$ han sido ajustados a la **Ecuación E.9** de cuatro parámetros (A , B , C , D), empleada anteriormente para derivar la relación de Herschbach-Laurie.¹⁷⁵

$$\Delta E = V(R) = A \cdot \exp(-B \cdot R) - C \cdot R^{-D} \quad \text{Ecuación E.9}$$

En Gaussian09 se han empleado los siguientes conjuntos de base: para oro, se ha empleado el pseudopotencial cuasi-relativista de Andrae¹⁷⁶ de 19 electrones de valencia y sus correspondientes funciones de base, aumentadas con dos funciones de polarización f ;⁷¹ para carbono, flúor, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre, se ha empleado el potencial de núcleo efectivo de Stuttgart,¹⁷⁷ incluyendo sólo los orbitales de valencia tratados como funciones doble- ζ ,¹⁷⁸ y aumentados con una función de polarización d ;¹⁷⁹ para hidrógeno, se ha empleado una función doble- ζ aumentada con una función de polarización p .¹⁷⁸

En TURBOMOLE se han empleado los siguientes conjuntos de base: para oro, se ha empleado el conjunto de base def2-TZVP^{180,181} y el correspondiente pseudopotencial de

núcleo efectivo; para carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo, se han empleado las bases SVP.¹⁸²

Las energías de excitación se han obtenido empleando el nivel de cálculo DFT mediante la aproximación perturbacional RPA dependiente del tiempo TD-DFT¹⁸³⁻¹⁸⁷ y, cuando procedió, con tratamiento implícito del disolvente agua con el modelo continuo de solvatación COSMO.¹⁸⁸

BIBLIOGRAFÍA

1. Atkins, P. W.; de Paula, J. *Interacciones Moleculares en Química Física* (8ª ed.). Médica Panamericana: Buenos Aires, **2008**.
2. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure. Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637.
3. Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *21*, 3745.
4. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
5. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1816.
6. Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
7. 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.
8. Pyykkö, P.; Zhao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 604.
9. Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
10. Kaltsoyannis, N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *1*, 1.
11. Gimeno, M. C. *The Chemistry of Gold en Modern Supramolecular Gold Chemistry* (ed. Laguna, A.). Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
12. Allred, A. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215.
13. López-de-Luzuriaga, J. M. *Luminescence of Supramolecular Gold-Containing Materials en Modern Supramolecular Gold Chemistry* (ed. Laguna, A.). Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
14. Forward, J. M.; Fackler, J. P., Jr.; Assefa, Z. *Photophysical and Photochemical Properties of Gold(I) Complexes en Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds* (ed. Roundhill, D. M.; Fackler, J. P., Jr.). Plenum Press: Nueva York, **1999**.
15. Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G.; Dobrzańska, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 345.
16. Schmidbaur, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5806.
17. Berger, R. J. F.; Schoiber, J.; Monowius, U. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 956.
18. Rigoulet, M.; Massou, S.; Sosa Carrizo, D.; Mallet-Ladeira, S.; Amgoune, A.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 46.

Bibliografía

19. Straka, M.; Andris, E.; Vícha, J.; Růžička, A.; Roithová, J.; Ruližek, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2011; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2033.
20. Katz, M. J.; Sakai, K.; Leznoff, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884.
21. Mirzadeh, N.; Privér, S. H.; Blake, A. J.; Schmidbaur, H.; Bhargava, S. K. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7551.
22. Draper, E. R.; Adams, D. J. *Chem* **2017**, *3*, 390.
23. Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821.
24. Banerjee, S.; Das, R. K.; Maitra, U. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6649.
25. Wei, Q.; James, S. L. *Chem. Commun.* **2005**, *12*, 1555.
26. Ono, Y.; Nakashima, K.; Sano, M.; Kanekiyo, Y.; Inoue, K.; Hojo, J.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **1998**, *14*, 1477.
27. Li, W.; Kim, Y.; Li, J.; Lee, M. *Soft Matter* **2014**, *10*, 5231.
28. Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C.; George, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6260.
29. Dzolic, Z.; Cametti, M.; Dalla Cort, A.; Mandolini, L.; Zinic, M. *Chem. Commun.* **2007**, *34*, 3535.
30. Rodriguez-Llansola, F.; Miravet, J. F.; Escuder, B. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 7303.
31. Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1379.
32. Tam, A. Y.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1540.
33. Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Inorganics* **2015**, *3*, 1.
34. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 179.
35. Hsu, T. H. T.; Naidu, J. J.; Yang, B. J.; Jang, M.-Y.; Lin, I. J. B. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 98.
36. Chen, Z.; Wu, D.; Han, X.; Liang, J.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11033.
37. Chen, J.; Zhang, Z.; Wang, C.; Gao, Z.; Gao, Z.; Wang, F. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11552.
38. Zhang, J.-J.; Lu, W.; Sun, R. W.-Y.; Che, C.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4882.
39. Au, V. K.-M.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 558.
40. Siu, S. K.-L.; Po, C.; Yim, K.-C.; Au, V. K.-M.; Yam, V. W.-W. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8153.

