



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Estudio de nuevos sistemas supramoleculares basados en interacciones Au(I)-Pb(II) no soportadas
Autor/es
Sonia Moreno Infantes
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



Estudio de nuevos sistemas supramoleculares basados en interacciones Au(I)-Pb(II) no soportadas, tesis doctoral de Sonia Moreno Infantes, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

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

Estudio de nuevos sistemas
supramoleculares basados en
interacciones Au(I)-Pb(II) no
soportadas



Tesis Doctoral
Sonia Moreno Infantes



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

ESTUDIO DE NUEVOS SISTEMAS
SUPRAMOLECULARES BASADOS EN
INTERACCIONES Au(I)-Pb(II) NO SOPORTADAS

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

Sonia Moreno Infantes

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

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

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Estudio de nuevos sistemas supramoleculares basados en interacciones Au(I)-Pb(II) no soportadas*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección, por la Graduada y Máster Sonia Moreno Infantes, y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, Julio de 2021

Prof. Dr. José M. López de Luzuriaga
Fernández

Prof. Dra. M. Elena Olmos
Pérez

AGRADECIMIENTOS

Quién me diría el día que entré por primera vez al laboratorio durante el "Trabajo de Fin de Grado" que acabaría aquí, terminando mi Tesis Doctoral. A lo largo de estos años han sido muchas las personas que han estado ahí, y quiero aprovechar esta oportunidad para agradecerse.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la Prof. Dra. M^a Elena Olmos Pérez y al Prof. Dr. José M^a López de Luzuriaga Fernández, la dirección y supervisión de este trabajo, además de toda la ayuda que me han brindado a lo largo de estos años, gracias a ellos me adentré en el maravilloso mundo del plomo y del oro, ¡y no puedo estar más agradecida por ello! Gracias por haberme dado la oportunidad de formar parte de este grupo en el que me he formado y crecido como persona. También en este primer punto me gustaría dar las gracias al Dr. Miguel Monge Oroz, por la paciencia que ha tenido conmigo en cuanto al estudio teórico, siempre dispuesto a explicarme una vez más cualquier duda de los cálculos computacionales.

A la Dra. María Rodríguez Castillo, por su ayuda incondicional desde el principio, y por todas esas horas que hemos pasado juntas en el despacho, rayos X, luminómetro, ¡gracias!

Por supuesto, un especial agradecimiento a todos mis compañeros del grupo de investigación GEIMA, ya que muchos de ellos se han convertido en grandes amigos: Sábel, Rocío, María Gil, Daniel, Quintana, Alba y Laura, sin olvidarme de Inés y Marta, que han sido un gran apoyo para mí desde que las conocí. Además de agradecer a mi grupo, también al resto de grupos de investigación de la universidad: MATMO, QUIBI y GRUFOR, con los que hemos compartido más de una risa.

Al Dr. Nicola Casati y su grupo del instituto PSI en Suiza, por haberme permitido realizar mi estancia doctoral con ellos, por la buena acogida y por haberme enseñado tanto en tan poco tiempo.

A mi grupo de químicas: Heidi, Tania, Elena, Maite y Fátima. Gracias por esos años juntas durante la carrera, y gracias por seguir ahí desde entonces.

Aunque suene raro, a la intervención divina de San Saturio y San Judas Tadeo, que no sabemos si casualidad o no, pero han aportado su granito de arena en momentos importantes.

Por último, pero no por ello menos importante, a mi familia, que han estado siempre de manera incondicional, preguntándome cada día por el famoso "puzle" o la dichosa "cesta", sin saber realmente de lo que estábamos hablando. Y en especial a Yago, que lleva ahí desde que comencé esta aventura aguantando los días buenos, los no tan buenos y los realmente malos, pero al fin y al cabo siempre apoyándome; sin ti no hubiera sido lo mismo, gracias por todo.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Summary.....	3
Abreviaturas.....	5

INTRODUCCIÓN

1. Introducción.....	7
2. Objetivos.....	19
3. Bibliografía.....	21

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 1. Síntesis de derivados heterometálicos Au(I)-Pb(II) con diferentes grupos perhalofenilo y diferentes ligandos nitrógeno-dadores.

1.1. Introducción.....	25
1.2. Derivados con neocuproína. Influencia del grupo perhalofenilo en su estructura supramolecular.....	28
1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 1-7	28
1.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 1, 4 y 6	39
1.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 1-7	46
1.2.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 1, 4 y 6	53
1.3. Derivados con ligandos de tipo terpiridina	61
1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 8-13	61
1.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 9, 10, 12 y 13.....	70
1.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 9-13	77
1.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 9, 10, 12 y 13	83
1.4. Bibliografía	97

Capítulo 2. Síntesis de derivados heterometálicos Au(I)-Pb(II) con el ligando terpiridina.

2.1	Introducción.....	101
2.2	Control en el número de interacciones homo- y heterometálicas a través de unidades Au(I)-Pb(II)	104
2.2.1.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 14 y 15	104
2.2.2.	Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 8, 14 y 15.....	110
2.2.3.	Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 8, 14 y 15.....	118
2.2.4.	Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 8 y 14.....	123
2.2.5.	Estudio teórico de las interacciones presentes en los complejos 8 y 14.....	129
2.2.6.	Análisis topológico de la densidad electrónica a través de un estudio combinado de QTAIM-ELF-NCI para el complejo 15	134
2.3	Estudio del comportamiento vapocrómico del compuesto 8	142
2.3.1.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 16-19.....	142
2.3.2.	Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 16-19	149
2.3.3.	Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 16-19	156
2.3.4.	Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 16-19	166
2.4	Cristalografía a alta presión	176
2.4.1.	Estudio cristalográfico a alta presión del complejo 16	178
2.4.2.	Estudio cristalográfico a alta presión del complejo 18	183
2.5	Bibliografía.....	190

Capítulo 3. Sistemas supramoleculares *host-guest*.

3.1.	Introducción.....	195
3.2.	Diseño de moléculas anfitrionas de oro(I) y moléculas huésped de plomo(II).....	199
3.2.1.	Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 20-26	199
3.2.2.	Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 23-26.....	214
3.2.3.	Estudio teórico de los complejos 23 y 26.....	226
3.2.4.	Análisis de la densidad electrónica a través del estudio combinado de ELF-NCI para los complejos 23-26	234
3.3.	Bibliografía.....	247

PARTE EXPERIMENTAL

1.	Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos	251
1.1.	Análisis elemental.....	251
1.2.	Espectros de Infrarrojo.....	251
1.3.	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.....	251
1.4.	Espectros de masas	251
1.5.	Difracción de Rayos X de monocristal.....	252
1.6.	Difracción de Rayos X de monocristal a alta presión	253
1.7.	Espectros de UV-Vis	253
1.8.	Espectros de luminiscencia	254
1.9.	Medidas de conductividad	254
2.	Síntesis de reactivos	255
3.	Síntesis de nuevos compuestos.....	256
3.1	Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(\text{neocuproína})\}]_2$ (1).....	256
3.2	Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_2F_3)_2\}_2\{Pb(\text{neocuproína})\}]$ (2)	260
3.3	Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Pb(\text{neocuproína})\}]$ (3).....	262

3.4	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]_2$ (4).....	264
3.5	Síntesis de $[\{\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]$ (5)	268
3.6	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]_2$ (6)	270
3.7	Síntesis de $[\{\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]$ (7)	274
3.8	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (8)	276
3.9	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}]_n$ (9).....	280
3.10	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (10).....	284
3.11	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}]$ (11)	288
3.12	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (12)	290
3.13	Síntesis de $[\{\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}]$ (13).....	294
3.14	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}]$ (14).....	298
3.15	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_6\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}_2]$ (15)	302
3.16	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})(\text{NCMe})_2\}]_n$ (16)	306
3.17	Síntesis de $\{[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}] \cdot \text{tolueno}\}_n$ (17)	310
3.18	Síntesis de $\{[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}] \cdot \text{NCPH}\}_n$ (18).....	314
3.19	Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})(\text{THF})\}] \cdot \text{THF}$ (19)	318
3.20	Síntesis de $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)(\text{tht})]$ (20)	322
3.21	Síntesis de $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{tht})]$ (21)	324
3.22	Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{HBpz}_3)]$ (22)	326
3.23	Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]$ (23)	328
3.24	Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{F}_4)_3(\text{HBpz}_3)]$ (24).....	332
3.25	Síntesis de $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{HBpz}_3)\}]$ (25)	336
3.26	Síntesis de $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)\}]$ (26).....	340
3.27	Síntesis de $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{F}_4)_3(\text{HBpz}_3)\}]$ (27)	344

4. Tablas de datos cristalográficos de los estudios a alta presión.....	346
4.1 Datos del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})(\text{NCMe})_2\}]_n$ (16) a diferentes presiones.....	346
4.2 Datos del complejo $\{[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]\cdot\text{NCPH}\}_n$ (18) a diferentes presiones.....	356
5. Detalles computacionales	370
6. Bibliografía	371

CONCLUSIONES

Conclusiones.....	375
Conclusions	377

RESUMEN

El presente trabajo está dedicado a la síntesis y estudio de las propiedades de nuevos complejos heterometálicos de plomo(II) y oro(I) conteniendo compuestos nitrógeno dadores polidentados y grupos perhalofenilo, respectivamente, como ligandos. Su caracterización se ha llevado a cabo mediante las técnicas habituales, además de mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristal en un gran número de casos. Las estructuras cristalinas de estos compuestos han confirmado la presencia de interacciones oro(I)···plomo(II) no soportadas, muy poco representadas hasta el inicio de este trabajo, además de interacciones aurofílicas en algunos casos. Los estudios teóricos sobre modelos basados en las estructuras cristalinas nos han permitido analizar la relación entre las propiedades ópticas que presentan estos nuevos derivados y sus estructuras.

La memoria se ha dividido en tres capítulos:

El primer capítulo recoge la síntesis de compuestos heterometálicos de plomo(II) y oro(I) con diferentes grupos perhalofenilo (C_6F_5 , 3,5- $C_6Cl_2F_3$, C_6Cl_5 , *o*- C_6BrF_4 , *o*- C_6F_4I , *p*- C_6BrF_4 y *p*- C_6F_4I) unidos a los centros de oro, así como distintos ligandos nitrógeno dadores (neocuproína, terpiridina y tetra-2-piridinilpirazina) coordinados a plomo con objeto de analizar la posible influencia de ambos tipos de ligandos en la estequiometría, estructura y propiedades de los nuevos derivados sintetizados, observándose la formación de complejos de diferente nuclearidad dependiendo de los ligandos empleados, así como la presencia de distintos tipos de interacciones débiles en función de los sustituyentes de los grupos arilo. Además, se observa también una dependencia de los ligandos en las propiedades ópticas, sobre las cuales se han realizado estudios teóricos con objeto de entender la naturaleza de las mismas.

En el segundo capítulo se han diseñado dos derivados con ligandos pentafluorofenilo y terpiridina unidos a oro y plomo, respectivamente, y posteriormente se han empleado como si se tratase de piezas de puzzle para la preparación de forma controlada de un complejo decanuclear Au_6Pb_4 en el que los bloques de construcción se unen a través de interacciones metalofílicas no soportadas. Además, uno de estos compuestos presenta un comportamiento

vapocrómico frente a vapores de diferentes moléculas orgánicas pequeñas de forma reversible, siendo un posible candidato para ser empleado como sensor de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). En este capítulo merecen especial mención los resultados obtenidos del estudio de difracción de rayos X a diferentes presiones (entre 0 y 2.1 GPa) realizado sobre alguno de los nuevos derivados con objeto de analizar el efecto de este factor externo sobre su estructura cristalina y, por lo tanto, sobre sus propiedades ópticas. Como en el capítulo anterior, se incluyen estudios teóricos que permiten entender el origen de las propiedades emisivas que presentan estos nuevos complejos.

El tercer y último capítulo de este trabajo se ha dedicado a otro tipo de compuestos supramoleculares, los compuestos de inclusión *host-guest*. Así, inicialmente nos centramos en el diseño y síntesis de perhalofenil compuestos trinucleares de oro(I) con un ligando tris(pirazolil)borato puente que puedan comportarse como anfitrión organometálico, estudiando la influencia de los grupos perhalofenilo unidos a oro en el tamaño de la cavidad del anfitrión. Posteriormente, se hicieron reaccionar estos compuestos con un tris(pirazolil)borato complejo de plomo(II) susceptible de actuar como huésped, alojándose éste en el interior de la cavidad del anfitrión formándose así novedosos compuestos supramoleculares *host-guest* en los que ambas partes se mantienen unidas a través de una serie de interacciones débiles, entre las que destacan los contactos oro...plomo y enlaces de hidrógeno no convencionales B-H...Pb. Además, este capítulo se completa con el estudio teórico de las interacciones presentes en estos sistemas para permitir la encapsulación y acomodación de la molécula huésped.

SUMMARY

The present work is devoted to the synthesis and study of the properties of new heterometallic lead(II) and gold(I) complexes containing polydentate nitrogen donor molecules and perhalophenyl groups, respectively, as ligands. Their characterization has been carried out through the usual techniques, in addition to through single crystal X-ray diffraction studies on a large number of cases. The crystal structures of these compounds have confirmed the presence of unsupported gold(I)···lead(II) interactions, very scarcely represented till the beginning of this work, in addition to aurophilic interactions in some cases. Theoretical studies on models based on the crystal structures have allowed us to analyze the relationship between the optical properties that these new derivatives present and their structures.

This dissertation is divided in three chapters:

The first chapter gathers the synthesis of heterometallic lead(II) and gold(I) compounds with different perhalophenyl groups (C_6F_5 , 3,5- $C_6Cl_2F_3$, C_6Cl_5 , *o*- C_6BrF_4 , *o*- C_6F_4I , *p*- C_6BrF_4 y *p*- C_6F_4I) bonded to the gold centers, as well as different donor nitrogen ligands (neocuproine, terpyridine and tetra-2-pyridinilpyrazine) coordinated to lead with the aim to analyze the possible influence of both types of ligands in the stoichiometry, structure and properties of the new derivatives synthesized, observing the formation of complexes of different nuclearity depending on the ligands employed, as well as the presence of different types of weak interactions as a function of the substituents in the aryl groups. Furthermore, a dependence of the optical properties, on which theoretical studies have been developed with the aim to understand their nature, on the ligands has been observed.

In the second chapter, a couple of derivatives with pentafluorophenyl and terpyridine groups bonded to gold and lead, respectively, have been designed and subsequently employed as if they were puzzle pieces to the controlled preparation of a decanuclear Au_6Pb_4 complex in which the building blocks are joined together through unsupported metallophilic interactions. Besides, one of these compounds exhibits a vapochromic reversible behavior against vapors of different small organic molecules, thus being a possible

candidate to be employed as a volatile organic compounds (VOCs) sensor. In this chapter, the results obtained from the X-ray diffraction study at different pressures (between 0 and 2.1 GPa) carried out on some of the new derivatives in order to analyze the effect of this external factor in their crystal structures, and therefore, in their optical properties, merits a special mention. As in the previous chapter, theoretical studies that allow us to understand the origin of the emissive properties that these new complexes display are included.

The third and last chapter of this work is devoted to another type of supramolecular compounds, *host-guest* inclusion compounds. Thus, we were initially focused on the design and synthesis of trinuclear perhalophenyl gold(I) compounds with a tris(pyrazolyl)borate bridging ligand that can behave as organometallic *host*, studying the influence of the perhalophenyl groups bonded to gold in the size of the cavity of the *host*. Subsequently, these compounds were treated with a tris(pyrazolyl)borate lead complex likely to act as a *guest*, accommodating this compound within the *host* cavity, thus forming novel supramolecular *host-guest* complexes in which both parts are kept together thanks a series of weak interactions, among them standing out gold...lead contacts and non-conventional B-H...Pb hydrogen bonds. In addition, this chapter is completed with the theoretical study of the interactions present in this system to allow the encapsulation and accommodation of the *guest* molecule.

ABREVIATURAS

General			J	Constante de acoplamiento
RMN	Resonancia Nuclear	Magnética	ppm	Partes por millón
FT-IR	Transformada de Fourier para Infrarrojo		<i>o-</i>	<i>orto-</i>
MS	Espectrometría de masas		<i>p-</i>	<i>para-</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visible		<i>m-</i>	<i>meta-</i>
NIR	Infrarrojo cercano		En IR	
Δ_M	Conductividad molar		ν	Número de onda
L	Ligando neutro		d	Débil
X	Halógeno		f	Fuerte
R	Grupo arilo		m	Medio
terpy	Terpiridina		En espectrometría de masas	
tpp	Tetra-2-piridinilpirazina		m/z	masa/carga
pz	Pirazol		MALDI	Desorción/ionización láser asistida por una matriz
THF	Tetrahidrofurano		TOF	Tiempo de vuelo
DMSO	Dimetilsulfóxido		DCTB	1,1-dicloro-4-tert-butilfenil-3-metilbutadieno
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles		En Rayos-X	
En RMN			ρ_e	Densidad electrónica
m	Multiplete		Goof	Bondad del ajuste
t	Triplete		Refl.	Reflexiones
d	Doblete		En Rayos-X a alta presión	
s	Singlete		DAC	Celda de yunque de diamante

PTM	Medio de transmisión de la presión	λ_{calc}	Longitud de onda calculada teóricamente
P	Presión	F	Fuerza del oscilador
V	Volumen	S ₀	Estado fundamental singlete
En propiedades ópticas (UV-Vis y luminiscencia)		S ₁	Primer estado excitado singlete
λ	Longitud de onda	T ₁	Primer estado excitado triplete
ϕ	Rendimiento cuántico	IL	Intraligando
τ	Tiempo de vida	MLCT	Transferencia de carga del metal al ligando
em	Emisión	LLCT	Transferencia de carga ligando-ligando
exc	Excitación		
En cálculos teóricos			
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto en energía	QTAIM	Teoría cuántica de átomos en moléculas
LUMO	Orbital molecular vacío más bajo en energía	BCP	Punto crítico de enlace
HF	Hartree-Fock	ELF	Función de localización de electrón
MP2	Møller-Plesset de segundo orden	η	Probabilidad de encontrar al electrón
DFT	Teoría del funcional de la densidad	ESP	Potencial electrostático
TD-DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	NCI	Interacciones no covalentes
BSSE	Error de superposición de los conjuntos de base		

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

El plomo, cuyo símbolo químico es Pb, es un metal sólido, denso y de color gris azulado. Este metal es relativamente resistente al ataque de ácidos como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas. El plomo es bastante abundante en la superficie terrestre, pero rara vez se encuentra en su estado elemental, sino como sulfuro de plomo, más conocido como galena. También se puede encontrar en forma de carbonatos (cerusita) o sulfatos (anglesita), entre otros.

Este metal se conoce desde la antigüedad profunda; de hecho, se han encontrado cuentas de plomo que datan del 7000-6500 a.C. Los egipcios comenzaron a emplearlo para la preparación de productos cosméticos, como el lápiz de ojos y polvos de maquillaje, a los cuales les añadían sales de plomo con la creencia de que servía como remedio natural para tratar posibles enfermedades oculares y dolencias de la piel.^[1]



Figura 1. Busto de la faraona egipcia Nefertiti con lápiz de ojos basado en plomo (izquierda) y mineral de galena constituido de sulfuro de plomo(II) (derecha).

Otro uso muy común de este metal en el Antiguo Egipto era su empleo para teñirse el cabello de negro. Para ello, mezclaban óxido de plomo(II) con hidróxido de calcio en agua para formar una pasta, la cual se aplicaba en el pelo de manera sucesiva y terminaba oscureciendo el cabello.^[2] Este cambio de color se debe a la precipitación de cristales de sulfuro de plomo(II) durante

el proceso químico, donde el azufre proviene de los aminoácidos de la queratina del pelo.

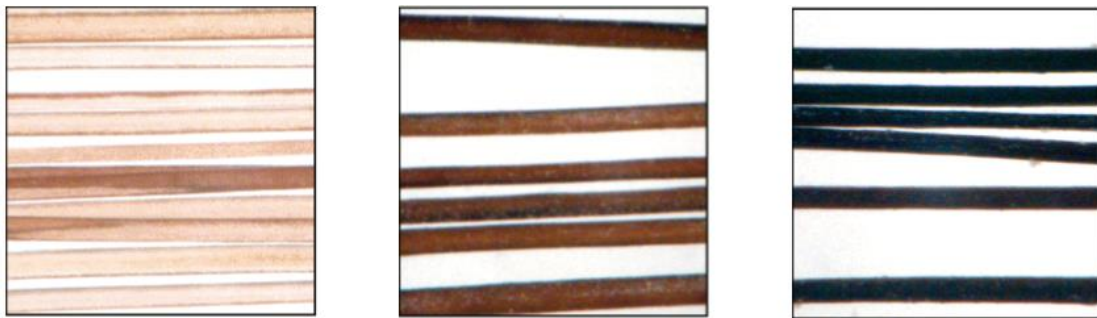


Figura 2. Fotografías del cabello en las que se muestra un ennegrecimiento progresivo durante el tratamiento con óxido de plomo e hidróxido de calcio en agua.

A lo largo de la historia se han conocido más casos del empleo de este metal en cosmética, como en el caso de la reina Isabel I de Inglaterra en el siglo XVI, que utilizaba maquillaje con plomo para cubrir las cicatrices causadas por la viruela. Este producto era conocido como "*cerusa veneciana*", y se conseguía haciendo reaccionar placas de plomo en vinagre, obteniéndose de esta forma acetato de plomo(II). De hecho, este mismo compuesto también se utilizó como pigmento blanco para la pintura de edificios hasta el siglo XIX. Años después, se dio a conocer su alta toxicidad y dejó de emplearse en estos ámbitos.

Pero no solo se usaba el plomo en la antigüedad; este metal también ha sido utilizado durante muchos años como aditivo antidetonante en la gasolina en forma de $PbCl_4$.^[3] Al expulsarse este aditivo por el tubo de escape con el resto de gases, y concienciados del perjuicio medioambiental, se dejó de usar en el año 2002 en España. Además, el plomo inutilizaba los catalizadores que llevaban los automóviles, que se empleaban para transformar las sustancias contaminantes como el monóxido de carbono o hidrocarburos, en dióxido de carbono y agua. Durante esos años, se alcanzaron concentraciones inéditas de plomo en la atmósfera por culpa de la combustión del carbón y la producción de gasolina con plomo.