41. Odriozola, I.; Loinaz, I.; Pomposo, J. A.; Grande, H. J. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4843.
42. Casuso, P.; Carrasco, P.; Loinaz, I.; Grande, H. J.; Odriozola, I. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5455.
43. Gavara, R.; Llorca, J.; Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 72.
44. Aguiló, E.; Gavara, R.; Lima, J. C.; Rodríguez, L. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 5538.
45. Moro, A. J.; Rome, B.; Aguiló, E.; Arcau, J.; Puttreddy, R.; Rissanen, K.; Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2026.
46. Gavara, R.; Aguiló, E.; Fonseca Guerra, C.; Rodríguez, L.; Lima, J. C. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5195.
47. Vergara, E.; Cerrada, E.; Casini, A.; Zava, O.; Laguna, M.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2010**, *29*, 2596.
48. Araki, K.; Yoshikawa, I. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 133.
49. Peters, G. M.; Davis, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3188.
50. Gellert, M.; Lipsett, M. N.; Davies, D. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, *48*, 2013.
51. Adhikari, B.; Shah, A.; Kraatz, H.-B. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4802.
52. Sukul, P. K.; Malik, S. *Soft Matter* **2011**, *7*, 4234.
53. Sukul, P. K.; Malik, S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 1902.
54. Liang, H.; Zhang, Z.; Yuan, Q.; Liu, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15196.
55. Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
56. Elian, M.; Chen, M. M.-L.; Mingos, D. M. P.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148.
57. Raubenheimer, H. G.; Schmidbaur, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 2507.
58. Lauher, J. W.; Wald, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7648.
59. Burrell, C. N.; Bodine, M. I.; Elbjeirami, O.; Reibenspies, J. H.; Omary, M. A.; Gabbai, F. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1388.
60. Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Ness, T. J.; Izgorodina, E.; Baldamus, J.; Meyer, G.; Pantenburg, I.; Hitzbleck, J.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *30*, 4770.
61. Taylor, T. J.; Elbjeirami, O.; Burrell, C. N.; Tsunoda, M.; Bodine, M. I.; Omary, M. A.; Gabbai, F. P. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, *18*, 175.
62. López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D.; Lasanta, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6795.

Bibliografía

63. Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4754.
64. Sivakova, S.; Rowan, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 9.
65. Lippert, B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 487.
66. Tiekink, E. R. T.; Kurucsev, T. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, *19*, 823.
67. Rosopulos, Y.; Nagel, U.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 931.
68. Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; McKenzie, J. M.; Barbour, L. J.; Raubenheimer, H. Z. *Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1605.
69. Gavara, R.; Pinto, A.; Donamaría, R.; Olmos, M. E.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Rodríguez, L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11946.
70. Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
71. Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.
72. Muñiz, J.; Wang, C.; Pyykkö, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 368.
73. 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.
74. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3639.
75. Fu, W.-F.; Chan, K.-C.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4656-4664.
76. Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479.
77. Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 3476.
78. Gil-Moles, M.; Gimeno, M. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5149.
79. Fernández, E. J.; Laguna, A.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Sánchez-Forcada, E. *Dalton Trans.* **2009**, *3*, 474.
80. Corzana, F.; Monge, M.; Sánchez-Forcada, E. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 31.
81. Gierer, A.; Wirtz, K. Z. *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys., Phys. Chem.* **1953**, *8*, 522.
82. Gierer, A.; Wirtz, K. Z. *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys., Phys. Chem.* **1953**, *8*, 532.
83. Chen, C.-H.; Chen, S.-H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118.
84. Li, K.; Chen, Y.; Lu, W.; Zhu, N.; Che C.-M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4109.
85. Kavanagh, G. M.; Ross-Murphy, S. B. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 533.