Por todo lo anterior, cuando se habla de plomo, se relaciona con la idea de que es un metal tóxico que da lugar a una importante contaminación del

medio ambiente y a graves problemas de salud. Sin embargo, también existen usos positivos que quizás nos pasen más desapercibidos. Por ejemplo, una parte esencial de los automóviles es la batería de plomo-ácido, considerada la primera batería eléctrica recargable.^[4,5] El funcionamiento de esta batería está basado en una pila electroquímica que contiene dióxido de plomo como cátodo, esponja de plomo como ánodo y ácido sulfúrico como electrolito. Así, se forma sulfato de plomo(II) y se genera una corriente eléctrica empleada en el arranque del motor del vehículo, sirviendo también esta batería para la tracción de vehículos eléctricos.



Figura 3. Batería de plomo-ácido.

En el caso de su congénere de grupo, el estaño, se ha comprobado que no puede existir una "batería de estaño" similar, como consecuencia del menor poder oxidante del dióxido de estaño en comparación con el del dióxido de plomo; mucho menos en el caso del germanio, con características semimetálicas. Esto da que pensar acerca de estas diferencias que presenta el plomo con respecto a los elementos de su mismo grupo. Recordar que en este metal son muy importantes los efectos relativistas.^[6]

De hecho, los efectos relativistas para el átomo de plomo juegan un papel esencial en sus características, ya que éste es el quinto elemento de la tabla periódica que presenta una mayor contracción del radio atómico, según el estudio realizado por Pyykko y Desclaux, en el que se representa la relación entre el radio relativista y no relativista, frente al número atómico para los elementos del período 6 (ver figura 4).^[7,8]

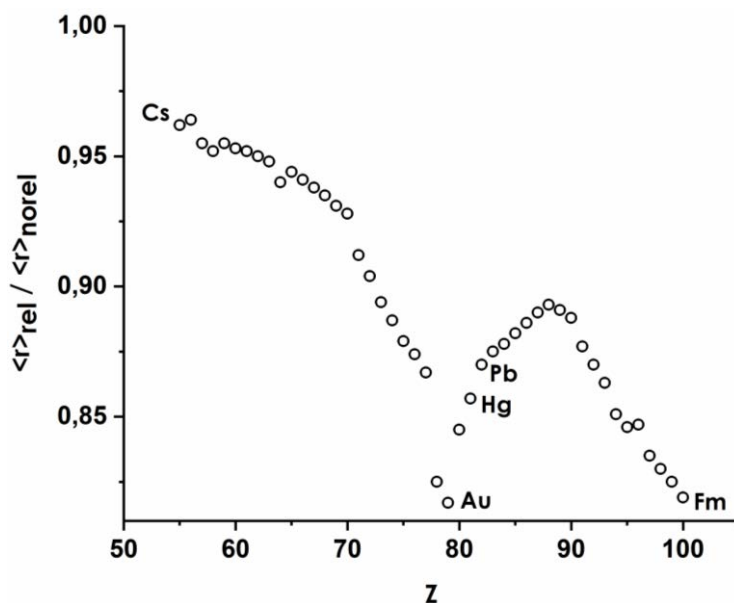


Figura 4. Fracción radio(r)(relativista) / radio(r)(no-relativista) frente al número atómico para electrones 6s.

Así, al igual que para el plomo, en el caso de átomos muy pesados como Hg, Au, Pt, etc., los efectos relativistas alteran cualitativamente el comportamiento químico y físico. En particular, en el tercio inferior de la tabla periódica, las características químicas de los elementos están fuertemente influenciados por la relatividad.^[9,10]

Es sabido que si se consideran los niveles energéticos de los orbitales ns y np sin considerar la relatividad son similares para estaño y plomo, mientras que considerando este efecto no lo son. De hecho, la tendencia del plomo a ser predominantemente divalente está relacionada con la estabilización a nivel relativista del orbital 6s de plomo. En la figura 5 se representa la energía de los orbitales ns y np para estaño y plomo, en la que se puede observar que la introducción de los efectos relativistas produce una estabilización del orbital ns en ambos casos. Sin embargo, esta estabilización es mucho más marcada en el átomo de plomo, lo que hace mucho mayor la diferencia de energía entre los orbitales 6s y 6p de plomo que la existente entre los 5s y 5p de estaño. Como consecuencia, el par electrónico $6s^2$ de plomo no participa en la formación de enlaces, es decir, se convierten en un "par inerte".^[11,12]

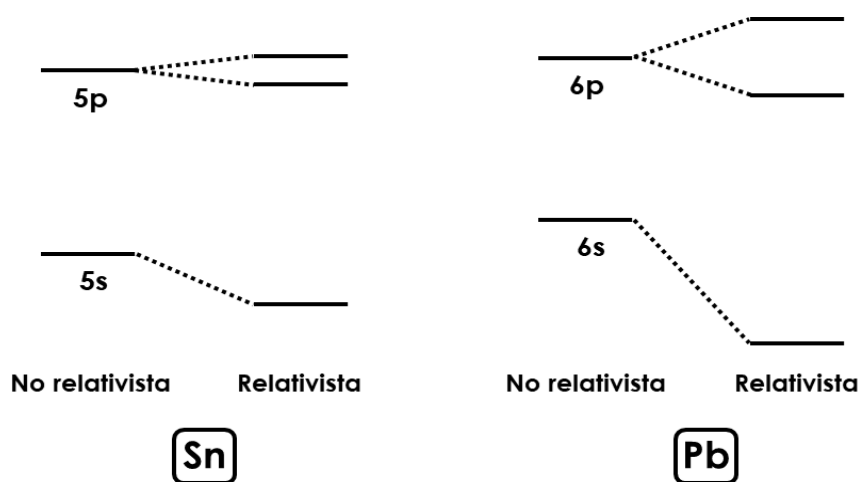


Figura 5. Energías de los orbitales $ns^2 np^2$ a nivel HF relativistas y no relativistas para los átomos de estaño (izquierda) y plomo (derecha).

El efecto del par inerte fue definido por Sidgwick,^[13] y se refiere a la resistencia que el par de electrones 6s del metal tiene a su ionización, o a la participación en la formación de enlaces covalentes o en enlaces de hidrógeno.

En cuanto a la química de coordinación del átomo de plomo, ésta posee un particular interés debido a la amplia variedad de geometrías que pueden llegar a adoptar sus complejos al no poseer un poliedro de coordinación definido.^[14] Además, la posibilidad de coordinarse tanto a dadores duros como blandos, de acuerdo con el concepto de ácidos y bases duros y blandos de Pearson,^[15] hacen que el estudio de la química de coordinación de plomo(II) sea muy interesante.

Por otro lado, los complejos de plomo(II), debido al gran tamaño de este catión, pueden llegar a exhibir índices de coordinación elevados. Diversos estudios experimentales han demostrado que los posibles números de coordinación para el plomo(IV) son de 4 a 8; mientras que para plomo(II) son de 2 a 10. De ellos, el más habitual para plomo(IV) es el índice de coordinación 4, mientras que para plomo(II) los índices de coordinación más habituales son 4 y 6.^[16] Estos índices de coordinación, así como su tendencia a la polimerización,^[17] característica de metales grandes, pueden ser, en cierta manera, controlados con la introducción de ligandos voluminosos o polidentados en la esfera de coordinación del metal.

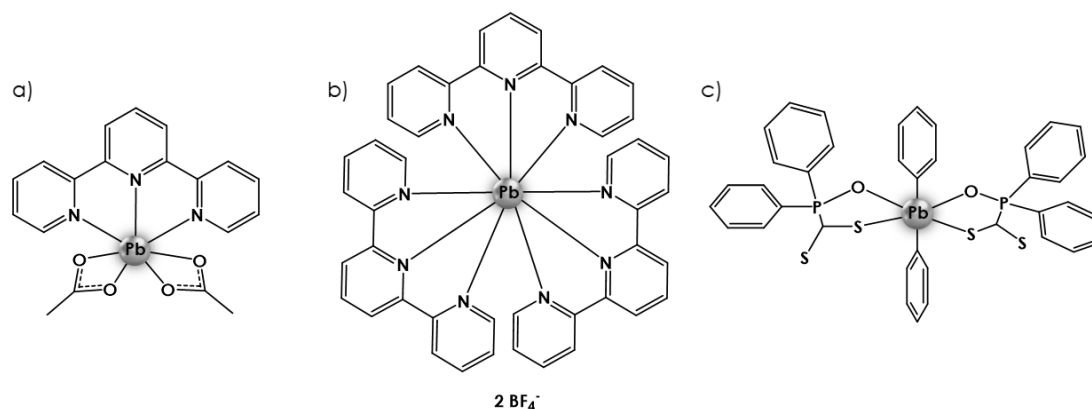


Figura 6. Ejemplos de compuestos de plomo(II) (a y b) y plomo(IV) (c) con índices de coordinación diferentes a los más comunes.^[18-20]

En este sentido, a lo largo de esta tesis se han empleado tres familias de ligandos polidentados nitrógeno dadores, como son los de tipo terpiridina, fenantrolina y escorpionato, siendo este último uno de los tipos más versátiles de ligandos.^[21]

En el caso de los últimos, estructuralmente, el nombre genérico de escorpionatos hace alusión a la posibilidad de cambiar su modo de coordinación (de bidentado a tridentado).

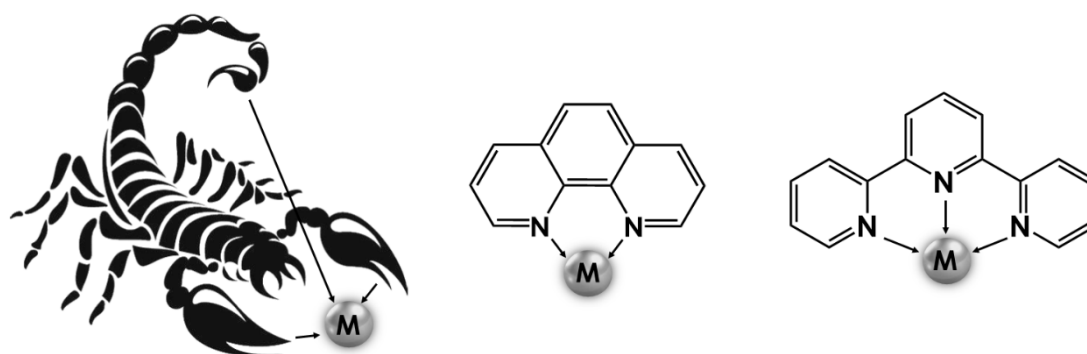


Figura 7. Esquema de ligando de tipo escorpionato (izquierda), de tipo fenantrolina (centro) y de tipo terpiridina (derecha).

Por su parte, los ligandos de tipo terpiridina, además de comportarse habitualmente como quelatos, pueden actuar también como tridentados. En general, este tipo de ligandos estabilizan de manera muy eficiente iones metálicos de metales de transición. Así pues, terpiridina o fenantrolina disponen de tres anillos aromáticos capaces de alojar densidad electrónica, lo que hace

que estos ligandos no sólo tengan capacidad σ -dadora, si no también π -aceptora.

Al coordinarse al centro metálico, estos ligandos adoptan una perfecta conformación coplanar, lo que permite una buena conjugación entre los anillos aromáticos y el catión metálico.

En el caso concreto de los ligandos terpiridina, dependiendo de su número se encuentran, por norma general, dos modos posibles de coordinación, compuestos pinza mono-terpiridina y compuestos bis-terpiridina.^[22] Aunque el número de ejemplos sea bastante menor, también se conocen compuestos en los que se introducen tres ligandos terpiridina en la esfera de coordinación del catión (ver figura 8).^[19]

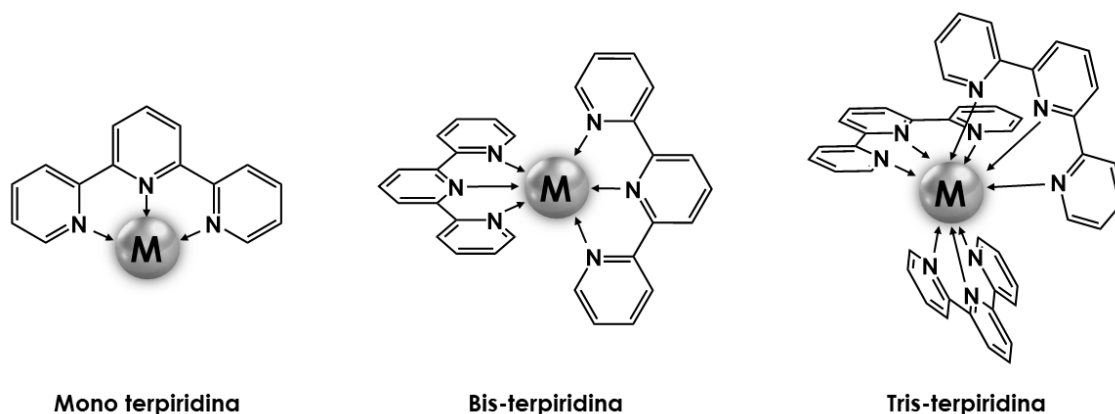


Figura 8. Posibilidades de coordinación del ligando terpiridina al centro metálico.

Además, como un efecto adicional en la esfera de coordinación, el par electrónico solitario del plomo(II) puede causar una distribución de carga no esférica alrededor de este catión y, como consecuencia se puede generar un hueco que tendrá consecuencias en la geometría final del complejo.

Así, la disposición de los ligandos alrededor del centro de plomo puede dar lugar a dos tipos de geometrías de coordinación:^[23] *holodirigida*, en la cual los átomos dadores de los ligandos se encuentran distribuidos esféricamente alrededor del catión; y *hemidirigida*, en la cual los átomos dadores no se encuentran distribuidos en toda la esfera de coordinación del catión, dejando un vacío en ésta. En el caso de la geometría *hemidirigida*, otra consecuencia

estructural es un acortamiento en las distancias del enlace Pb-X, siendo X el átomo dador situado en el lado opuesto del par electrónico estereoquímicamente activo. De hecho, en geometrías claramente *hemidirigidas*, se puede llegar a observar una diferencia de entre 0.3 y 1.2 Å cuando se comparan las distancias de enlace Pb(II)-X y Pb(II)-ps-X, siendo esta última la distancia entre el ion Pb(II) y el átomo dador X de un ligando en la dirección del par solitario, opuesta a la dirección Pb-X. Estructuralmente se considera que si la diferencia entre ambas distancias es pequeña, en torno a 0.1 Å, el papel del par solitario ya no es tan evidente (ver figura 9).^[24]

La geometría *hemidirigida* se ve favorecida con números de coordinación pequeños, presencia de ligandos quelato, y existencia de enlaces con características más iónicas, mientras que la geometría *holodirigida* se ve favorecida para números de coordinación altos, ligandos blandos, interacciones repulsivas entre los ligandos, que provocan que los ligandos ocupen un mayor espacio en el entorno del metal, y existencia de enlaces con características más covalentes.

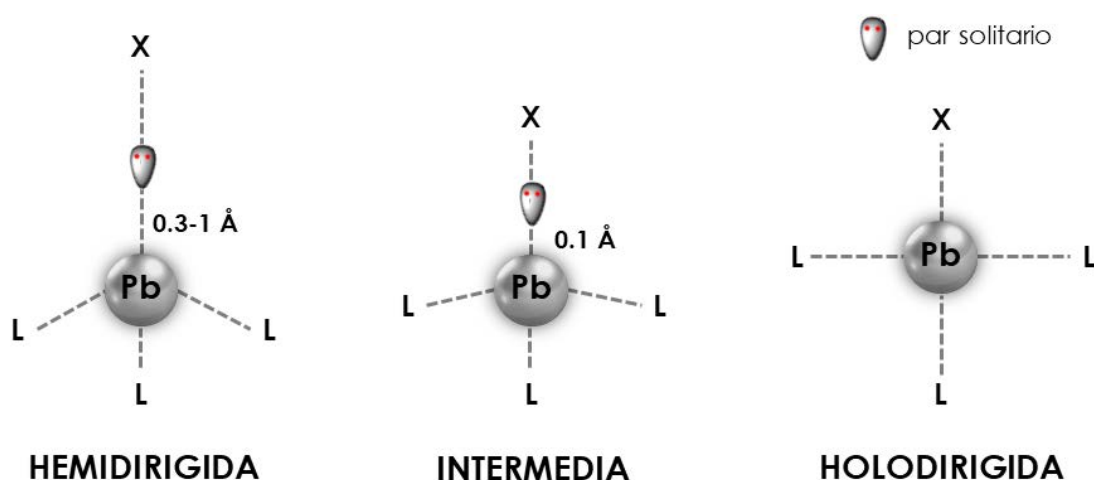


Figura 9. Geometrías de coordinación del centro de plomo.

Aunque, de modo general, se puede considerar que las distribuciones *hemidirigidas* se encuentran en complejos de plomo(II) con números de coordinación bajos (2-5), también se han encontrado complejos de plomo(II) con números de coordinación entre 6 y 8 presentando *hemidirección*, en particular, con ligandos que poseen átomos dadores duros del tipo oxígeno y/o nitrógeno.

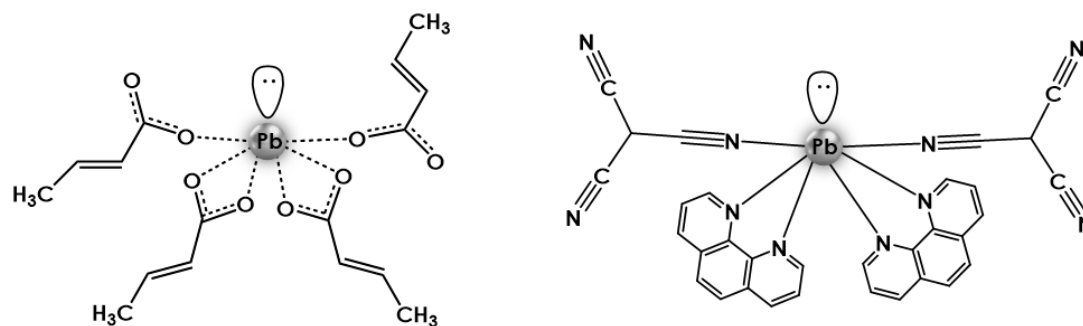


Figura 10. Ejemplos de geometría *hemidirigida* alrededor del átomo de plomo para un índice de coordinación de 6 con ligandos oxígeno dadores (izquierda) y nitrógeno dadores (derecha).^[24,25]

La importancia de este par electrónico 6s no sólo aparece en los compuestos homometálicos de Pb(II), sino también en compuestos que presentan dos o más centros de plomo que interactúan entre sí.^[26-28] De hecho, el primer compuesto dimetálico de plomo(II) que se conoce, el derivado $[\text{Pb}_2(2,4,6\text{-trisisopropilfenilo})_4]$, fue descrito por el Profesor Manfred Weidenbruch en 1999, el cual consiste en una molécula que presenta un enlace doble entre los dos metales, con una distancia Pb-Pb de 3.0515(3) Å.^[29] Este doble enlace entre átomos pesados se propone que se da a través de una interacción doble dador-aceptor entre los respectivos orbitales 6s ocupados y los orbitales 6p vacíos (ver figura 11).

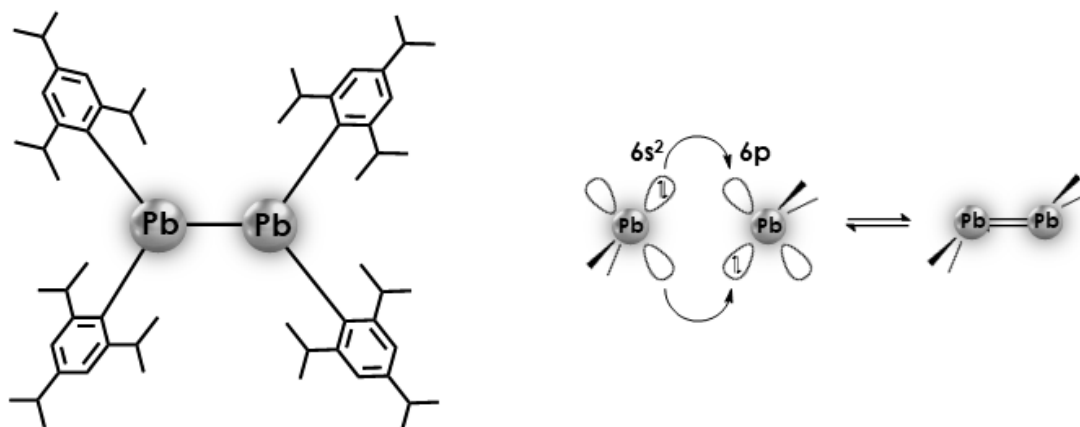


Figura 11. Estructura del primer compuesto conocido con interacción plomo(II)-plomo(II) $[\text{Pb}_2(2,4,6\text{-trisisopropilfenilo})_4]$ (izquierda) y representación de la formación del doble enlace Pb=Pb (derecha).

Por último, además de estos compuestos homometálicos de plomo(II), también se conocen numerosos ejemplos de complejos de plomo heterometálicos con otros metales de transición, como platino,^[30] iridio,^[31] cobalto,^[32] o titanio,^[33] entre otros.^[34,35] En concreto, dentro de este tipo de interacciones metalofílicas, se han estudiado compuestos con interacciones metalofílicas entre este centro y otros iones metálicos con configuración electrónica de capa cerrada (d^{10} o $d^{10} s^2$), como cobre(I),^[36] zinc(II),^[37] cadmio(II),^[38] galio(I),^[39] talio(I),^[40] germanio(II),^[41] estaño(II)^[42] y oro(I).^[43] El origen de este tipo de interacción se correlaciona con los efectos relativistas.

Las interacciones intermetálicas pueden conducir a propiedades tan diversas como interesantes, como pueden ser la luminiscencia, la conductividad eléctrica, las aplicaciones en catálisis y la posibilidad de presentar nuevas conformaciones estructurales para compuestos en estado sólido.

No obstante, de todos ellos, a pesar de que con frecuencia este tipo de interacciones conduce a luminiscencia, muy pocos presentan propiedades emisivas.