86. Dawn, A.; Kumari, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 762.
87. Hu, Y.; Xie, D.; Wu, Y.; Lin, N.; Song, A.; Hao, J. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15721.
88. Peters, G. M.; Skala, L. P.; Plank, T. N.; Oh, H.; Reddy, G. N. M.; Marsh, A.; Brown, S. P.; Raghavan, S. R.; Davis, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5819.
89. Dash, J.; Patil, A. J.; Das, R. N.; Dowdall, F. L.; Mann, S. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8120.
90. Adhikari, B.; Shah, A.; Kraatz, H.-B. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4802.
91. Lai, Y.-H.; Yeh, C.-T.; Lin, H.-J.; Chen, C.-T.; Hung, W.-H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1722.
92. Preisenberger, M.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *10*, 1645.
93. 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.
94. Lopes, R. P.; Valero, R.; Tomkinson, J.; Marques, M. P. M.; Batista de Carvalho, L. A. E. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2691.
95. Phillips, A. D.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A.; Vizza, F.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 955.
96. Bravo, J.; Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 555.
97. Guerriero, A.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 328.
98. Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J., Fackler, J. P., Jr.; Assmann, B.; Angermaier, K.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 75.
99. Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4965.
100. Assefa, Z.; Omary, M. A.; McBurnett, B. G.; Mohamed, A. A.; Patterson, H. H.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6274.
101. Schäfer, S.; Frey, W.; Hashmi, A. S. K.; Cmrecki, V.; Luquin, A.; Laguna, M. *Polyhedron* **2010**, *29*, 1925.
102. García-Moreno, E.; Cerrada, E.; Bolsa, M. J.; Luquin, A.; Laguna, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *12*, 2020.
103. Atrián-Blasco, E.; Gascón, S.; Rodríguez-Yoldi, M. J.; Laguna, M.; Cerrada, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *17*, 2791.

Bibliografía

104. Darensbourg, D. J.; Ortiz, C. G.; Kamplain, J. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 1747.
105. Vergara, E.; Miranda, S.; Mohr, F.; Cerrada, E.; Tiekink, E. R. T.; Romero, P.; Mendía, A.; Laguna, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2926.
106. Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, J. R.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1761.
107. Maiore, L.; Cinellu, M. A.; Michelucci, E.; Moneti, G.; Nobili, S.; Landini, I.; Mini, E.; Guerri, A.; Gabbiani, C.; Messori, L. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 348.
108. Serratrice, M.; Cinellu, M. A.; Maiore, L.; Pilo, M.; Zucca, A.; Gabbiani, C.; Guerri, A.; Landini, I.; Nobili, S.; Mini, E.; Messori, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3161.
109. Vergara, E.; Cerrada, E.; Clavel, C.; Casini, A.; Laguna, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10927.
110. Svahn, N.; Sanz, I.; Rissanen, K.; Rodríguez, L. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *897*, 170.
111. Tang, S.-S.; Chang, C.-P.; Lin, I. J. B.; Liou, L.-S.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294.
112. Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Patterson, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10371.
113. Pinto, A.; Svahn, N.; Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11125.
114. Aguiló, E.; Moro, A. J.; Gavara, R.; Alfonso, I.; Pérez, Y.; Zaccaria, F.; Fonseca Guerra, C.; Malfois, M.; Baucells, C.; Ferrer, M.; Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3805.
115. Blasco, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D.; Rodríguez-Castillo, M. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3805.
116. Blasco, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7519.
117. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746-784.
118. Harisomayajula, N. V. S.; Makovetskyi, S.; Tsai, Y.-C. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8936.
119. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Organometallics*, **2015**, *34*, 2048.
120. (a) Catalano, V. J.; Moore, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6558. (b) Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Naumov, P.; Olmos, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 456. (c) Shakirova, J. R.; Grachova, E. V.; Gurzhiy, V. V.;

- Thangaraj, S. K.; Jänis, J.; Melnikov, A. S.; Karttunen, A. J.; Tunik, S. P.; Koshevoy, I. *O. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14154.
121. (a) Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; Stockland, R. A., Jr.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12307. (b) López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D.; Rodríguez-Castillo, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6910. (c) Belyaev, A.; Eskelinen, T.; Dau, T. M.; Ershova, Y. Y.; Tunik, S. P.; Melnikov, A. S.; Hirva, P.; Koshevoy, I. O. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1404. (d) Nenzel, M. M.; Chen, K.; Catalano, V. *J. J. Coord. Chem.* **2016**, *69*, 160.
122. Wang, S.; Fackler, J. P., Jr.; King, C.; Wang, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3308. (b) Crespo, O.; Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Mendía, A.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Chem. Commun.* **1998**, *20*, 2233. (c) Catalano, V. C.; Bennet, B. L.; Kar, H. M.; Noll, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10235.
123. (a) Burini, A.; Fackler, J. P., Jr.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264. (b) Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6334.
124. (a) Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623. (b) Echeverría, R.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2022. (c) Echeverría, R.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Moreno, S.; Olmos, M. E. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10523. (d) Echeverría, R.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Moreno, S.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 295. (e) López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Moreno, S.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *60*, 640.
125. Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14748.
126. Ma, Y.; Che, C.-M.; Chao, H.-Y.; Zhou, X.; Chan, W.-H.; Shen, J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 852.
127. Li, D.; Che, C.-M.; Kwong, H. L.; Yam, V. W.-W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *23*, 3325.
128. Jobbágy, C.; Baranyai, P.; Marsi, G.; Rácz, B.; Li, L.; Naumov, P.; Deák, A. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10253.
129. Lima, J. C.; Rodríguez, L. *Inorganics* **2019**, *7*, 124.