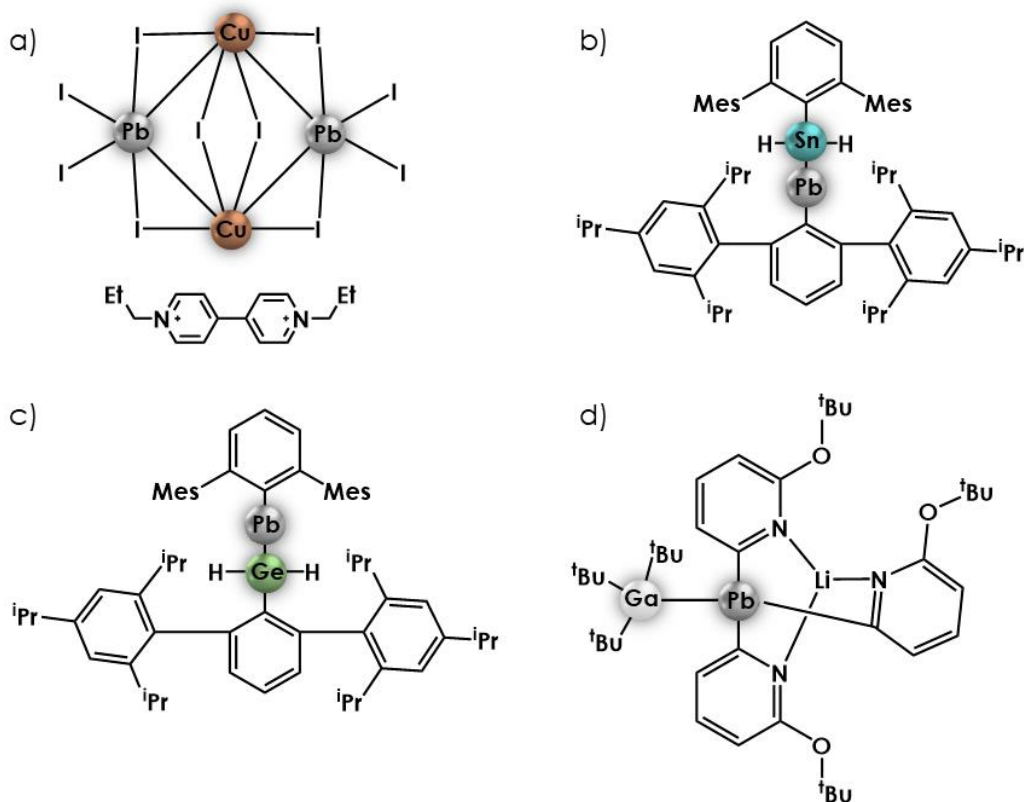


Figura 12. Ejemplos de compuestos que presentan interacciones $Pb(II) \cdots M$ ($M = Cu$ (a), Sn (b), Ge (c) y Ga (d)).

Como hemos dicho, las interacciones metalofílicas tienen su origen en los efectos relativistas. Quizás, donde más se manifiesta es en el oro, ya que es el elemento que sufre una mayor contracción del radio atómico al tener en cuenta estos efectos.^[44]

El oro tiende a formar compuestos generalmente con bajos índices de coordinación y alta tendencia a la linealidad (L-Au-L) en el caso de Au(I), o a la formación de complejos planocuadrados, en el caso de Au(III). Aunque sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3, con menor frecuencia también se encuentra en los estados de oxidación -1,^[45] +2,^[46] o +5 con ligandos muy electronegativos.^[47] El fenómeno más llamativo es la tendencia que muestran los centros de oro(I) a asociarse formando dímeros, oligómeros o polímeros mediante interacciones cortas Au...Au, característica que se denominó *aurofilia*, por ser el oro el primer elemento en el que se puso de manifiesto la metalofilia.^[48-50] Una propiedad muy interesante que presentan los compuestos de oro(I) es la luminiscencia.

Por lo tanto, a la vista de los efectos relativistas que sufren tanto el átomo de plomo como el de oro, nos propusimos sintetizar compuestos que presentasen interacciones metalofílicas entre ellos. Además, esta interacción heterometálica Au(I)...Pb(II) está muy escasamente representada en la bibliografía. Mientras que para sus congéneres de los periodos 4 y 5, germanio y estaño, los primeros complejos con enlace Au(I)-M se describieron en los años 1962 y 1966, respectivamente,^[51,52] el primer compuesto con interacción oro-plomo aparece en la bibliografía más de veinte años después, concretamente en el derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_4]$, descrito por el profesor Fackler, en el que los centros metálicos se unen a través de un ligando puente (ver figura 13).^[53]

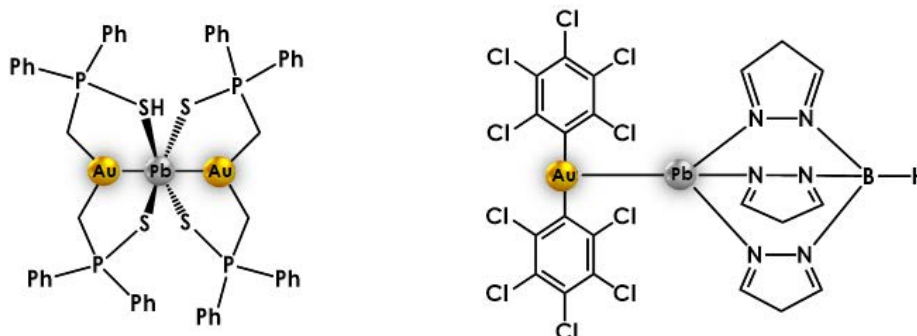


Figura 13. Estructura de los compuestos con interacción metalofílica Au(I)-Pb(II) $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_4]$ (izquierda) y $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (derecha).

No fue hasta 26 años después, en el año 2015, cuando nuestro grupo de investigación publicó un nuevo compuesto que presentaba este tipo de interacción metalofílica, para lo que se empleó un ligando de tipo escorpionato. Cabe destacar que éste fue el primer compuesto de Au(I)-Pb(II) descrito con una interacción heterometálica no soportada, como se puede observar en figura 13 (derecha).^[43] Similares a este último compuesto se sintetizaron dos derivados más en los cuales se modificó el grupo perhalofenilo del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$, y se estudió como este cambio afectaba a las propiedades emisivas de los complejos.^[54]

Además de estos tres compuestos comentados anteriormente, sólo se ha reportado en la bibliografía un complejo más que presenta este tipo de interacción heterometálica, siendo éste un compuesto organometálico basado en un fragmento aniónico de oro(I), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y uno catiónico, $[\text{Pb}(\text{bbp})\text{Br}]^+$ (bbp = 2,6-bis(2-benzimidazol)piridina).^[55] Este derivado presenta una interacción Au(I)···Pb(II) bastante larga, 3.6988(14) Å (siendo la suma de los radios de van der Waals del oro y plomo 3.68 Å).^[56]

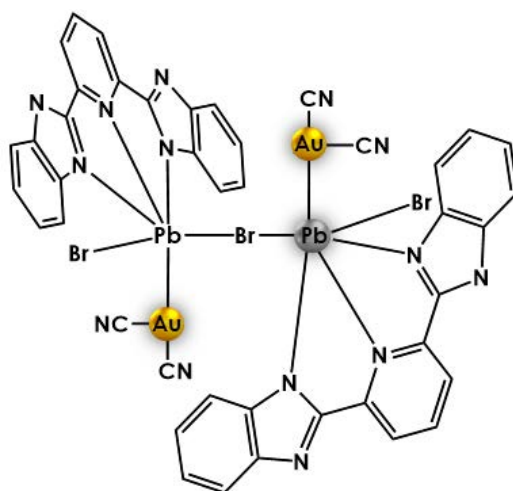


Figura 14. Estructura del compuesto descrito por Thompson
 $[\text{Pb}(\text{bbpb})\text{Br}]_2[\mu\text{-Br}][\text{Au}(\text{CN})_2]$.

2. OBJETIVOS

A la vista de estos antecedentes, y teniendo en cuenta el escaso número de derivados de oro y plomo conocidos al comienzo de este trabajo, así como las interesantes propiedades que estos pueden presentar, nos propusimos llevar a cabo la síntesis y caracterización de este tipo de derivados heterometálicos de oro(I) y plomo(II) que pudiesen presentar contactos intermetálicos. Además, también nos planteamos el realizar un estudio detallado, tanto a nivel experimental como a nivel teórico, de las propiedades ópticas que estos nuevos compuestos puedan presentar, en gran parte debidas a la presencia de estas interacciones metálicas, aunque también puedan verse afectadas por factores externos al complejo.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, este trabajo se ha estructurado de la siguiente forma:

- El Capítulo 1 recoge un estudio sobre la síntesis, caracterización estructural y propiedades ópticas de nuevos compuestos heterometálicos de Au(I)-Pb(II) en los que, en primer lugar, empleando el mismo ligando neutro nitrógeno dador, neocuproína, coordinado al centro de plomo, se modifica el grupo arilo enlazado a oro(I) (ver figura 15), para ver si este cambio provoca diferencias en las estructuras y propiedades ópticas de los nuevos derivados. Por otro lado, empleando el mismo grupo perhalofenilo, se ha modificado el ligando nitrógeno dador, terpiridina y tetra-2-piridinilpirazina, para ver de igual modo si esto provoca modificaciones en la emisión de los complejos heterometálicos, así como en la composición y estructura de los mismos.

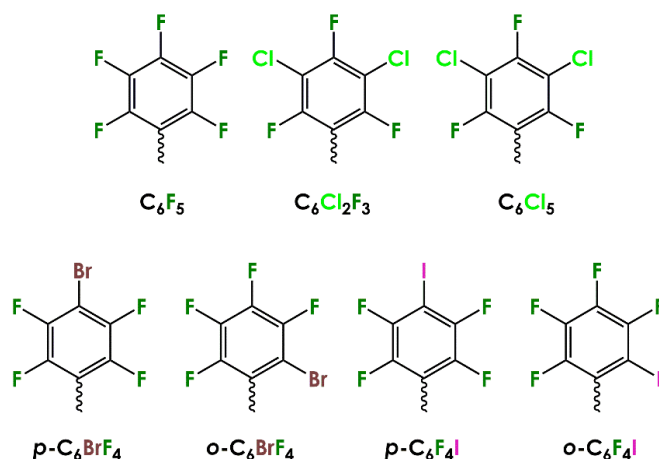


Figura 15. Grupos perhalofenilo utilizados en el capítulo 1.

- A continuación, en el Capítulo 2, se estudia la posibilidad de sintetizar especies de oro(I) y plomo(II) de diferente nuclearidad y emplear algunos de ellos como piezas de *puzzle* para la obtención de otras moléculas discretas a través de interacciones metal-metal no soportadas controlando de manera exhaustiva el tamaño de la misma, incluyendo el número de interacciones metalofílicas presentes en el compuesto. Además, se recoge cómo factores externos a la composición de un compuesto, como pueden ser el disolvente empleado para su cristalización o la presión externa, pueden afectar a la estructura del mismo, así como a sus propiedades ópticas. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio detallado de la capacidad como sensor frente a VOCs del compuesto $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ y, a su vez, se ha sometido a dos de estos pseudopolimorfos sintetizados en este mismo capítulo a estudios de difracción de rayos X a diferentes presiones.

- Finalmente, en el Capítulo 3 de esta memoria, se aborda la preparación de sistemas supramoleculares en los que una molécula anfitriona homometálica de oro(I) aloja en su interior una molécula huésped de plomo(II), a través de diversas interacciones débiles, como contactos $Au(I)\cdots Pb(II)$, o enlaces de hidrógeno no convencionales, entre otras. Al modificar los grupos perhalofenilo en la molécula huésped, se observa cómo el fragmento de plomo es capaz de introducirse dentro del fragmento de oro, formando así un compuesto de inclusión organometálico.

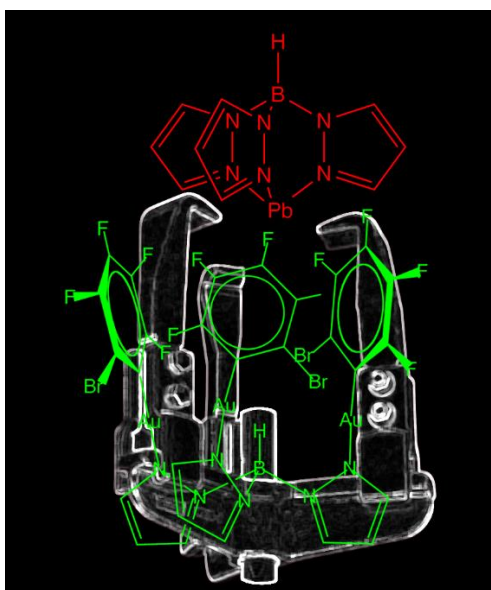


Figura 16. Sistema *host-guest* sintetizado en el capítulo 3.

3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Tapsoba, S. Arbault, P. Walter, C. Amatore, *Anal. Chem.*, 2010, 82, 457–460.
- [2] P. Walter, E. Welcomme, P. Hallégot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssière, R. Bréniaux, J. Lévêque, G. Tsoucaris, *Nano Lett.*, 2006, 6, 2215–2219.
- [3] J. S. Manson, *Br. Med. J.*, 1928, 2, 366–367.
- [4] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykko, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 018301(1)–018301(4).
- [5] P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, 63, 45–64.
- [6] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 3573–3578.
- [7] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 276–281.
- [8] N. Bartlett, *Gold Bull.*, 1998, 31, 22–25.
- [9] S. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 3404–3415.
- [10] W. H. E. Schwarz, R. L. Rich, *J. Chem. Educ.*, 2010, 87, 435–443.
- [11] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7518–7527.
- [12] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J. H. Klepeis, B. Bursten, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 3839–3850.
- [13] N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1940, 176, 153–180.
- [14] *Lead: Inorganic Chemistry in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2011.
- [15] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 85, 3533–3539.
- [16] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 1853–1867.
- [17] J. Parr, *Polyhedron*, 1997, 4, 551–566.
- [18] A. Morsali, *Z. Naturforsch.*, 2004, 59, 1039–1044.

- [19] J. Burt, W. Grantham, W. Levason, M. E. Light, G. Reid, *Polyhedron*, 2015, 85, 530–536.
- [20] S. N. Ólafsson, C. Flensburg, P. Andersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4360–4368.
- [21] A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *ChemCatChem*, 2011, 3, 1384–1406.
- [22] *Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications*, ed. by U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome, Wiley-VCH, 2011.
- [23] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 1853–1867.
- [24] W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Cryst.*, 1986, C42, 1319–1322.
- [25] Y. Shi, Y. Li, J. Zhou, X. Chen, B. Huang, X. You, *J. Coord. Chem.*, 2003, 56, 1481–1488.
- [26] S. Chia, H. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C. So, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6298–6301.
- [27] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 6409–6415.
- [28] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 10172–10173.
- [29] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 187–189.
- [30] A. Diez, E. Lalinde, M. T. Moreno, S. Ruiz, *Organometallics*, 2016, 35, 1735–1746.
- [31] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 1252–1258.
- [32] J. M. Geller, J. H. Wosnick, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, F. G. Morin, F. Bélanger-Gariépy, *Can. J. Chem.*, 2002, 80, 813–820.

- [33] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Muller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 10864–10875.
- [34] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 218, 133–138.
- [35] *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, ed. by A. Laguna, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [36] L. Fan, M. Li, Q. Wu, Z. Lin, Y. Wang, D. Wang, H. Li, Z. Chen, *J. Coord. Chem.*, 2017, 70, 71–84.
- [37] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. Goicoechea, *Dalton Trans.*, 2009, 1571–1578.
- [38] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.*, 2009, 7221–7223.
- [39] K. Zeckert, D. Fuhrmann, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 16736–16742.
- [40] S. Dehnen, N. Lichtenberger, Y. Franzke, W. Massa, F. Weigend, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 12002–12030.
- [41] D. Kurzbach, S. Yao, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 6449–6459.
- [42] K. Zeckert, *Inorganics*, 2016, 4, 19–26.
- [43] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 2022–2026.
- [44] J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, 39, 300–303.
- [45] M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1826–1835.
- [46] S. Seidel, K. Seppelt, *Science*, 2000, 290, 117–118.
- [47] I. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3690–3693.
- [48] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, 27, 1544–1546.
- [49] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 1990, 23, 11–21.
- [50] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 2000, 33, 3–10.

- [51] F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2658–2661.
- [52] J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2079–2081.
- [53] S. Wang, G. Garzón, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 4623–4629.
- [54] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 10523–10534.
- [55] J. R. Thompson, D. Snider, J. E. C. Wren, S. Kroeker, V. E. Williams, D. B. Leznoff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 2017, 88–98.
- [56] www.webelements.com

**Síntesis de derivados
heterometálicos Au(I)-Pb(II) con
diferentes grupos perhalofenilo y
diferentes ligandos nitrógeno-
dadores**

CAPÍTULO 1



1.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en la introducción del presente trabajo, las interacciones metalofílicas son un tipo de fuerzas atractivas que pueden ser encontradas principalmente entre iones metálicos de capa cerrada (d^{10} o $d^{10} s^2$).^[1-4] Estas interacciones entre centros metálicos pueden conducir a propiedades interesantes, como por ejemplo la luminiscencia,^[5,6] conductividad eléctrica^[7] o catálisis,^[8,9] además de poder dar lugar a la aparición de nuevas conformaciones estructurales en estado sólido.

Estas interacciones se han encontrado tanto en compuestos homometálicos y heterometálicos, sabiendo que su origen puede encontrarse en los efectos relativistas o en las fuerzas de dispersión que presentan dichos metales.^[10] Una de las interacciones metalofílicas más frecuentes y mejor conocida es la que se produce entre centros de oro(I), para la cual el profesor Schmidbaur acuñó el término “*aurofilia*” en 1998 al describir los contactos intermetálicos presentes en el catión complejo $[C(AuPPh_3)_6]^{+2}$ (ver figura 1.1).^[11] De modo similar, se conocen otras interacciones intermetálicas como argentofilia, cuprofilia, entre otros,^[12,13] o de forma más genérica, *metalofilia*.

La primera interacción metalofílica fue descrita por el profesor Schmidbaur en un complejo de oro hexanuclear con interacciones aurofílicas con una distancia entre los centros de oro de 3.033 Å.^[11]

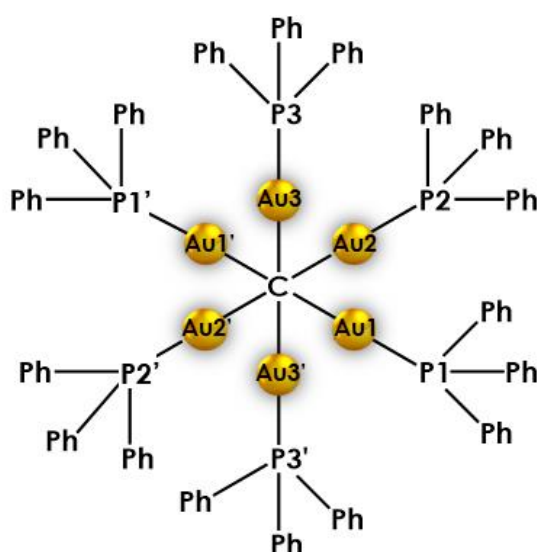


Figura 1.1. Estructura cristalina del catión $[C(AuPPh_3)_6]^{+2}$ descrita por el profesor Schmidbaur.

Como se ha comentado anteriormente, el número de compuestos descritos en la bibliografía hasta el inicio de esta tesis doctoral que presentasen interacciones Au(I)···Pb(II) era muy reducido, observándose entre ellos, o bien cadenas poliméricas reforzadas mediante interacciones heterometálicas soportadas, es decir, con uno o más ligandos que actúan como puente entre los dos centros metálicos (ver figura 1.2.(1)),^[14] o bien moléculas discretas con interacciones entre los dos centros metálicos no soportadas (ver figura 1.2.(2)),^[15,16] pero no se conocía hasta la fecha ningún ejemplo de compuestos que polimerizasen gracias a la aparición de interacciones no soportadas entre centros de oro y plomo (ver figura 1.2.(3)), es decir, sin la presencia de ligandos puente que refuercen la interacción metálica. Teniendo esto en cuenta, nos propusimos llevar a cabo la síntesis de compuestos de este tipo haciendo uso para ello de complejos aniónicos bis(perhalofenil)aurato(I), que han conducido a polimeros con interacciones no soportadas entre centros de oro(I) y otros iones de capa cerrada, como plata,^[17,18] talio,^[19,20] o mercurio,^[21,22] entre otros.

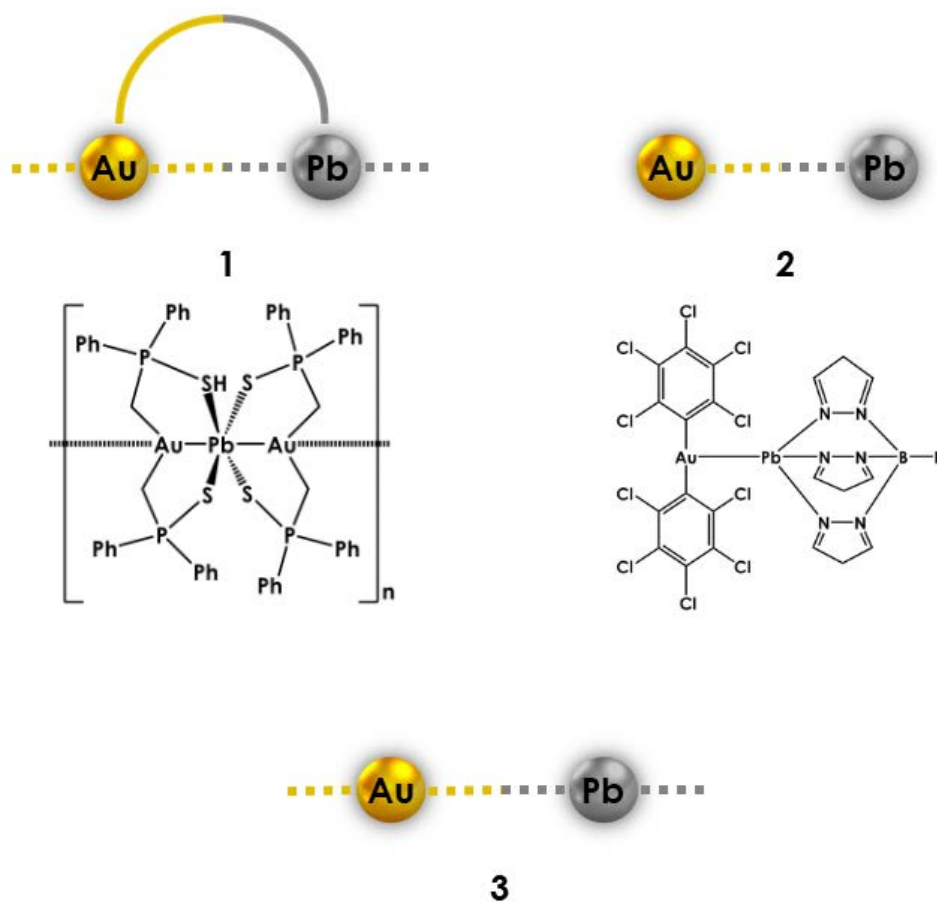


Figura 1.2. Representación esquemática de compuestos con interacciones Au(I)···Pb(II).