Bibliografía

130. Osawa, M.; Aino, M.A.; Nagakura, T.; Hoshino, M.; Tanaka, Y.; Akita, M. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 8229.
131. López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M.; Soldevilla, I.; Sundholm, D.; Valiev, R. R. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14236.
132. Colacio, E.; Crespo, O.; Cuesta, R.; Kivekas, R.; Laguna, A. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 595.
133. Horvath, U. E. I.; Dobrzańska, L.; Strasser, C. E.; Bouwer, W.; Joone, G.; Jansen van Rensburg; C. E.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 111, 80.
134. Yam, V. W.-W.; Choi, S. W.-K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 14, 2057.
135. Mirabelli, C. K.; Hill, D. T.; Faucette, L. F.; McCabe, F. L.; Girard, G. R.; Bryan, D. B.; Sutton, B. M.; Leary Barus, J. O.; Crooke, S. T.; Johnson, R. K. *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 2181.
136. Gimeno, M. C.; Laguna, A. *Silver and Gold en Comprehensive Coordination Chemistry II* (ed. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J.). Pergamon: **2003**.
137. Tiekink, E. R. T. *Acta Cryst.* **1989**, 45, 1233.
138. Jaw, H.-R. C.; Savas, M. M.; Rogers, R. D.; Mason, W. R. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1028.
139. Kozelka, J.; Oswald, H. R.; Dubler, E. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 1007.
140. Payne, N. C.; Puddephatt, R. J.; Ravindranath, R.; Treurnicht, I. *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 3176.
141. Perreault, D.; Drouin, M.; Michel, A.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 695.
142. Bensch, W.; Prelati, M.; Ludwig, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 24, 1762.
143. Tang, S. S.; Cheng, C.-P.; Lin, I. J. B.; Liou, L.-S.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2294.
144. (a) Gardner, J. S.; Ehlers, G.; Faraone, A.; García Sakai, V. *Nat. Rev. Phys.* **2020**, 2, 103. (b) García Sakai, V.; Arbe, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, 14, 381.
145. Van Hove, L. C. P. *Phys. Rev.* **1954**, 95, 249.
146. Sivia, D. S. *Elementary Scattering Theory* (6^a ed.). Oxford University Press Inc.: Nueva York, **2019**.

147. *ISIS Neutron and Muon Source*; página web de IRIS: <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/iris.aspx>.
148. (a) Forward, J. M.; Assefa, Z.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9103. (b) Assefa, Z.; Forward, J. M.; Grant, T. A.; Staples, R. J.; Hanson, B. E.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 31. (c) Marpu, S.; Hu, Z.; Omary, M. A. *Langmuir*, **2010**, *26*, 15523.
149. (a) Wei, C.; Li, C.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584. (b) Elie, B. T.; Levine, C.; Ubarretxena-Belandia, I.; Varela-Ramírez, A.; Aguilera, R. J.; Ovalle, R.; Contel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *23*, 3421. (c) Sanz, S.; Jones, L. A.; Mohr, F.; Laguna, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 952. (d) Fujita, K.; Kujime, M.; Muraki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 261. (e) Czegeni, C. E.; Papp, G.; Katho, A.; Joó, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1. (f) Almassy, A.; Nagy, C. E.; Benyei, A. C.; Joó, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 2484. (g) Yao, X.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1953. (h) Ye, D.; Zhang, X.; Zhou, Y.; Zhang, D.; Zhang, L.; Wang, H.; Jiang, H.; Liu, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2770.
150. (a) Yeo, C. I.; Ooi, K. K.; Tiekink, E. R. T. *Molecules*, **2018**, *23*(6), 14. (b) Medici, S.; Peana, M.; Nurchi, V. M.; Lachowicz, J. I.; Crisponi, G.; Zoroddu, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 329.
151. Hristova, Y. R.; Kemper, B.; Besenius, P. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10525.
152. (a) Hashmi, A. S. K.; Toste, F. D. *Modern Gold Catalyzed Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, **2012**. (b) Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657. (c) Dorel, R.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028. (d) Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266. (e) Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351. (f) Jiménez-Núñez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326. (g) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239. (h) Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448. (i) Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, J.-H.; Frost, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285.
153. (a) Oliver-Messeguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Domínguez, I.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *Science*, **2012**, *338*, 1452. (b) Oliver-Messeguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3509. (c) Oliver-Messeguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Al-Resayes, S. I.; Corma, A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7782. (d) Oliver-Messeguer, J.; Liu, L.;