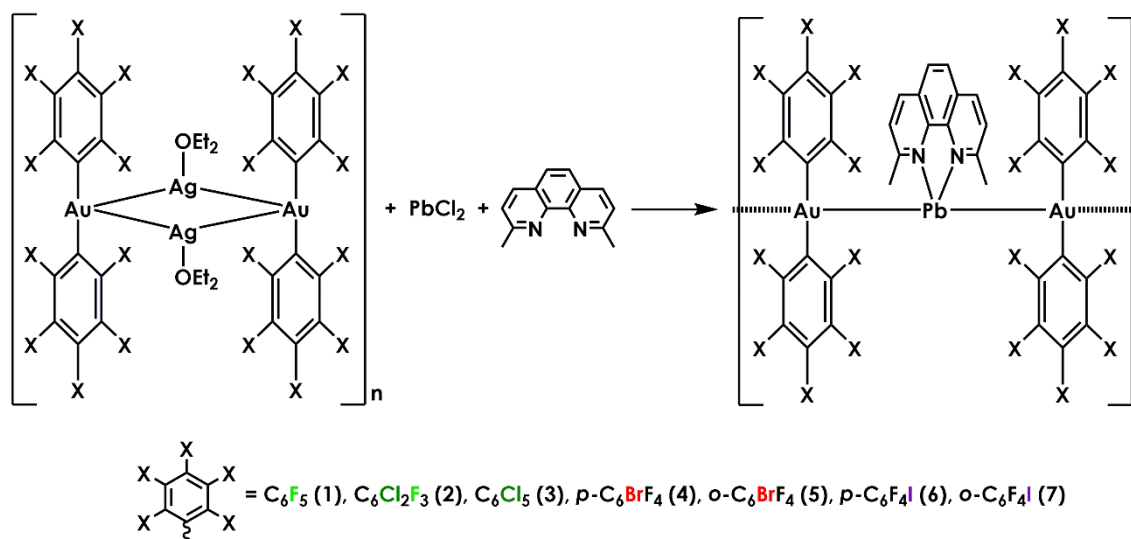
Además, es sabido que pequeños cambios en los ligandos pueden conducir a estructuras diversas con diferentes interacciones entre los metales dentro de una misma molécula. La modificación en las interacciones metálicas está relacionada con las propiedades ópticas que puede presentar un compuesto, como su luminiscencia, ya que en muchas ocasiones esta propiedad óptica se encuentra asociada con las interacciones entre los centros metálicos.^[23,24]

Por lo tanto, a la vista de lo comentado anteriormente, a lo largo de este primer capítulo se va a llevar a cabo el estudio de cómo influye la modificación de los grupos arilo unidos a oro(I) y el ligando polidentado nitrógeno dador empleado en la estructura de los compuestos obtenidos en estado sólido y, por tanto, sus propiedades ópticas. Este estudio se llevará a cabo tanto desde un punto de vista experimental como mediante la realización de cálculos teóricos.

1.2. DERIVADOS CON NEOCUPROÍNA. INFLUENCIA DEL GRUPO PERHALOFENILO EN SU ESTRUCTURA SUPRAMOLECULAR.

1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 1-7.

Como hemos mencionado en la introducción, nos propusimos en este capítulo sintetizar compuestos polinucleares de oro(I) y plomo(II) con interacciones Au...Pb no soportadas, para lo que elegimos la estrategia sintética de la transmetalación, empleada anteriormente con éxito en nuestro grupo. Así, se ensayaron las reacciones de productos de partida de oro(I) y plata(I) del tipo $[Au_2Ag_2R_4(OEt_2)_2]_n$ (R = perhalofenilo) con cloruro de plomo(II) en presencia de un ligando polidentado nitrógeno dador. En primer lugar, nos propusimos evaluar la influencia de los grupos arilo unidos a oro(I) en los fragmentos aniónicos bis(aril)aurato(I), de modo que, sin variar el ligando nitrógeno dador que coordinar a plomo, se modificó la naturaleza de los grupos perhalofenilo. Así, se hicieron reaccionar los complejos $[Au_2Ag_2R_4(OEt_2)_2]_n$ (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅) o $[Au_2Ag_2R_4]_n$ (R = *p*-C₆BrF₄, *o*-C₆BrF₄, *p*-C₆F₄I, *o*-C₆F₄I) con dicloruro de plomo en cantidades equimoleculares en metanol, lo que conduce a la precipitación de cloruro de plata al cabo de tres horas de reacción. La eliminación de éste por filtración y posterior adición de la cantidad equimolecular de neocuproína disuelta en diclorometano conduce a la formación de los nuevos complejos de estequiometría $[(AuR_2)_2(PbL_1)]$ (L₁ = neocuproína; R = C₆F₅ (1), 3,5-C₆Cl₂F₃ (2), C₆Cl₅ (3), *p*-C₆BrF₄ (4), *o*-C₆BrF₄ (5), *p*-C₆F₄I (6), *o*-C₆F₄I (7)) tras dos horas de agitación. La posterior evaporación parcial del disolvente y precipitación con *n*-hexano permite el aislamiento de los nuevos derivados 1-7 como sólidos de color amarillo (1 y 4) o rojizo (2, 3, 5-7) con rendimientos de entre el 69 y el 86 % (ver parte experimental).



Ecuación 1.1. Estrategia sintética para la obtención de los compuestos 1-7.

La relación molar entre oro:plomo:neocuproína empleada en la síntesis de todos estos nuevos compuestos es la apropiada para que cada unidad aniónica bis(aril)aurato(I) compense una de las cargas positivas del ion plomo(II), al cual se coordina un único ligando neutro. De este modo, los productos resultantes están formados por unidades trinucleares Au-Pb-Au, que previsiblemente presentarán interacciones Au...Pb no soportadas y pueden dar lugar a la formación de un polímero unidimensional mediante interacciones aurofílicas en estado sólido, situación habitual en este tipo de reacciones.^[25-27]

Merece la pena comentar que se han llevado a cabo estas mismas reacciones modificando la relación molar entre el centro de plomo y el ligando neutro, intentando de este modo que el plomo se coordine a dos ligandos neocuproína, además de a los dos fragmentos aniónicos $[\text{AuR}_2]^-$, como sí que se ha visto que ocurre cuando el ligando empleado es 1,10-phen, dando lugar a moléculas trinucleares discretas AuPbAu.^[28] En nuestro caso, todas las reacciones dan lugar a la coordinación de un único ligando nitrógeno dador al átomo de plomo, posiblemente debido a que los grupos metilo del ligando neocuproína ejercen un impedimento estérico que imposibilita la coordinación de un segundo ligando.

Todos los compuestos son parcialmente solubles en metanol, acetona y tolueno, e insolubles en disolventes halogenados, *n*-hexano y dietiléter. Además, todos ellos son estables al aire y a la humedad durante largos periodos de

tiempo. Sus análisis elementales de C, H y N están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

En cuanto a sus espectros de infrarrojo, éstos muestran las bandas características de los grupos perhalofenilo contenidos en las unidades $[AuR_2]$: R = C_6F_5 a 958, 729 cm^{-1} (1), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ a 968, 779 cm^{-1} (2), C_6Cl_5 a 854, 677 cm^{-1} (3), *p*- C_6BrF_4 a 1614, 1080, 764 cm^{-1} (4), *o*- C_6BrF_4 a 1616, 1082, 823 cm^{-1} (5), *p*- C_6F_4I a 1635, 1078, 850 cm^{-1} (6) y *o*- C_6F_4I a 1614, 1083, 808 cm^{-1} (7) (ver tabla 1.2.1). Además, también se observan las bandas características del ligando nitrógeno dador, apareciendo las bandas asociadas a la vibración de tensión C=N en torno a 1590–1594 cm^{-1} y C=C a 1465 cm^{-1} . Por último, también puede observarse la banda correspondiente a la vibración de los enlaces Pb-N en torno a 350–366 cm^{-1} para los 7 derivados (ver tabla 1.2.1).

Tabla 1.2.1. Datos espectroscópicos de los compuestos 1-7.

	IR			
	R	Pb-N	C=N	C=C
1	958 729	353	1594	1467
2	968 779	366	1590	1464
3	854 677	345	1594	1465
4	1614 1080 764	351	1591	1464
5	1616 1082 823	359	1595	1467
6	1635 1078 850	366	1590	1468
7	1614 1083 808	359	1587	1464

Se han registrado los espectros de RMN de ^1H y de ^{19}F de todos los compuestos, utilizando en todos los casos DMSO deuterado como disolvente. En primer lugar, respecto al RMN de ^1H , en los siete compuestos aparecen cuatro resonancias correspondientes a los átomos de hidrógeno que posee el ligando neocuproína. La señal que aparece más apantallada, es decir, a un campo más alto, corresponde a los seis átomos hidrógenos equivalentes del grupo metilo del ligando, apareciendo como un singlete a 2.79–2.81 ppm (ver tabla 1.2.2). Por su parte, en la zona de campo bajo, en la que aparecen las resonancias correspondientes a protones aromáticos se observan tres señales diferentes. La resonancia debida a los H_1 (ver figura 1.2.1) se encuentra algo más apantallada que el resto al situarse más cerca de los grupos metilo, y aparece a 7.63–7.64 ppm como un doblete por acoplamiento con el H_3 que tiene en *orto* ($^3J(\text{H}_1\text{-H}_3) = 8.1\text{--}8.3\text{ Hz}$). Los H_3 resuenan también como dobletes a 8.35–8.36 ppm por acoplamiento con el H_1 cercano, mientras que la señal de los átomos de hidrógeno H_2 aparece como un singlete a 7.87–7.88 ppm al encontrarse más alejada de los H_3 (ver tabla 1.2.2).

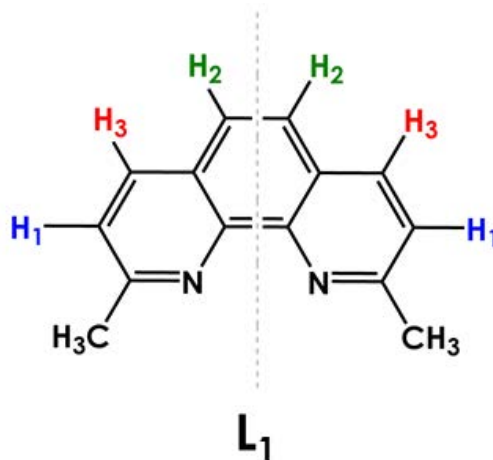


Figura 1.2.1. Asignación de los protones presentes en el ligando neutro neocuproína (L_1).

Si se comparan los desplazamientos entre los RMN de ^1H de los siete compuestos con el espectro de RMN de ^1H del ligando neocuproína libre (ver figura 1.2.2) se observa que, en el caso del ligando libre, todas las señales se desplazan ligeramente a campo más bajo, lo cual puede indicar que en disolución el ligando se mantiene coordinado al centro de plomo.

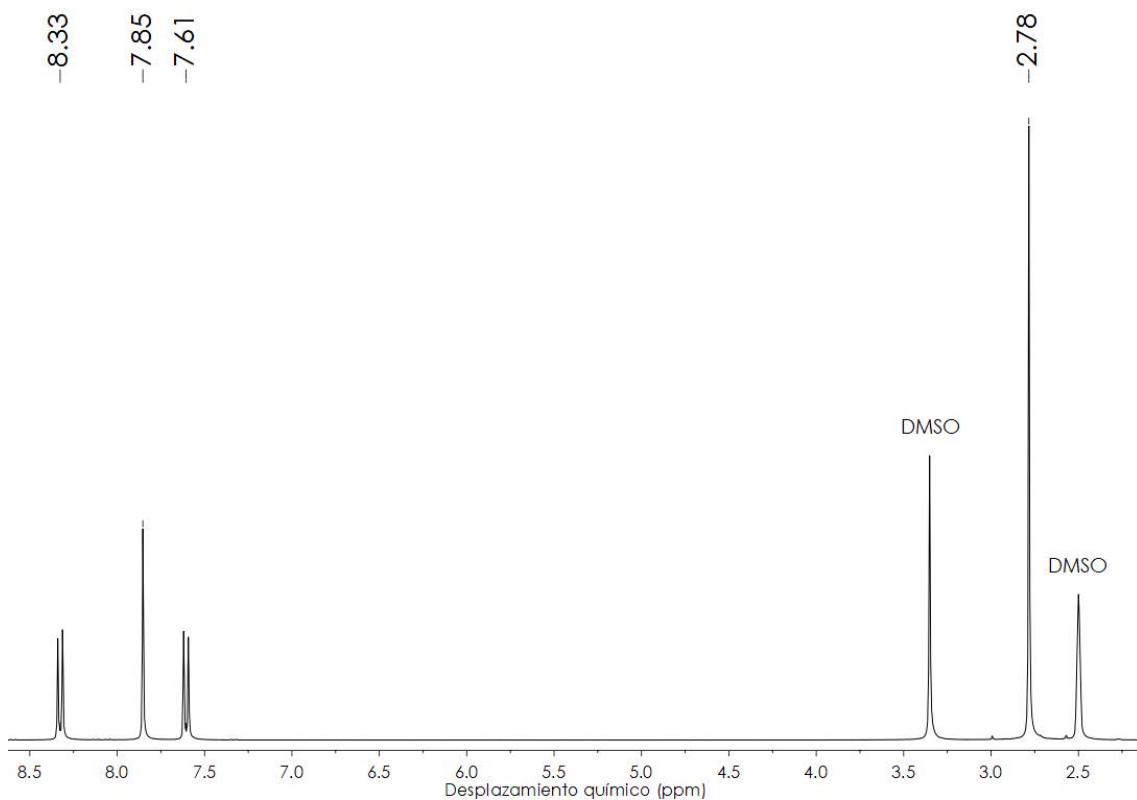


Figura 1.2.2. Espectro de RMN de ^1H del ligando libre neocuproína (L_1).

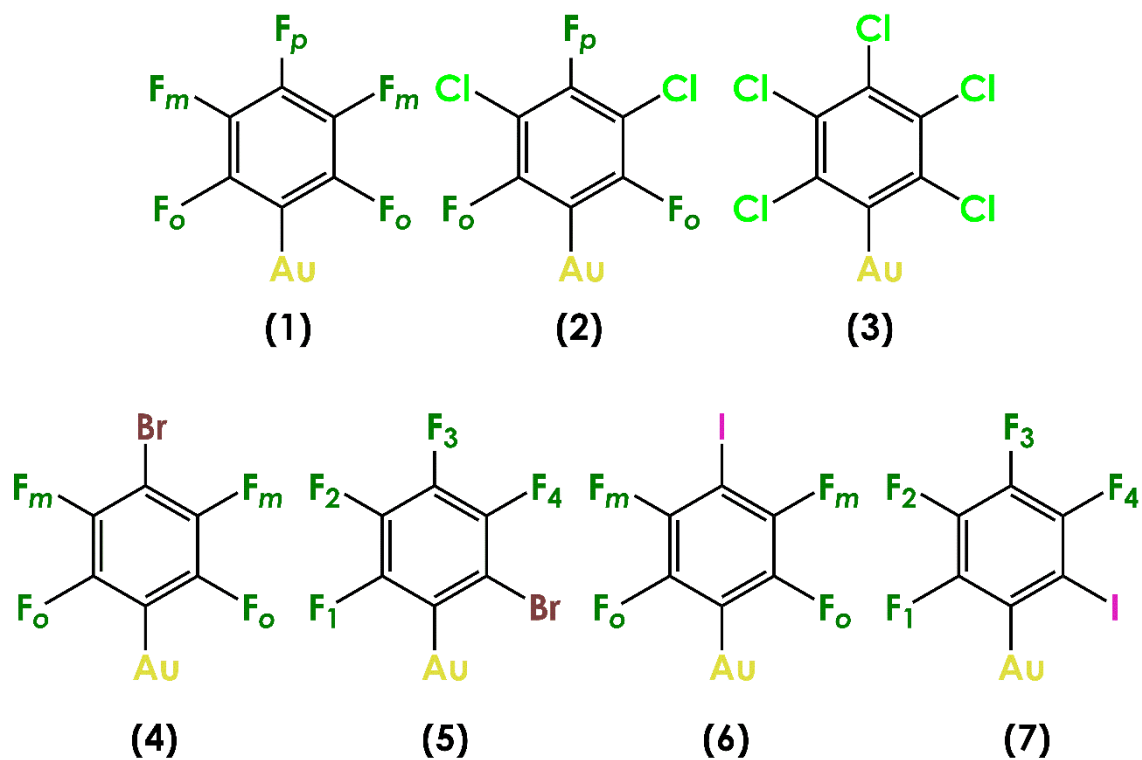


Figura 1.2.3. Asignación de los diferentes átomos de flúor en función del perhalofenilo empleado.

Tabla 1.2.2. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 1-7.

	^1H RMN				^{19}F RMN			
	H ₁	H ₂	H ₃	CH ₃	F _o	F _p	F _m	
1	7.63 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.3$]	7.87 (s, 2H)	8.35 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.3$]	2.80 (s, 6H)	-114.5 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F) [$^3\text{J}(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.6$]	-162.8 (m, 4F)	
2	7.64 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.1$]	7.88 (s, 2H)	8.36 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$]	2.81 (s, 6H)	-88.6 (m, 4F)	-119.8 (m, 2F)	-	
3	7.63 (s, 2H)	7.87 (s, 2H)	8.35 (s, 2H)	2.79 (s, 6H)	-	-	-	

Tabla 1.2.2 (continuación). Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 1-7.

^1H RMN				^{19}F RMN			
H ₁	H ₂	H ₃	CH ₃	F ₁ / F _o	F ₂ / F _m	F ₃ / F _p	F ₄
7.64 (d, 2H)	8.36 (d, 2H)	2.79	-113.3	-136.0			
4 [$^3\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.2$]	7.89 [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.2$]	(s, 6H)	(m, 4F)	(m, 4F)			
7.63 (d, 2H)	8.35 (d, 2H)	2.79	-113.8 (dd, 4F)	-158.0 (dd, 4F)	-160.4 (dd, 4F)	-127.8 (dd, 4F)	
5 [$^3\text{J}(\text{H}^1-\text{H}^3) = 8.1$]	7.87 [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$]	(s, 6H)	[$^3\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_2) = 35.2$, $^5\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_4) = 13.9$]	[$^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_1) = 35.2$, $^4\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.7$]	[$^3\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_4) = 22.8$, $^4\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.7$]	[$^3\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_3) = 22.8$, $^5\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_1) = 13.9$]	
7.62 (d, 2H)	8.34 (d, 2H)	2.80	-113.5	-124.2			
6 [$^3\text{J}(\text{H}^1-\text{H}^3) = 8.2$]	7.87 [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.2$]	(s, 6H)	(m, 4F)	(m, 4F)			
7.62 (d, 2H)	8.34 (d, 2H)	2.79	-114.3 (dd, 4F)	-157.6 (dd, 4F)	-160.9 (dd, 4F)	-113.9 (dd, 4F)	
7 [$^3\text{J}(\text{H}^1-\text{H}^3) = 8.1$]	7.87 [$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$]	(s, 6H)	[$^3\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_2) = 35.6$, $^5\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_4) = 14.4$]	[$^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_1) = 35.6$, $^4\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.5$]	[$^3\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_4) = 24.0$, $^4\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.5$]	[$^3\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_3) = 24.0$, $^5\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_1) = 14.4$]	

En segundo lugar, se han registrado los espectros de RMN de ^{19}F de todos los compuestos, excepto del compuesto 3 que es el único que no tiene flúor en su composición, siendo todos ellos muy similares a los de los precursores de oro y plata empleados. Así, el espectro del derivado 1 muestra el patrón típico de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I), consistente en dos multipletes centrados en -114.5 y -162.8 ppm y un triplete a -161.5 ppm, correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*, respectivamente. Por su parte, en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto 2 se observan dos singletes a -88.6 y -119.8 ppm, cuya integración relativa es 2:1 y que corresponden a los dos tipos de flúor presentes en el anillo 3,5-diclorotrifluorofenilo en posiciones *orto* y *para* a oro(I), respectivamente. En el caso de los compuestos 4 y 6, que presentan un átomo de bromo o yodo en la posición *para* de cada grupo perhalofenilo, respectivamente, el espectro de RMN de ^{19}F muestra señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor inequivalentes a -113.3 y -136.0 ppm (4) y -113.5 y -124.2 ppm (6), que aparecen como multipletes al tratarse de un sistema de primer orden AA'XX'. Por su parte, la presencia de un átomo de bromo o yodo en *orto* respecto al átomo de oro en los anillos presentes en los derivados 5 y 7, respectivamente, hace inequivalentes a los cuatro átomos de flúor de cada anillo, por lo que los espectros de estos compuestos muestran cuatro dobletes de dobletes bien definidos entre -113.8 y -160.4 ppm en 5 y entre -113.9 y -160.9 ppm en 7 (ver tabla 1.2.2 y parte experimental).

Por otro lado, si representamos de manera conjunta los espectros de RMN de ^{19}F de los 6 complejos comentados, podemos analizar la influencia que tiene en los mismos la sustitución de uno o dos átomos de flúor del grupo pentafluorofenilo presente en 1 por halógenos más voluminosos y menos electronegativos en diferentes posiciones. Como puede apreciarse en la figura 1.2.4, la sustitución del átomo de flúor en *para* de los grupos pentafluorofenilo presentes en el compuesto 1 por bromo o yodo en los anillos de los compuestos 4 y 6, respectivamente, provoca el desplazamiento de la resonancia de los átomos de flúor en posición *meta* (más cercanos al halógeno sustituido) hacia campo más bajo, mientras que apenas afecta al desplazamiento químico de los átomos de flúor en posición *orto* (más alejados del halógeno sustituido). Este hecho puede parecer contradictorio, ya que en principio cabría esperar un desplazamiento de la señal de los átomos de flúor en posición *meta* hacia zonas

de campo más alto al disminuir la electronegatividad del halógeno en posición *para*, es decir, justo al contrario de lo observado; no obstante, esta tendencia en los desplazamientos químicos podría entenderse si se considera la posibilidad de que se produzca en cierta medida una cesión de densidad electrónica de alguno de los pares solitarios del halógeno que se sustituye hacia orbitales π del anillo, de modo que el enlace C-X adquiere un cierto carácter de doble enlace, que se traduce en que los enlaces C-F_m adquieren también un cierto carácter de doble enlace (ver figura 1.2.5), lo que hace que estos átomos de flúor en posición *meta* (los más cercanos al halógeno sustituido) queden más apantallados que el resto. Dado que el flúor es el más pequeño de los halógenos y, por tanto, el más cercano al anillo, es éste en el que está más favorecida dicha cesión de densidad electrónica, por lo que serán los F_m de los grupos perhalofenilo los que se encuentran más apantallados, disminuyendo el apantallamiento al pasar de C₆F₅ a C₆BrF₄ y C₆F₄I, lo que explicaría los desplazamientos de los flúor en posición *meta* en estos compuestos.

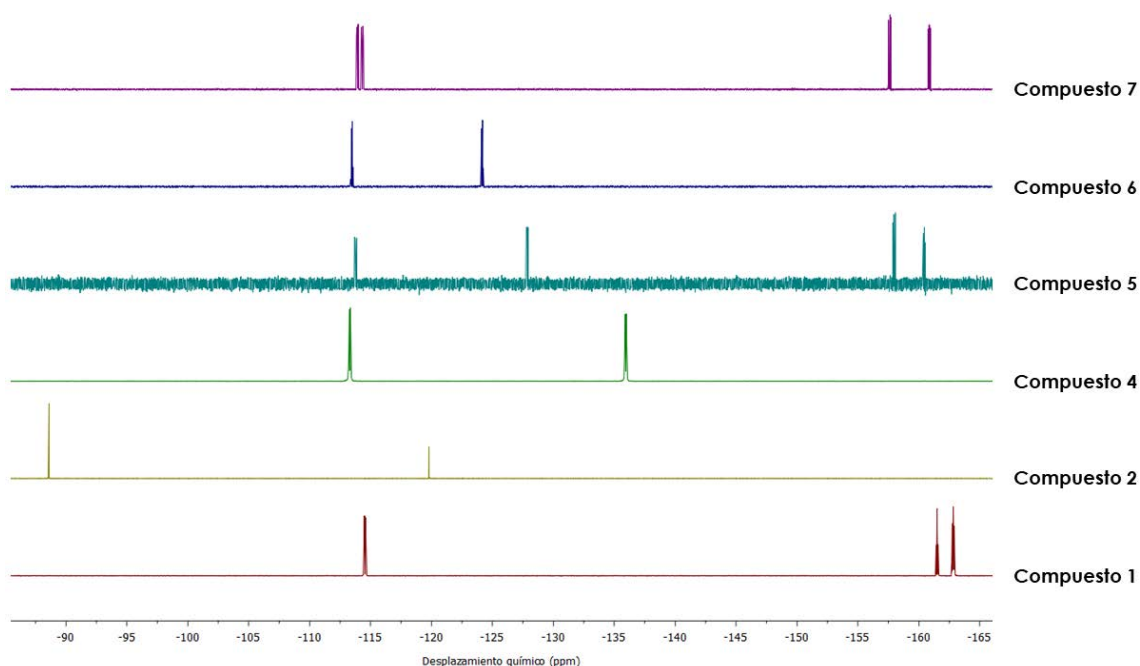


Figura 1.2.4. Superposición de los espectros de RMN de ¹⁹F de los compuestos 1, 2, 4-7.

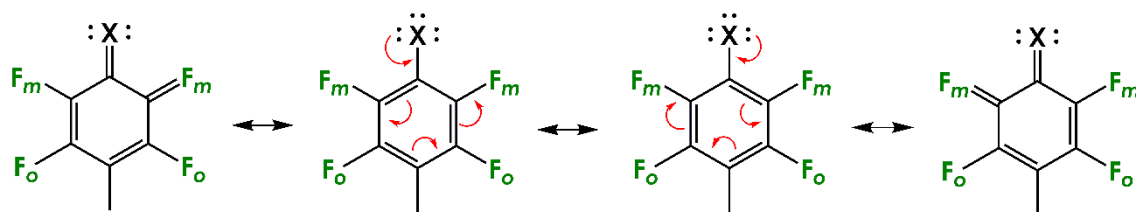


Figura 1.2.5. Mecanismo de cesión de densidad electrónica dentro del anillo perhalofenilo.

Este mismo efecto puede apreciarse al comparar los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 y 2, donde se ha producido la sustitución de los flúor en *meta* por átomos de cloro, que retiran menos densidad electrónica, provocando el desplazamiento de las señales de los flúor en *orto* y *para* (ambos cercanos a los halógenos sustituidos) hacia zonas de menor apantallamiento (ver figura 1.2.4).

También se han registrado los espectros de masas MALDI(+ y -) de los compuestos 1-7, observándose en el caso de los espectros de MALDI(-) de todos ellos una única señal correspondiente al anión $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 530$ (1), 596 (2), 695 (3), 653 (4 y 5) o 747 (6 y 7). En el caso de los espectros de MALDI(+), todos ellos muestran como pico base el correspondiente al fragmento $[(\text{AuR}_2)(\text{PbL}_1)]^+$ a $m/z = 947$ (1), 1012 (2), 1111 (3), 1069 (4 y 5) o 1163 (6 y 7), además del pico asociado al catión dipositivo $[\text{PbL}_1]^{+2}$ a $m/z = 416$. En todos los casos, las distribuciones isotópicas encontradas experimentalmente están de acuerdo con las calculadas de forma teórica.

Por último, se llevaron a cabo las medidas de conductividad molar de los complejos 1-7 en disolución de dimetilsulfóxido, que arrojan valores de 114, 132, 115, 121, 116, 116 y 123 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, respectivamente; valores propios de electrolitos uni-divalentes. Esto es indicativo de que, en disolución, todos los compuestos se disocian en iones $[\text{AuR}_2]^-$ y $[\text{PbL}_1]^{+2}$, como suele ser habitual en este tipo de compuestos que mantienen interacciones metalofílicas no soportadas en estado sólido.

Tabla 1.2.3. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 1-7.

	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
1	947 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (30 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	114
2	1012 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (25 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	596 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$	132
3	1111 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (30 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	695 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$	115
4	1069 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (28 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	653 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$	121
5	1069 (100 %) $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (25 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	653 (100 %) $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$	116
6	1163 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (30 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	747 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2]^-$	116
7	1163 (100 %) $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4)_2\text{PbL}_1]^+$ 416 (26 %) $[\text{PbL}_1]^{+2}$	747 (100 %) $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4)_2]^-$	123

1.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 1, 4 y 6.

Las estructuras cristalinas de los complejos 1, 4 y 6 se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristales obtenidos mediante difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada del compuesto en metanol (1) o en tolueno (4 y 6).

Las tres estructuras cristalinas están constituidas por unidades trinucleares AuPbAu en las que el átomo de plomo del catión central $[\text{PbL}_1]^{+2}$ se une a dos aniones $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}$ (1), Br (4), I (6)) a través de interacciones no soportadas $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})$. Las distancias Au-Pb en 1 y 4 son prácticamente idénticas entre sí (2.9121(6) y 2.9478(6) Å en 1 y 2.917(2) y 2.947(3) Å en 4), así como a las dos más largas observadas en 6, que oscilan entre 2.8807(9) y 2.9445(8) Å (ver tabla 1.2.4), siendo todas ellas claramente más cortas que las encontradas en los derivados dinucleares $[(\text{AuR}_2)\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}]$ ($\text{HBpz}_3 = \text{tris}(\text{pirazolil})\text{borato}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5 , $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{Br}$) (3.0494(4)–3.6237(6) Å),^[28] o en los compuestos trinucleares $[(\text{AuR}_2)(\text{PbL})]$ ($\text{L} = 2,2'\text{-bipy}$, 1,10-phen; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) (3.1358(3)–3.4247(2) Å),^[28] todos ellos con interacciones $\text{Au} \cdots \text{Pb}$ no soportadas como en los derivados 1, 4 y 6. Merece la pena destacar que las interacciones $\text{Au} \cdots \text{Pb}$ en estos tres nuevos compuestos son incluso más cortas que la suma de los radios atómicos de oro y plomo (3.15 Å),^[29] siendo más parecidas a las descritas en otros compuestos que presentan interacciones $\text{Au} \cdots \text{Pb}$ soportadas por ligandos puente, como $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{MTP})_4]$ ($\text{MTP} = [\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$) (2.896(1) y 2.963(2) Å)^[14] o $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{2-Spy})_4]$ (2.8504(11) y 2.8962(11) Å),^[28] lo que da una idea de la fortaleza de los contactos heterometálicos en estos nuevos derivados.

Tabla 1.2.4. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos 1, 4 y 6.

	Compuesto 1	Compuesto 4	Compuesto 6
Au-Pb	2.9121(6), 2.9478(6)	2.917(2), 2.947(3)	2.8807(9), 2.9073(10), 2.9132(9), 2.9445(8)
Au-Au	3.3385(6)	3.375(4)	3.0334(10)
Au-C	2.042(8)–2.047(9)	1.97(5)–2.06(5)	2.04(2)–2.081(19)
Pb-N	2.433(7), 2.451(7)	2.42(2), 2.43(4)	2.375(19), 2.383(17), 2.388(15), 2.414(15)
C-Au-C	175.6(3), 177.1(3)	174.3(17), 177.1(14)	175.2(7), 176.4(8), 177.9(8), 179.0(7)
N-Pb-N	68.4(2)	70.2(14)	69.7(6), 70.0(5)
Au-Pb-Au	158.128(16)	162.80(10)	170.98(3), 159.04(3)
Pb-Au-Au	164.938(18)	162.59(10)	169.55(4), 170.82(4)

Si nos fijamos en las distancias de enlace Pb-N, de 2.433(7) y 2.451(7) Å en 1, 2.42(2) y 2.43(4) Å en 4 y entre 2.375(19)–2.414(15) Å en 6, podemos ver que todas ellas son también más cortas que las encontradas en los compuestos semejantes [(AuR₂)₂{Pb(L)₂}] (L = 2,2'-bipy),^[28] en los que estas distancias oscilan entre 2.475(3) y 2.586(5) Å, o en el derivado [{Au(C₆F₅)Cl}₂{Pb(L)₂}] (L = 1,10-phen) (2.474(7) y 2.511(7) Å).^[28] Estas distancias Pb-N obtenidas en estos nuevos derivados son nuevamente más cortas que las encontradas en otros compuestos de plomo(II) con este tipo de ligandos como en el compuesto [Pb(DPP)(H₂O)(ClO₄)₂] (DPP = 2,9-di-(pirid-2-il)-1,10-phen), con distancias Pb-N que se encuentran en el rango 2.487(7)–2.560(7) Å,^[30] o en el compuesto [Pb₂(neocuproína)₂(tfnb)₄] (tfnb = PhCOCH₂COCF₃) (2.667(5) y 2.676(4) Å).^[31] Este hecho está probablemente relacionado con el mayor índice de coordinación de plomo en los compuestos citados, en los que cada centro de plomo(II) se une a dos ligandos bidentados 2,2-bipy, 1,10-phen o neocuproína, a un ligando tetradentado DPP alcanzando unos índices de coordinación entre seis y ocho, mientras que en los nuevos derivados 1, 4 y 6 cada átomo de plomo sólo tiene coordinado un ligando neocuproína y el índice de coordinación que alcanza el centro de plomo(II) es tan solo de cuatro. Como puede verse en la

figura 1.2.6, el entorno de coordinación de plomo es en los tres casos *hemidirigida*, dejando un espacio que está en realidad ocupado por el par de electrones estereoquímicamente activo. Por lo tanto, si no considerásemos este par de electrones, podríamos decir que el átomo de plomo presenta una geometría de balancín, pero si lo tenemos en cuenta, su entorno debería de describirse como de bipirámide trigonal distorsionada, en la que los átomos de oro ocupan las posiciones apicales y los dos nitrógenos y el par electrónico solitario las ecuatoriales. La distorsión está principalmente causada por la rigidez del ligando neocuproina, que hace que el ángulo N-Pb-N sea de tan solo 68.4(2) en 1, 70.2(14) en 2 y 69.7(6) y 70.0(5)° en 6, mientras que el ángulo Au-Pb-Au está menos desviado de la linealidad, mostrando valores de 158.128(16)° en 1, 162.80(10)° en 4 y 159.04(3) y 170.98(3)° en 6.

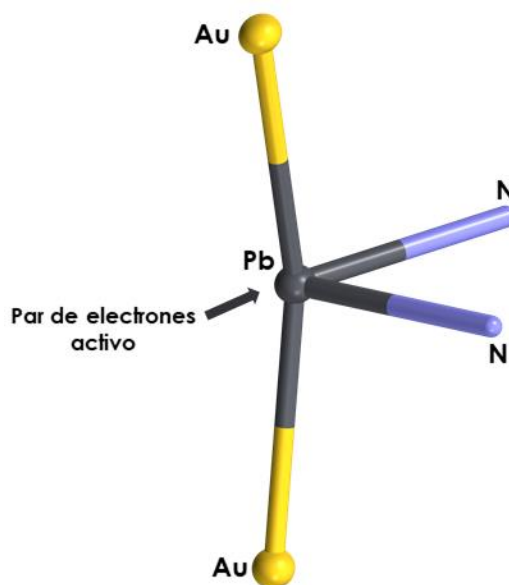


Figura 1.2.6. Entorno de coordinación del átomo de plomo(II).

Por su parte, los átomos de oro presentan la esperada geometría lineal (si no tenemos en cuenta las interacciones metalofílicas) por coordinación a los C_{ipso} de dos grupos perhalofenilo con una máxima desviación de la linealidad de 5° (ver tabla 1.2.4), mostrando distancias de enlace Au-C que oscilan entre 1.97(5) y 2.081(19) Å, valores típicos en este tipo de sistemas.^[32,33]

Por otro lado, dentro de cada unidad trinuclear Au_2Pb , mientras que los dos arilos unidos a uno de los dos centros de oro son prácticamente coplanares (ángulos entre planos de 177.80° en 1, 173.73° en 4 y 165.37 y 167.27° en 6), en la

otra unidad bis(aril)aurato(I) los anillos son casi perpendiculares (ángulos entre planos de 128.65 y 99.65° en 1 y 4, respectivamente, y 109.09 y 148.17° en 6), como puede verse en la figura 1.2.7.

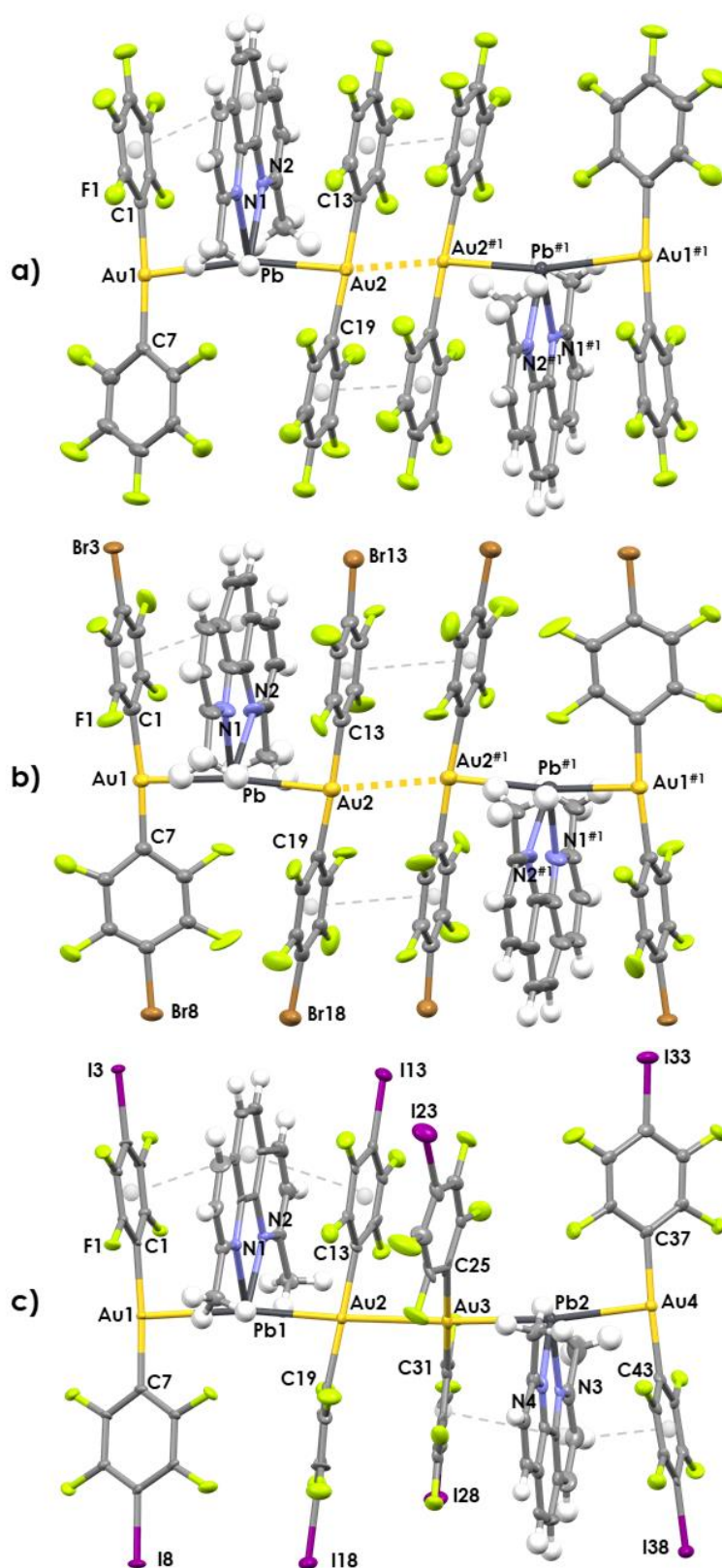


Figura 1.2.7. Estructuras cristalinas de los compuestos 1 (a), 4 (b) y 6 (c).

En esta figura puede apreciarse cómo dentro de las unidades trinucleares AuPbAu también se observa la presencia de interacciones π - π entre el anillo central del ligando neocuproína y uno (1, 4) o dos (6) de los grupos perhalofenilo cercanos (con distancias entre centroides de 3.489 Å en 1, 3.492 Å en 4 y 3.490, 3.506, 3.536 y 3.708 Å en 6). Estas interacciones refuerzan los contactos Au...Pb, como se pone de manifiesto al comparar las distancias Au-Pb dentro de la unidad trinuclear en 1 (Au1-Pb = 2.9121(6) Å y Au2-Pb = 2.9478(6) Å) y en 4 (Au1-Pb = 2.917(2) Å y Au2-Pb = 2.947(3) Å).

Por otro lado, se puede apreciar también en la figura 1.2.7 que cada dos unidades trinucleares se encuentran unidas a través de una interacción aurofílica entre los átomos de oro de los fragmentos [AuR₂]⁻ que tienen los anillos paralelos. Esta interacción es muy débil en los dos primeros complejos (distancia Au-Au de 3.3385(6) Å en 1 y de 3.375(4) Å en 4), mientras que es algo más fuerte en 6, con una distancia Au-Au de 3.0334(10) Å. Además, los contactos Au...Au débiles en 1 y 4 se encuentran reforzados por interacciones π - π entre los grupos arilo de ambos aniones bis(aril)aurato(I), que se encuentran eclipsados (ver figura 1.2.7 a y b), con distancias entre centroides de 3.514 Å en 1 y 3.553 Å en 4. Por el contrario, en la estructura cristalina del complejo 6, los anillos de los ligandos *p*-C₆F₄I de las unidades aurato adyacentes no están eclipsadas, si no alternadas (ángulo diedro C-Au-Au-C = 48.06°), lo que impide la formación de interacciones π - π (ver figura 1.2.7 c). Esta disposición girada de los arillos podría ser debida al mayor tamaño del halógeno en posición *para* en 6, que forzaría esta disposición, de modo que los átomos de yodo adyacentes se sitúan a distancias de 5.607 y 5.998 Å (ver figura 1.2.8). En cambio, en 1 y 4, el menor impedimento estérico de los halógenos en *para* permite la presencia de π -stacking entre arillos sin que los átomos de flúor o bromo vecinos se estorben, mostrando distancias F-F de 3.665 Å y Br-Br de 3.928 Å (ver figura 1.2.8), si bien en el caso del derivado 4 se observa una cierta desviación de la planaridad en los anillos para tratar de evitar repulsiones entre los átomos de bromo. De hecho, son los ángulos C-Au-C de estos fragmentos [AuR₂]⁻ los que más se desvían de la linealidad, con un ángulo de 174.3(17)°.