- García-García, S.; Canós-Giménez, C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Doménech-Carbó, A.; Concepción, P.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3894. (e) Cordón, J.; Jiménez-Osés, G.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1657.
154. Lee, Y.-A.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7778.
155. Wilton-Ely, J. D. E. T.; Schier, A.; Mitzel, N. W.; Nogai, S.; Schmidbaur, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 313.
156. (a) Fillat, M. F.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Latorre, E.; Ortego, L.; Villacampa, M. *D. Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *9*, 1487. (b) Ortego, L.; Cardoso, F.; Martins, S.; Fillat, M. F.; Laguna, A.; Meireles, M.; Villacampa, M. D.; Gimeno, M. C. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *132*, 32. (c) Goitia, H.; Nieto, Y.; Villacampa, M. D.; Kasper, C.; Laguna, A.; Gimeno, M. C. *Organometallics* **2013**, *32*, 6069. (d) Mullice, L. A.; Mottram, H. J.; Hallett, A. J.; Pope, S. J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *18*, 3054. (e) Abas, E.; Pena-Martínez R.; Aguirre-Ramírez, D.; Rodríguez-Diéguez, A.; Laguna, M.; Grasa, L. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1915. (f) Tiekink, E. R. T.; Cookson, P. D.; Linahan, B. M.; Webster, L. K. *Met. Based Drugs* **1994**, *1*, 299. (g) Whitehouse, M. W.; Cookson, P. D.; Siasios, G.; Tiekink, E. R. T. *Met. Based Drugs* **1998**, *5*, 245.
157. Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P., Jr.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330.
158. Jones, W. B.; Yuan, J.; Narayanaswamy, R.; Young, M. A.; Elder, R. C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1996.
159. Hanna, S. D.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 297.
160. Schmidbaur, H.; Franke, R. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2985.
161. Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Haddock, S. R.; Eary, J. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *5*, 647
162. Throckmorton, W. H.; Hutton, G. H. *Anal. Chem.* **1952**.
163. Khrapitchev, A. A.; Callaghan, P. T. *J. Magn. Reson.* **2001**, *152*, 259.
164. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; Universidad de Göttingen: Göttingen, Alemania, **1997**.
165. Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.

166. Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; Fackler, J. P., Jr. (*Tetrahydrothiophene*)Gold(I) or Gold(III) Complexes en *Inorganic Syntheses* (ed. Kaesz, H. D.). Wiley-Interscience: **1989**, 26, 85.
167. Angermaier, K.; Zeller, E.; Schmidbaur, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 371.
168. Lee, A. G. *The Chemistry of Thallium*. Elsevier: Amsterdam, **1971**.
169. Kawakami, H.; Matsushita, H.; Naoi, Y.; Itoh, K.; Yoshikoshi, H. *Chem. Lett.* **1989**, 18, 235.
170. *Gaussian 09*, Revision D.01, 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, J. A. Jr.; 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, J. M.; 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**.
171. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
172. O'Boyle, N. M.; Tenderholt A. L.; Langner, K. M. *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839.
173. Grimme, S. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 211.
174. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
175. Herschbach, D. R.; Laurie, V. W. *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 458.
176. Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
177. Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
178. Huzinaga, S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Orbital Calculations*; Elsevier: Amsterdam, **1984**.

Bibliografía

179. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
180. Hellweg, A.; Hättig, C.; Höfener, S.; Klopper, W.; *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587.
181. Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
182. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
183. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
184. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.
185. Bauernschmitt, R.; Häser, M.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573.
186. Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.* (Ed.: Löwdin, P.-O.), Academic Press, **1990**, 255.
187. Chong, D. P. *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, **1997**.
188. Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1993**, *5*, 799.