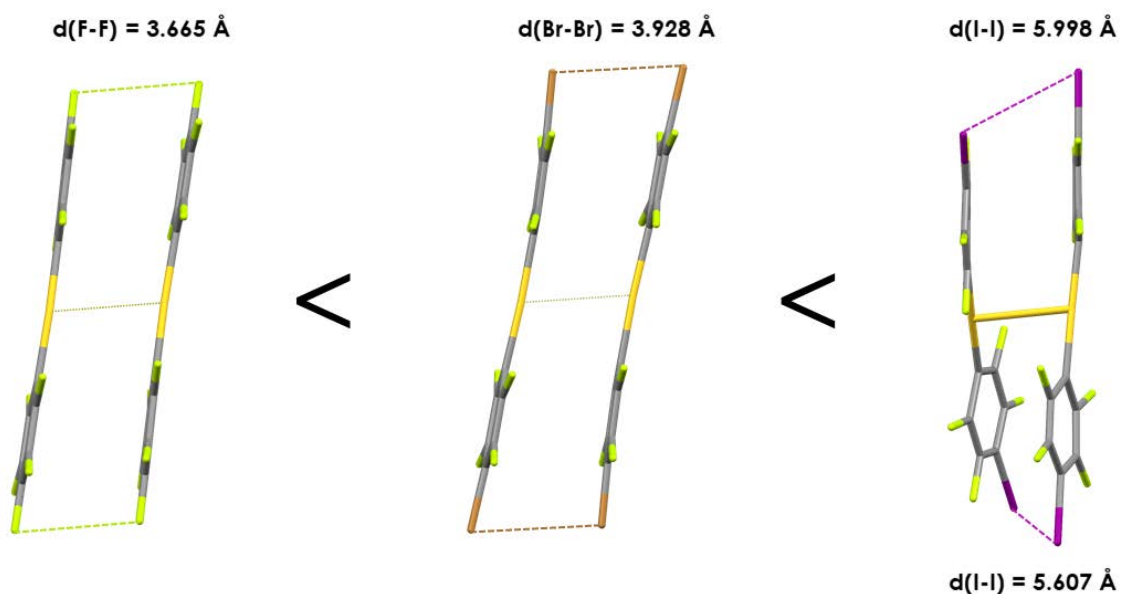


Figura 1.2.8. Disposición de las unidades $[\text{AuR}_2]$ adyacentes en 1 (izquierda), 4 (centro) y 6 (derecha).

Por último, si bien la distancia Au-Au más corta entre unidades hexanucleares (7.729, 8.271 y 8.361 en 1, 4 y 6, respectivamente) es lo suficientemente larga como para descartar la presencia de interacciones aurofílicas que den lugar a cadenas intermetálicas infinitas, sí que se observa la formación de un polímero unidimensional paralelo al eje cristalográfico x , a través de interacciones $\text{Au}\cdots\text{X}$ entre uno de los centros de oro terminales de unidad hexanuclear y el halógeno en *para* de uno de los grupo perhalofenilo de otra unidad hexanuclear adyacente (ver figura 1.2.9), mostrando distancias Au-F de 3.451 Å en 1, Au-Br de 3.498 Å en 4 y Au-I de 3.540 Å en 6. Aunque en los compuestos 4 y 6 estas distancias son inferiores a la suma de los radios de Van der Waals de oro y el halógeno correspondiente (1.46 Å para $\text{X} = \text{F}$, 1.86 Å para $\text{X} = \text{Br}$ y 2.04 Å para $\text{X} = \text{I}$), la fortaleza de la interacción va en aumento a medida que disminuye la electronegatividad del halógeno.

Estos contactos $\text{Au}\cdots\text{X}$ se ven además reforzados por la presencia de interacciones π - π entre grupos perhalofenilo de cada dos unidades hexanucleares adyacentes (ver figura 1.2.9), con distancias entre los centroides de 3.414 Å en 1, 3.467 Å en 4 y 3.613 Å en 6.

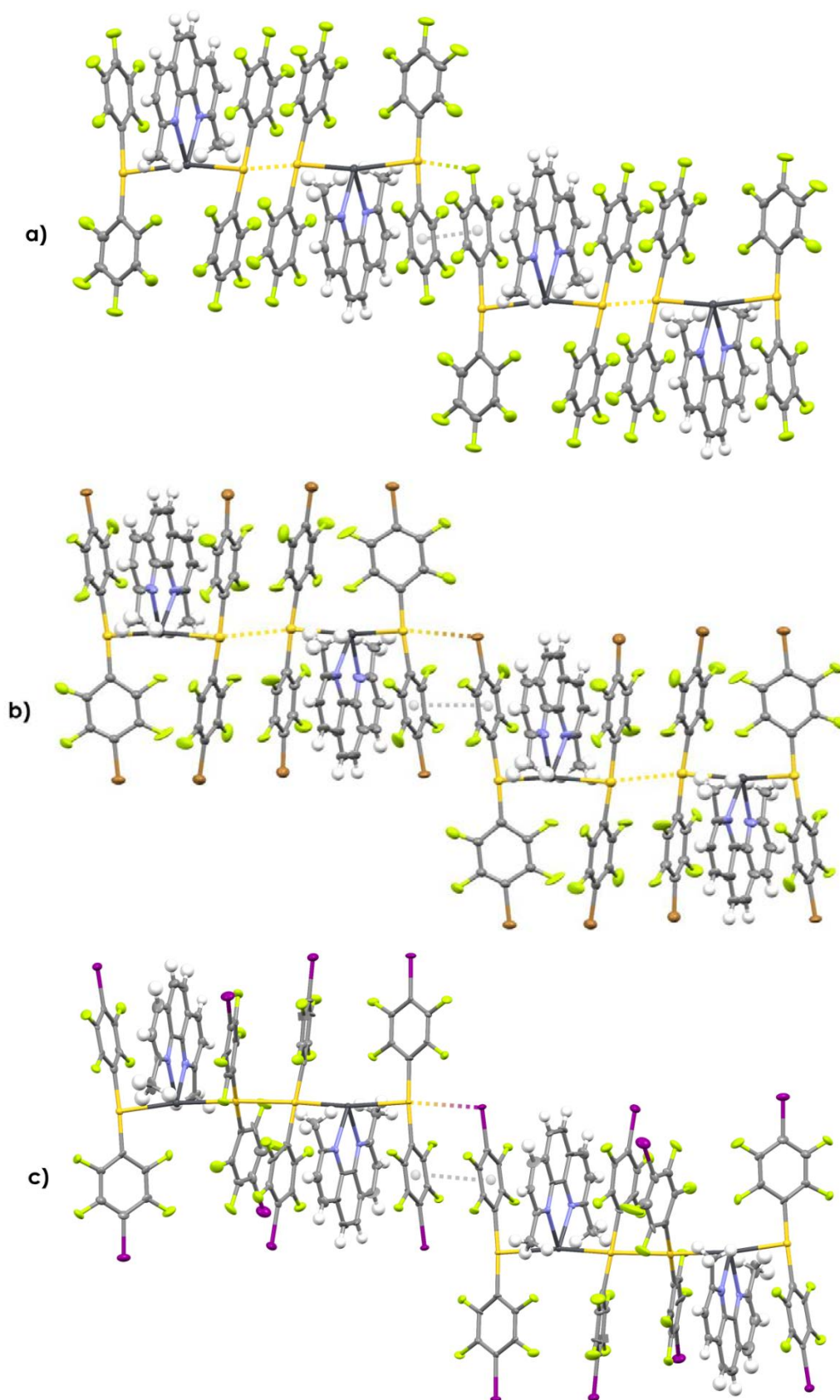


Figura 1.2.9. Crecimiento de las estructuras cristalinas de los compuestos 1, 4 y 6 a través de interacciones π - π e interacciones entre el centro de oro(I) terminal y el halógeno situado en posición *para*.

1.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 1-7.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de los complejos 1-7, así como del precursor de oro $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ y del ligando neocuproína, en disoluciones diluidas de éstos en dimetilsulfóxido.

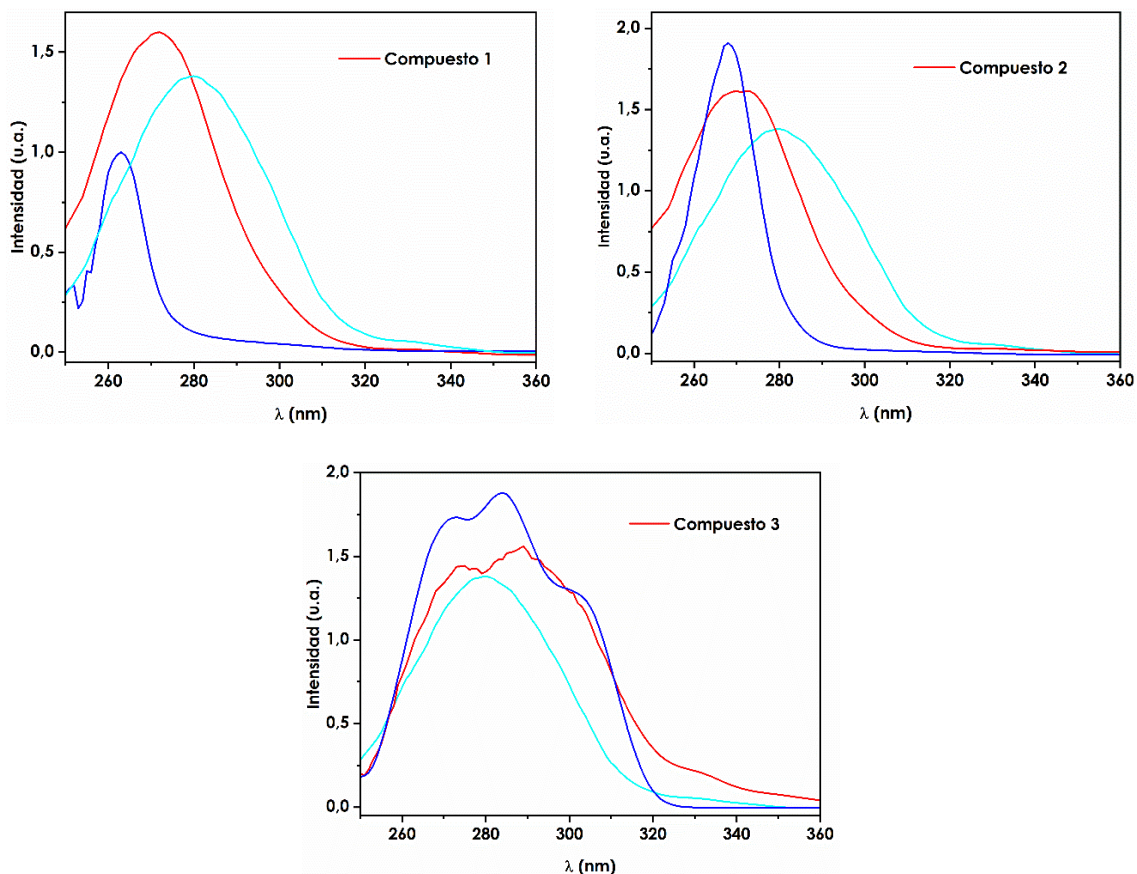


Figura 1.2.10. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 1-3 (rojo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando neocuproína (azul claro) en DMSO.

Como se puede observar en la figura 1.2.10, los compuestos 1 y 2 muestran una banda de absorción prácticamente idéntica que aparece a 270 nm, que se observa también en el espectro de absorción del precursor de oro(I), por lo que puede ser asignada a transiciones que involucran a orbitales π de los anillos perhalofenilo. A su vez, el compuesto 3 muestra también un patrón idéntico al encontrado en el precursor de oro(I). Por su parte, los espectros de absorción de los compuestos 4-7 muestra tres bandas, siendo las más intensas las de mayor energía, que aparecen a 270 y 290 nm, y que se observan también en el espectro de absorción del precursor de oro(I), por lo que puede ser

asignada a transiciones que involucran a orbitales π de los anillos perhalofenilo (ver figura 1.2.11). Además, la tercera absorción, que aparece a 335 nm, se corresponde con la banda encontrada en el espectro de absorción del ligando neocuproína, por lo que se pueden asociar a transiciones internas del ligando nitrógeno dador.

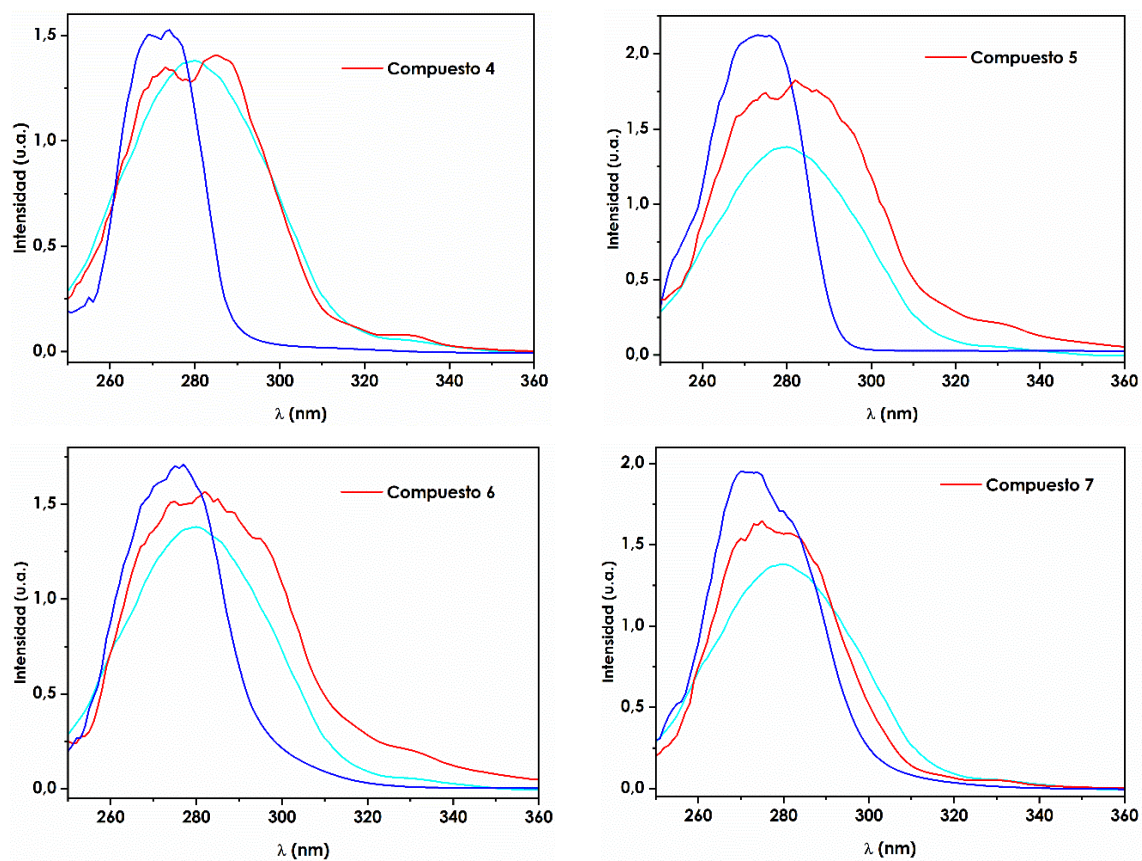


Figura 1.2.11. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 4-7, del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando neocuproína (azul claro) en DMSO.

Por otro lado, se llevaron a cabo las medidas de absorción en estado sólido de los siete compuestos, así como del precursor de oro $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ y del ligando neocuproína libre (ver figura 1.2.12).

En los espectros de los siete compuestos se observan tres bandas diferenciadas, coincidiendo la primera de ellas con el espectro del ligando terpiridina. Sin embargo, ninguna de las dos bandas que se observan a menor energía aparece en los espectros de absorción de los precursores de oro(I) y neocuproína, por lo que, tentativamente, se puede asociar el origen de estas nuevas absorciones con la presencia de interacciones metalofílicas.

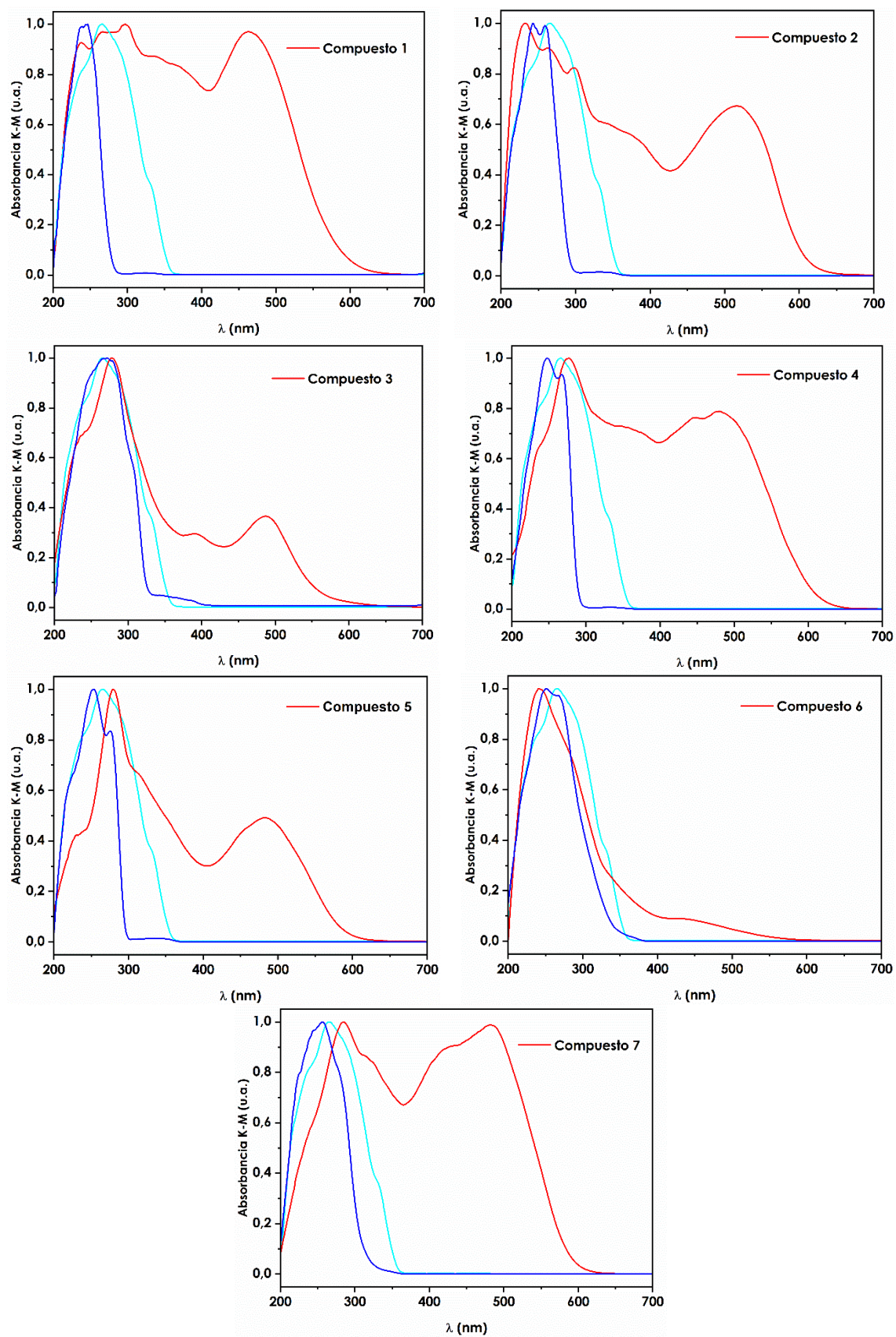


Figura 1.2.12. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos 1-7, del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando neocuproína (azul claro).

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K, ya que se comprobó que ninguno de ellos presenta luminiscencia en disolución, lo que está de acuerdo con la ruptura de las interacciones entre los metales al disolverlos, si éste es el origen de dichas emisiones.

Así, los compuestos 1 y 4 a temperatura ambiente presentan una luminiscencia de color amarilla, obteniéndose unos máximos de emisión a 520 y 580 nm, respectivamente, con máximos de excitación a 460 y 470 nm, respectivamente, mientras que, al bajar la temperatura a 77 K, la emisión del compuesto 1 se desplaza a 550 nm, manteniendo el máximo de excitación a 360 nm; mientras que la del compuesto 2 se mantiene inalterada al bajar la temperatura a 77 K, hecho posiblemente debido a la rigidez estructural de la molécula.^[34,35]

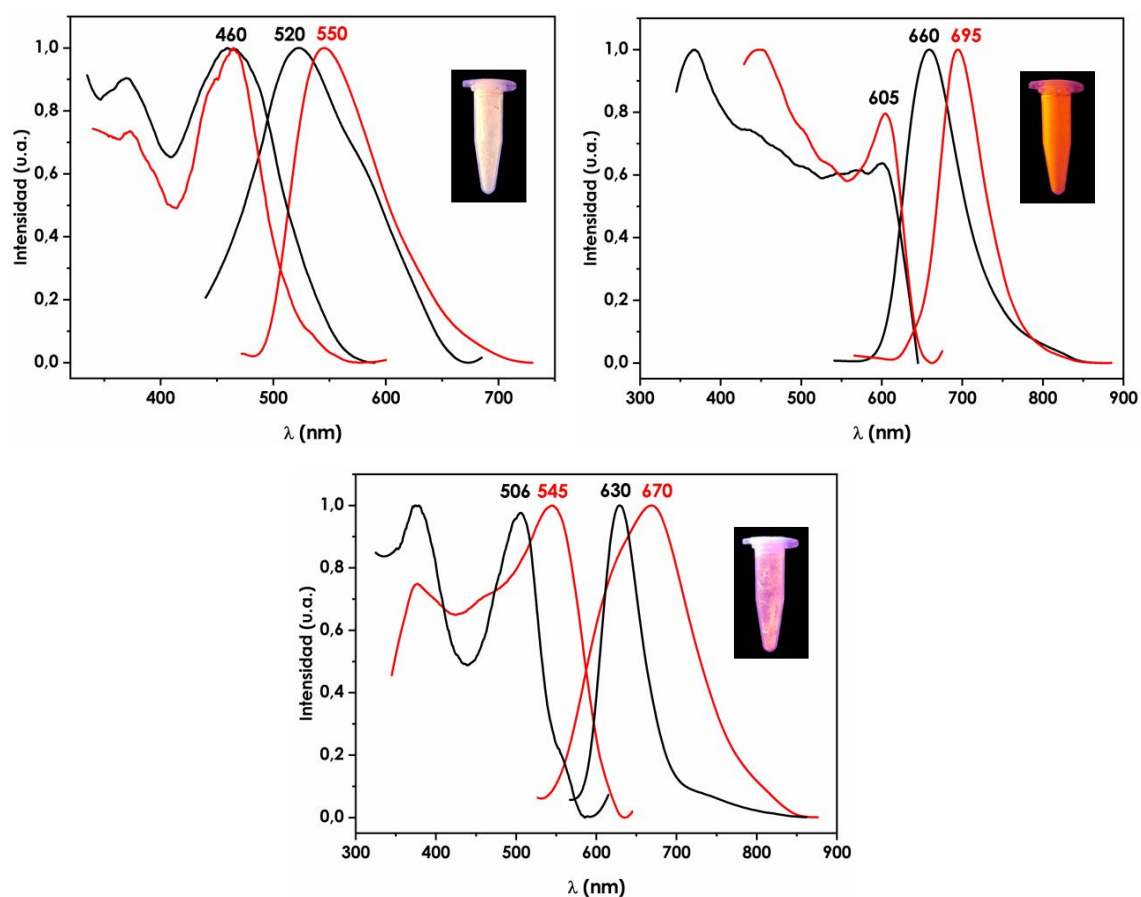


Figura 1.2.13. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 1 (arriba, izquierda), 2 (arriba, derecha) y 3 (abajo) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Por su parte, los compuestos 3, 5 y 7 muestran una luminiscencia a temperatura ambiente de color naranja con una única banda de emisión a 630, 620 y 625 nm, respectivamente, con máximos de excitación a 506, 550 y 570 nm, que se desplazan ligeramente hacia el rojo al descender la temperatura (670, 710 y 680 nm, respectivamente) con máximos de excitación a 545, 550 y 570 nm.

Por otro lado, en los espectros de emisión de los compuestos 2 y 6 a temperatura ambiente se observa una banda de emisión en el rojo a 660 y 690 nm, respectivamente (máximos de excitación a 550 y 605 nm, respectivamente), mientras que, al descender la temperatura, se desplazan ambas emisiones hacia valores menos energéticos hasta los 695 y 735 nm, respectivamente, manteniendo los máximos de excitación a 605 y 550 nm, respectivamente.

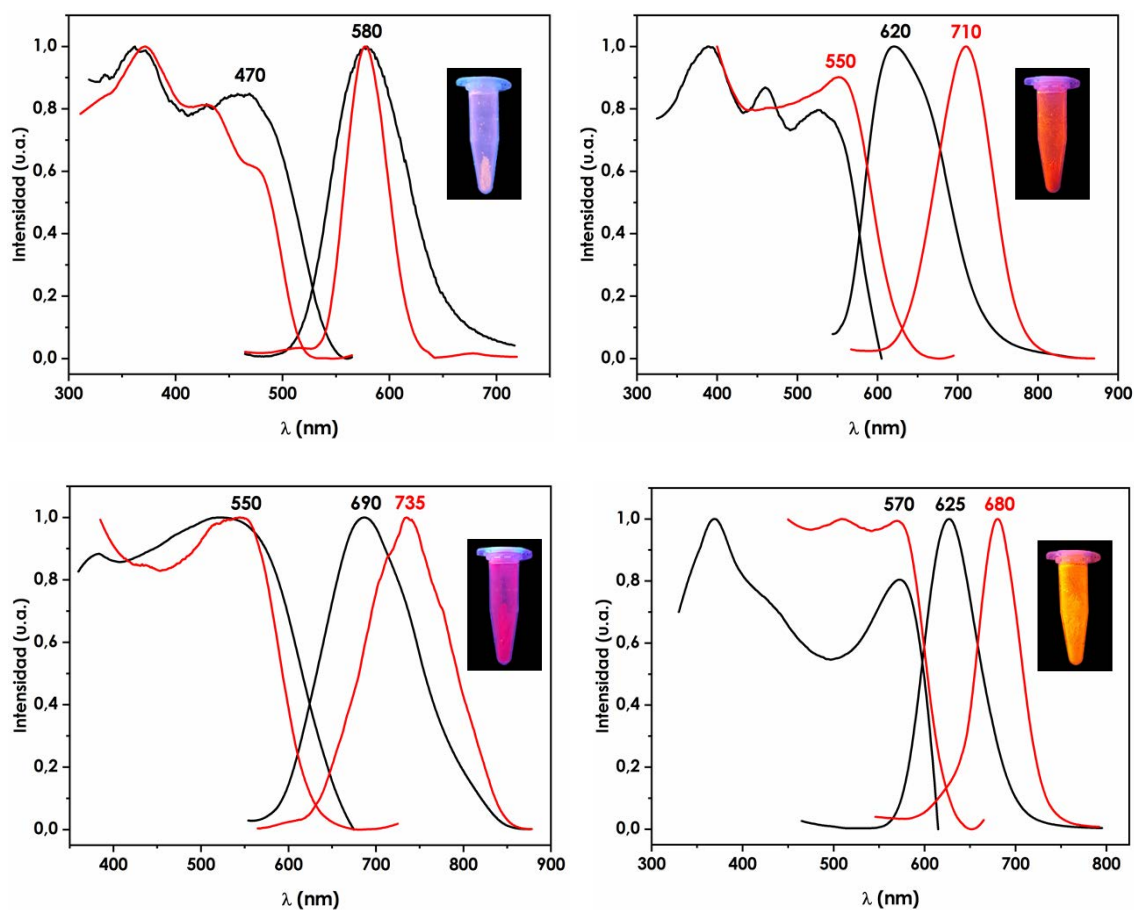


Figura 1.2.14. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 4 (arriba, izquierda), 5 (arriba, derecha), 6 (abajo, izquierda) y 7 (abajo, derecha) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Una explicación que justifica el cambio de energía de las emisiones al cambiar la temperatura involucra un proceso de transferencia de energía reversa.^[36,37] Este fenómeno se ha descrito por varios autores previamente y consiste básicamente en que la energía térmica a temperatura ambiente es, en ocasiones, suficiente para efectuar una transferencia de energía u otro proceso no radiativo como la conversión interna que produzca el paso de un estado electrónico a otro. No obstante, en tal caso el proceso más habitual sería el paso de un estado de menor a uno de mayor energía, con lo que la emisión aparecería a mayor energía al aumentar la temperatura.

Por último, se han medido los tiempos de vida de emisión de los siete compuestos en estado sólido a temperatura ambiente, así como el rendimiento cuántico de los mismos también a esa temperatura. En cuanto a los valores de los tiempos de vida, éstos se encuentran en el rango de los cientos de nanosegundos y, en un caso, superiores a un microsegundo. Estos valores por sí solos no nos permiten afirmar la naturaleza del proceso de emisión, debido a la presencia de metales pesados, en los que hay un gran acoplamiento spin-órbita. Para poder llevar a cabo una asignación coherente, se comparan los espectros de absorción y de excitación en estado sólido. Así, en el caso de los compuestos 1, 2, 4, 5 y 7 las bandas de excitación estarían contenidas en el espectro de absorción en la zona en la que estas bandas son intensas, lo que indica que son permitidas por la regla de selección de spin; por el contrario, en el caso de los compuestos 3 y 6, los espectros de excitación coinciden en ambos casos con la parte menos energética del espectro de absorción donde las bandas presentan una menor intensidad, lo que indica el posible carácter prohibido de las mismas. Por lo tanto, con estos datos, se puede sugerir que en el caso de los compuestos 2, 5 y 7 el proceso emisor podría consistir en transiciones permitidas por el spin y, por lo tanto, fluorescencia; mientras que en el caso de los compuestos 1, 3, 4 y 6, con valores de tiempos de vida cercanos o superiores a un microsegundo, los procesos emisivos podrían considerarse fosforescentes. Además, estos siete nuevos complejos de Au(I)-Pb(II) muestran rendimientos cuánticos dispares, que van desde un 3.0 % en el caso del compuesto 5 a un 91.2 % para el compuesto 4 (tabla 1.2.5).

Tabla 1.2.5. Propiedades fotofísicas de los compuestos 1-7 en estado sólido.

	Em (ex)/nm (RT)	Em (ex)/nm (77 K)	τ (μ s) (RT)	Φ (RT)
1	520 (460)	550 (460)	1.22	7.6
2	660 (605)	695 (605)	0.14	8.4
3	630 (506)	670 (545)	0.40	11.8
4	580 (470)	580 (470)	0.76	91.2
5	620 (550)	710 (550)	0.48	3.0
6	690 (550)	735 (550)	0.86	34.1
7	625 (570)	680 (570)	0.47	33.8

1.2.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 1, 4 y 6.

A continuación, se han realizado cálculos TD-DFT con el objetivo de explicar la relación existente entre las excitaciones electrónicas teóricas y las propiedades ópticas de los compuestos 1, 4 y 6.

Los modelos estructurales $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ (1a), $[\{\text{Au}(\text{p-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ (4a) y $[\{\text{Au}(\text{p-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ (6a), construidos a partir de las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X, consisten en un modelo hexanuclear formado por cuatro fragmentos aniónicos $[\text{Au}(\text{p-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ y dos fragmentos dicatiónicos $[\text{Pb}(\text{neocuproína})]^{+2}$, conectados entre sí a través de interacciones $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Au}(\text{I})$.

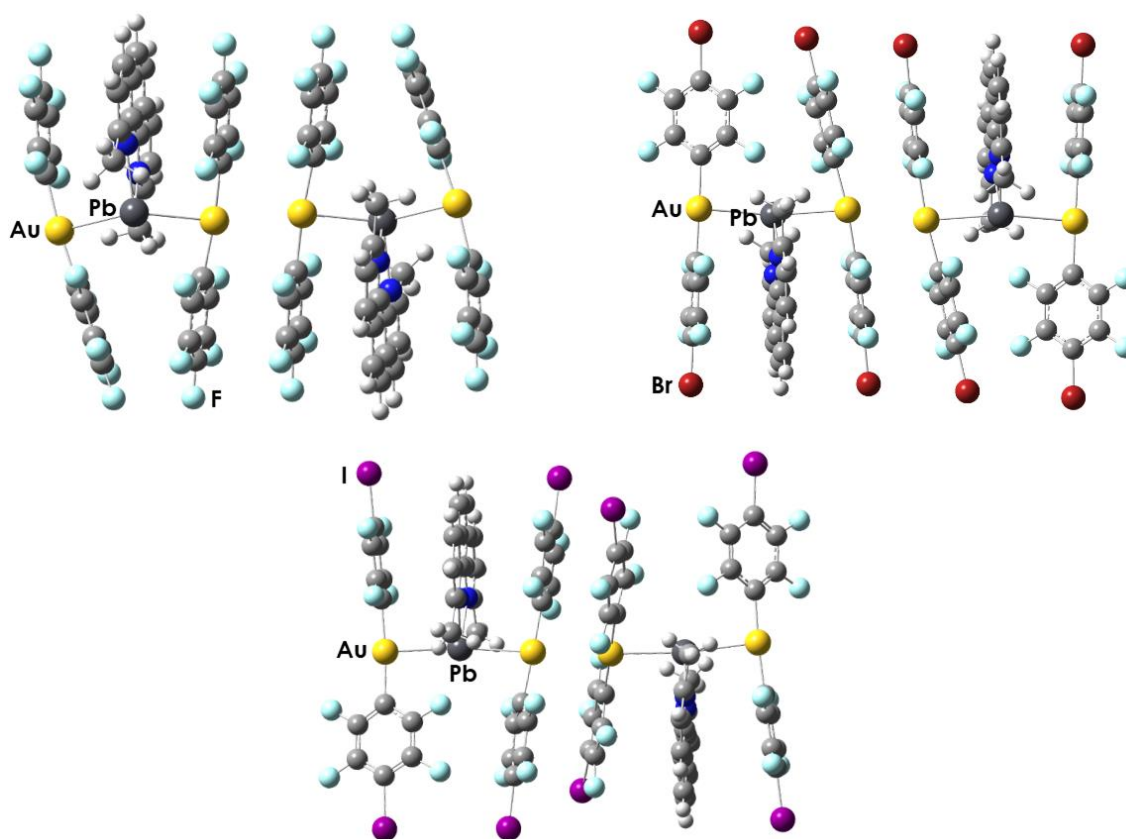


Figura 1.2.15. Sistemas modelos teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ 1a (arriba, izquierda), $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{BrF}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ 4a (arriba, derecha) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_4\text{I})_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ 6a (abajo).

El estudio de los orbitales frontera y de los orbitales involucrados en las transiciones más importantes, así como los cálculos de análisis de población, han permitido comprobar la contribución que tiene cada parte de la molécula a los orbitales involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotofísicas para los modelos 1a, 4a y 6a. A continuación, se describe el carácter de los orbitales moleculares que posteriormente aparecen involucrados en las excitaciones electrónicas.

Tabla 1.2.6. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 1a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ F ₅	Pb	Neocuproína
1a	LUMO+4	10	12	24	55
	LUMO	12	11	24	53
	HOMO	45	41	10	4
	HOMO-4	7	91	1	0
	HOMO-6	7	90	1	2

En el caso del modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ 1a, el orbital molecular ocupado de mayor energía, HOMO, se centra en los centros de oro(I) (45 %). Por el contrario, los orbitales HOMO-4 y HOMO-6 están localizados prácticamente en su totalidad en el ligando perhalofenilo (91 % y 90 %, respectivamente). Por otro lado, el orbital molecular vacío de menor energía, LUMO, está centrado en la parte catiónica de la molécula (77 %), con una mayor contribución del ligando neocuproína (53 %) que del centro de plomo (24 %). Esta misma tendencia se observa en el orbital LUMO+4, con un ligero aumento en la contribución del ligando nitrógeno dador (55 %). Además, puede observarse cómo el carácter del orbital HOMO pertenece al orbital $5d_{z^2}$ de los centros de oro(I), mientras que los orbitales LUMO y LUMO+4 consisten en un orbital híbrido $6s/6p$ del plomo(II).

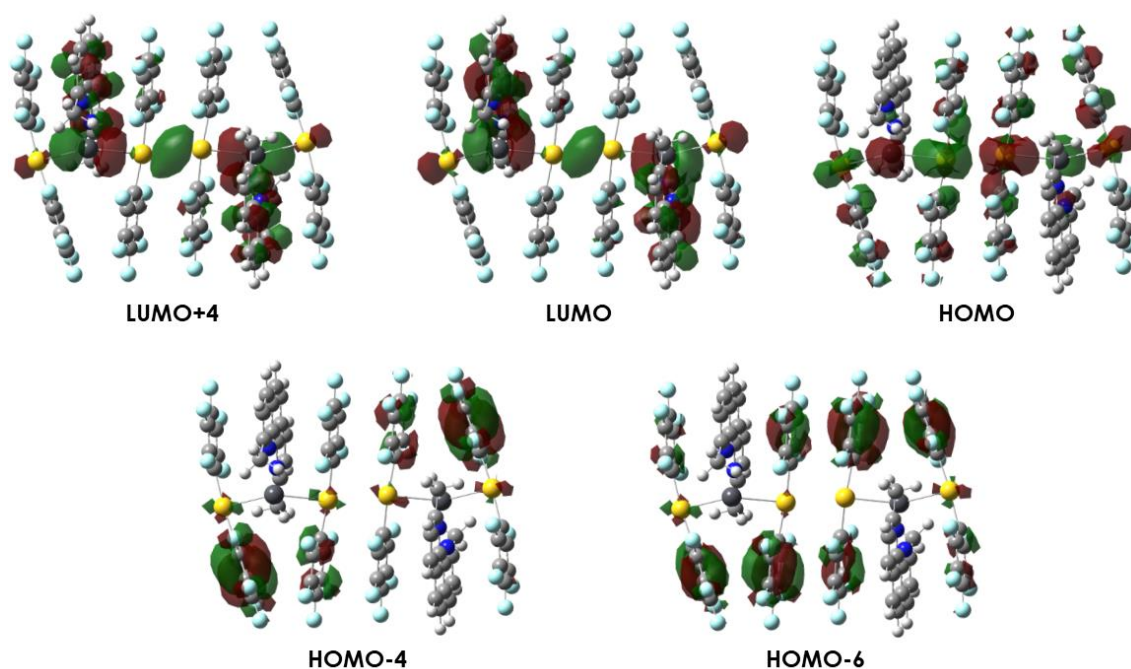


Figura 1.2.16. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 1a.

Tabla 1.2.7. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 4a.

Modelo	Orbital	Au	<i>p</i> -C ₆ BrF ₄	Pb	Neocuproína
4a	LUMO+4	12	18	22	48
	LUMO+1	4	4	6	86
	LUMO	12	14	22	53
	HOMO	48	41	9	2
	HOMO-2	3	96	0	1
	HOMO-12	26	65	5	4

Para el modelo $[\{\text{Au}(\textit{p}\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}_2]$ 4a, el orbital HOMO se encuentra centrado en el fragmento aniónico $[\text{Au}(\textit{p}\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ a partes iguales prácticamente entre los grupos perhalofenilo (41 %) y el átomo de oro (48 %). Sin embargo, el orbital HOMO-2 se localiza totalmente en los grupos perhalofenilo (96 %), mientras que el orbital HOMO-12 vuelve a deslocalizarse entre el grupo perhalofenilo y el centro de oro, esta vez con mucha menor contribución del metal (26 %). En el caso del orbital LUMO, éste se encuentra

localizado en el ligando neocuproína (53 %), con una pequeña contribución del centro de plomo (22 %). Para los orbitales LUMO+1 y LUMO+4, se sigue observando esta misma tendencia en la que la mayor contribución corresponde al ligando nitrógeno dador (83 % y 48 %, respectivamente).

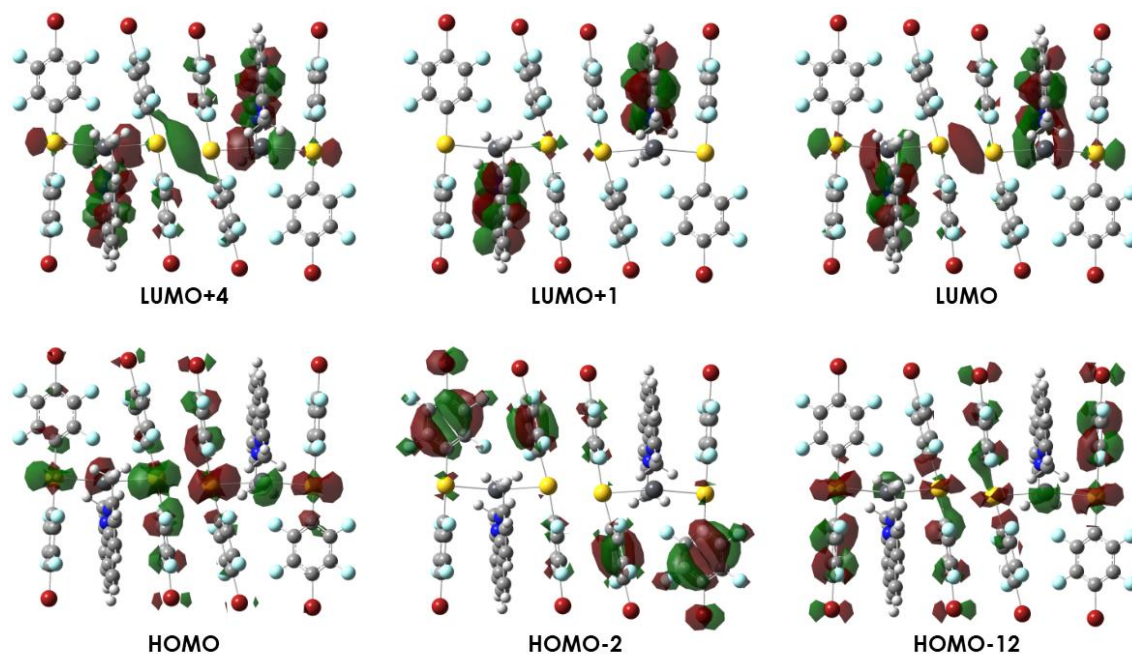


Figura 1.2.17. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 4a.

Tabla 1.2.8. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 6a.

Modelo	Orbital	Au	<i>p</i> -C ₆ F ₄ I	Pb	Neocuproína
6a	LUMO+1	7	9	14	70
	LUMO	9	10	19	62
	HOMO	13	85	1	1
	HOMO-2	7	92	0	1
	HOMO-3	6	93	0	0
	HOMO-5	20	75	3	1

Por último, el modelo $[\{Au(p\text{-}C_6F_4I)_2\}_4\{Pb(\text{neocuproína})\}_2]$ 6a muestra el orbital HOMO localizado en el grupo *p*-tetrafluoroyodofenilo (85 %). Este mismo

efecto se observa en los orbitales HOMO-2, HOMO-3 y HOMO-5, donde el grupo perhalofenilo sigue siendo el grupo más poblado (92, 93 y 75 %, respectivamente). Por otro lado, el orbital LUMO se centra en el ligando neocuproína (62 %), así como ocurre en el orbital LUMO+1 (70 %). A diferencia de los modelos anteriores 1a y 4a, en este caso el orbital LUMO no tiene ninguna contribución del fragmento aniónico de oro(I), lo que indica que la interacción aurofílica en este derivado no tiene un papel importante en su luminiscencia, por lo que en este caso el origen podría provenir de una transferencia entre los ligandos (LLCT).

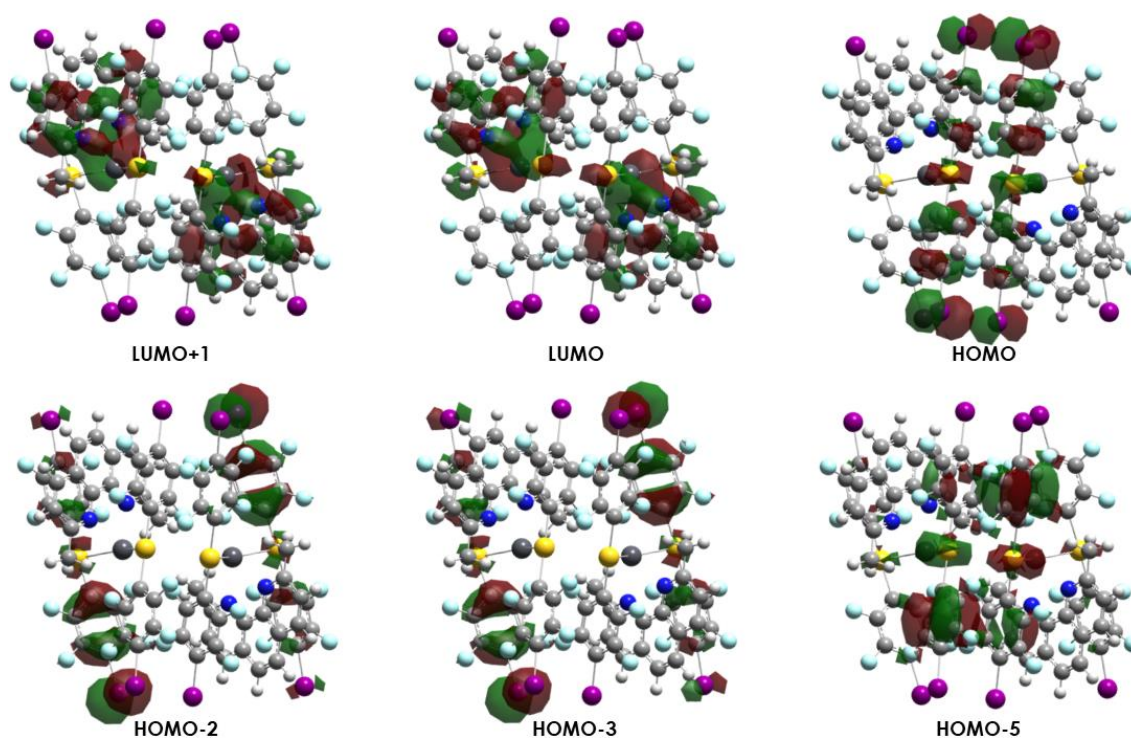


Figura 1.2.18. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 6a.

El siguiente paso en el estudio teórico es el cálculo de las primeras energías de excitación singlete-singlete y la primera energía de excitación singlete-triplete mediante cálculos TD-DFT, ya que algunos de los datos experimentales obtenidos se encuentran en el rango próximo a los microsegundos, sugiriendo un proceso fosforescente. Estos cálculos permiten la comparación entre los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido obtenidos experimentalmente y las excitaciones teóricas, así como confirmar el origen de la emisión de estos compuestos.

Tabla 1.2.9. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos 1a, 4a y 6a.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}} / \text{nm}$	f / s	Contribución
1a	$S_0 \rightarrow S_2$	464.23	0.3629	HOMO \rightarrow LUMO (97 %)
	$S_0 \rightarrow S_7$	415.79	0.0966	HOMO-6 \rightarrow LUMO (29 %) HOMO-4 \rightarrow LUMO (46 %)
	$S_0 \rightarrow S_{29}$	365.74	0.2947	HOMO \rightarrow LUMO+4 (70 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	514.67		HOMO \rightarrow LUMO (86 %)
4a	$S_0 \rightarrow S_1$	482.81	0.4576	HOMO \rightarrow LUMO (95 %)
	$S_0 \rightarrow S_3$	451.74	0.1001	HOMO-2 \rightarrow LUMO (73 %)
	$S_0 \rightarrow S_{34}$	367.13	0.2395	HOMO-12 \rightarrow LUMO+1 (35 %) HOMO \rightarrow LUMO+4 (49 %)
	$S_0 \rightarrow S_{35}$	363.38	0.2640	HOMO-12 \rightarrow LUMO+1 (32 %) HOMO \rightarrow LUMO+4 (49 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	538.15		HOMO \rightarrow LUMO (89 %)
6a	$S_0 \rightarrow S_4$	436.42	0.0931	HOMO-2 \rightarrow LUMO (61 %)
	$S_0 \rightarrow S_7$	417.95	0.0402	HOMO-5 \rightarrow LUMO (41 %) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (28 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	465.04		HOMO \rightarrow LUMO (60 %)

El modelo 1a muestra dos excitaciones intensas, a 464.2 y 365.7 nm. La excitación a 464.2 nm corresponde a la transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta a el carácter de los orbitales involucrados, permite asociar dicha excitación a una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando neocuproína, sin olvidar las contribuciones de los grupos perhalofenilo en los orbitales HOMO y de los centros de plomo en los orbitales LUMO. Por otro lado, la excitación calculada a 365.7 nm corresponde mayoritariamente a una transición HOMO \rightarrow LUMO+4, pudiendo asignarse dicha transición nuevamente a una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando neocuproína (MLCT). En este caso, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, la cual aparece a 514.7 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete de mayor intensidad.

El modelo 4a muestra tres excitaciones intensas, a 482.8, 367.1 y 363.4 nm. La excitación a 482.8 nm corresponde a la transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta a el carácter de los orbitales involucrados, permite asociar dicha excitación a una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando neocuproína, con una menor contribución de una transferencia de carga desde los ligandos perhalofenilo a los centros de plomo. Por otro lado, las excitaciones calculadas a 367.1 y 363.4 nm corresponden a una mezcla de las transiciones HOMO-12 \rightarrow LUMO+1 y HOMO \rightarrow LUMO+4, pudiendo asignarse dichas transiciones a una transferencia de carga entre los ligandos perhalofenilo y neocuproína en el caso de la primera transición (LLCT), y a una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando neutro nitrógeno dador (MLCT). Nuevamente, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, que aparece a 538.2 nm y consiste nuevamente en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos energética.

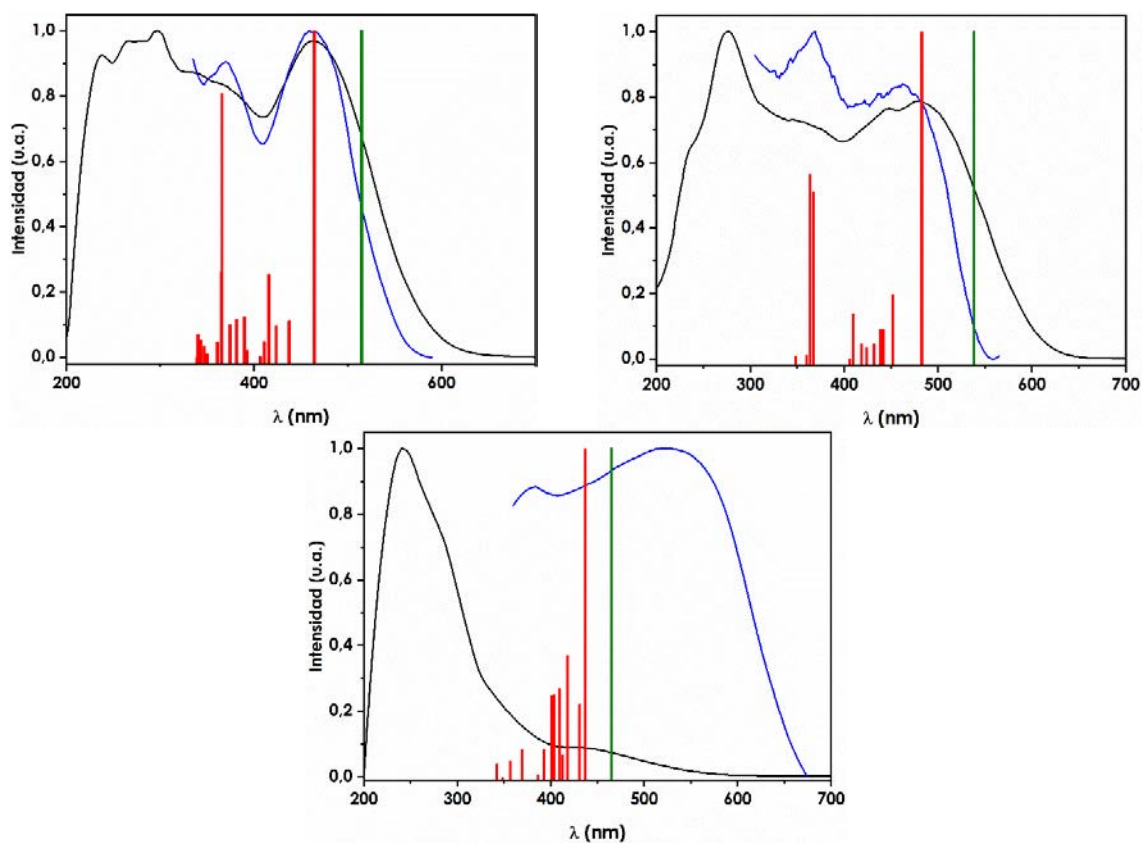


Figura 1.2.19. Comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido (negro), el espectro de excitación experimental (azul), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) calculadas a partir del modelo 1a (arriba, izquierda), 4a (arriba, derecha) y 6a (abajo).

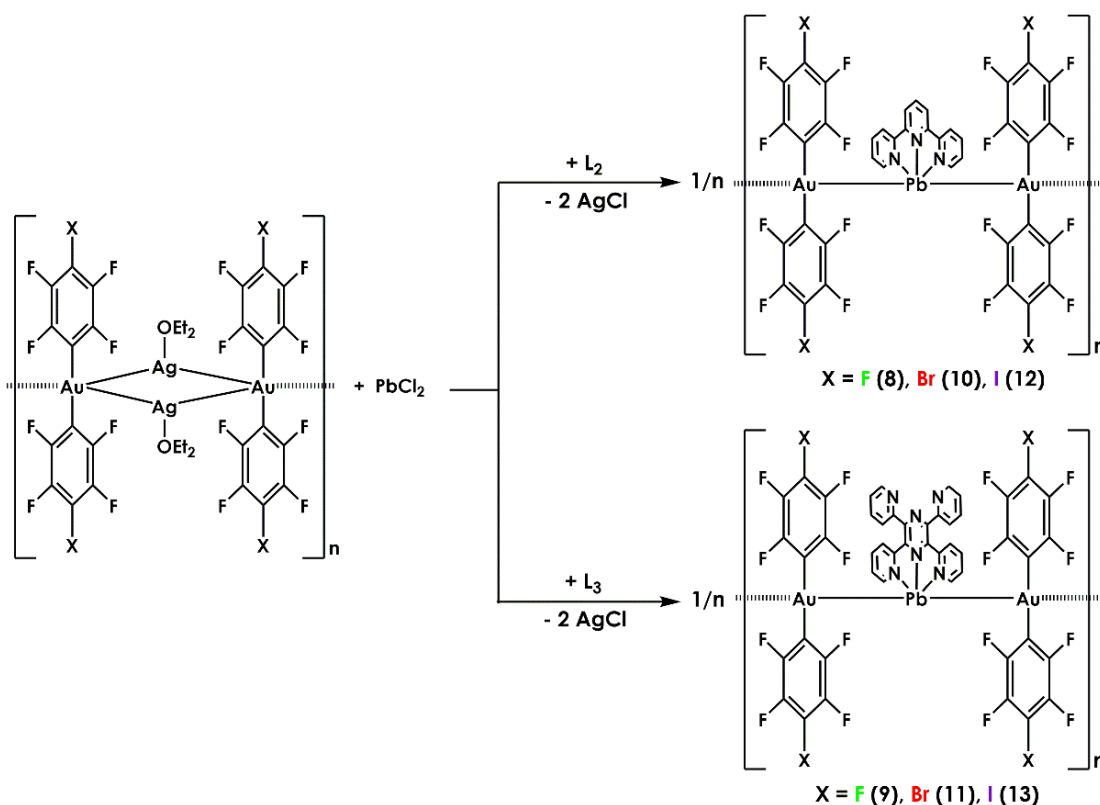
Por último, el modelo 6a muestra una excitación mucho más intensa que el resto, que aparece a 436.4 nm. Esta excitación corresponde a la transición HOMO-2 → LUMO lo que, teniendo en cuenta a el carácter de los orbitales involucrados, permite asociar dicha excitación a una transferencia de carga desde los anillos perhalofenilo coordinados a los centros de oro(I) al ligando neocuproína (LLCT). Por otro lado, la segunda excitación más intensa, calculada a 418.0 nm corresponde a una mezcla de transiciones HOMO-5 → LUMO y HOMO-3 → LUMO+1, pudiendo asignarse ambas transiciones a una transferencia desde los grupos perhalofenilo al ligando neocuproína. Como en los dos casos anteriores, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente de la emisión, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, la cual aparece a 465.0 nm y consiste en una transición HOMO → LUMO, pudiendo asignarse ésta a una transferencia de carga desde los grupos perhalofenilo al ligando neutro (LLCT).

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos podemos deducir que, al introducir un nuevo halógeno en el grupo perhalofenilo, provocamos que los fragmentos aniónicos [AuR₂] adyacentes roten por el aumento del volumen del halógeno, provocando a su vez un acortamiento en las distancias entre estos dos centros de oro(I). Además, en el caso en el que el halógeno es yodo, se observa que la luminiscencia no tiene su origen en la interacción aurofílica ni en una transferencia de carga MLCT principalmente, como sí que se observa en los modelos 1a y 4a, con flúor y bromo, respectivamente, sino en una transferencia de carga desde los grupos perhalofenilo al ligando neutro neocuproína, LLCT.

1.3. DERIVADOS CON LIGANDOS DE TIPO TERPIRIDINA

1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 8-13.

En los compuestos 1-7 se ha mantenido constante el ligando neutro bidentado neocuproína (L_1) unido a plomo variando los grupos arilo unidos a oro(I). En este apartado pretendemos analizar el efecto que puede tener la variación del ligando nitrógeno dador enlazado a plomo(II) en la estructura y propiedades de los complejos heterometálicos de oro y plomo. Para ello, elegimos los ligandos terpiridina (L_2) y tetra-2-piridinilpirazina (tpp, L_3), que poseen 3 y 6 átomos de nitrógeno, respectivamente. Como sustratos de partida de oro y plata se eligieron los derivados $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt)_2]_n$ y $[Au_2Ag_2(p-C_6F_4X)_4]_n$ ($X = Br, I$). Así, la reacción del precursor heterometálico con $PbCl_2$ en metanol en proporciones molares 1:1, filtración del $AgCl$ formado y posterior adición de la cantidad equimolecular del ligando nitrógeno dador condujo a los nuevos complejos de estequiometría $[{Au}(p-C_6F_4X)_2]_2(PbL)$ ($X = F, L = L_2$ (8), L_3 (9); $X = Br, L = L_2$ (10), L_3 (11); $X = I, L = L_2$ (12), L_3 (13)), tal como se muestra en el esquema 1.1. Los compuestos 8-13 se aíslan como sólidos de color rojo con rendimientos entre el 77 y el 85 % (ver parte experimental).



Esquema 1.1. Síntesis de los compuestos 8-13.

Los complejos 8-13 son solubles en metanol y acetona e insolubles en éter dietílico y *n*-hexano. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta, es decir, con la formación de especies que contienen dos grupos bis(aril)aurato(I) por cada centro de plomo, al que se coordina un único ligando neutro terpiridina (L_2) a través de sus tres centros de nitrógeno o tetra-2-piridinilpirazina (L_3) a través de sus seis átomos dadores.

Así, sus espectros de infrarrojo confirman la presencia de grupos pentafluorofenilo (8, 9), *p*-bromotetrafluorofenilo (10, 11) o *p*-tetrafluoroyodofenilo (12, 13) unidos a oro(I), dada la presencia de las bandas características de unidades $[Au(C_6F_5)_2]^-$ en torno a 770 y 950 cm^{-1} o $[Au(p-C_6F_4X)_2]^-$ en torno a 770, 1080 y 1620 cm^{-1} . Además, la coordinación de los ligandos nitrógeno dadores al átomo de plomo se pone de manifiesto al observarse una vibración media a 380–400 cm^{-1} , propia de enlaces metal–nitrógeno. Ambos ligandos nitrógeno dadores presentan vibraciones correspondientes al enlace doble C=N en el rango entre 1579 y 1591 cm^{-1} (ver tabla 1.3.1).

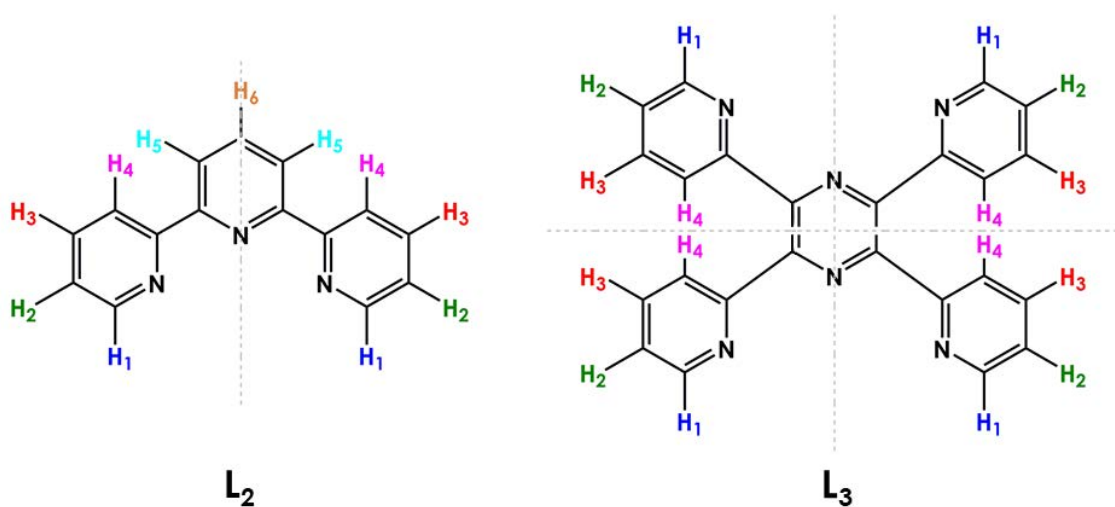


Figura 1.3.1. Asignación de los protones presentes en el ligando terpiridina (L_2) y tetra-2-piridinilpirazina (L_3).

Tabla 1.3.1. Datos espectroscópicos de los compuestos 8-13.

	IR			
	R	Pb-N	C=N	C=C
8	950	370	1579	1475
	770			
9	958	370	1587	1466
	773			
10	1614	397	1581	1464
	1084			
	764			
	1610			
11	1076	405	1587	1471
	765			
12	1637	395	1591	1468
	1078			
	768			
	1616			
13	1080	372	1587	1471
	779			

Por su parte, los espectros de RMN de ^1H en DMSO de los derivados con terpiridina (L_2) 8, 10 y 12 muestran seis resonancias entre 7.50 y 8.75 ppm debidas a los seis tipos de átomos de hidrógeno no equivalentes que presenta este ligando (ver tabla 1.3.2). Los cuatro multipletes a aproximadamente 7.5, 8.0, 8.6 y 8.7 ppm se asocian a los hidrógenos de los anillos terminales $\text{H}_1\text{-H}_4$, correspondiendo cada uno de ellos a dos átomos de hidrógeno equivalentes, mientras que los hidrógenos H_5 y H_6 del anillo central resuenan como doblete y triplete, respectivamente, a aproximadamente 8.5 y 8.1 ppm con una integración relativa 2:1.

Al igual que en el caso de los compuestos 1-7, si se comparan los desplazamientos entre los RMN de ^1H de los compuestos 8, 10 y 12 con el espectro de RMN de ^1H del ligando terpiridina libre, se observa que, en el caso

del ligando libre, todas las señales se desplazan ligeramente a campo más bajo, lo cual puede indicar nuevamente que en disolución el ligando neutro se mantiene coordinado al centro de plomo.

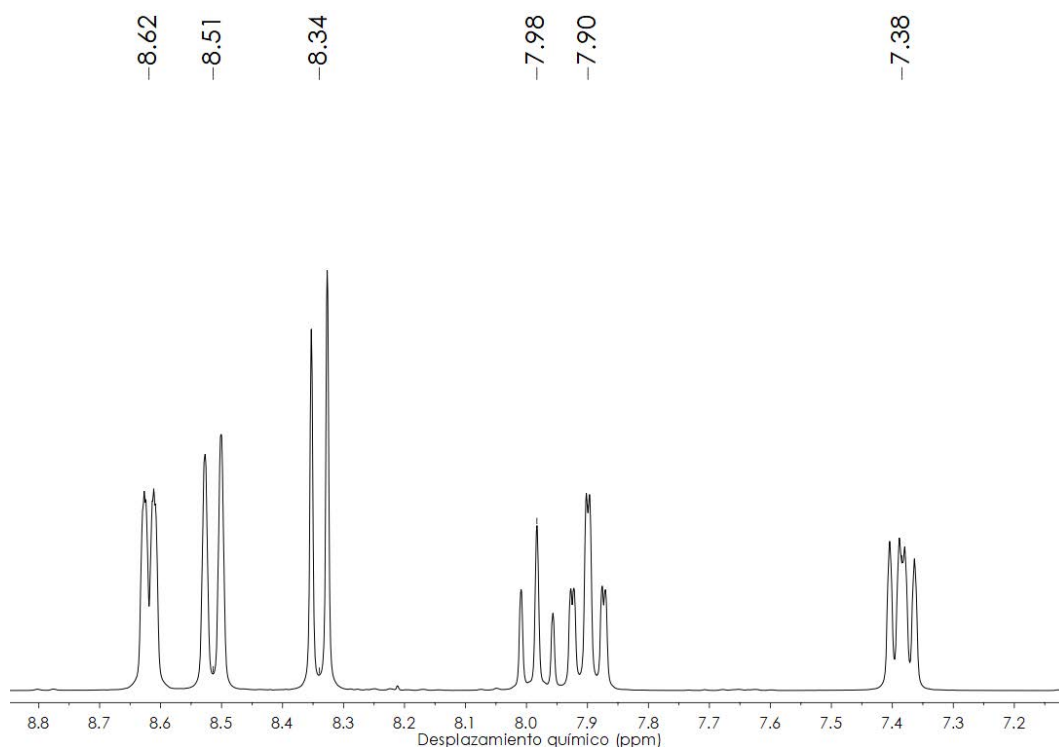


Figura 1.3.2. Espectro de RMN de ^1H del ligando libre terpiridina (L_2).

En el caso de los compuestos que contienen el ligando tetra-2-piridinilpirazina (L_3) 9, 11 y 13, sus espectros de RMN de ^1H registrados en DMSO muestran únicamente cuatro resonancias que aparecen como multipletes, cada uno debido a cuatro átomos de hidrógenos equivalentes (uno de cada anillo terminal), a 7.37 (H_2), 7.94 (H_3), 8.04 (H_4) y 8.33 (H_1) ppm. Si se comparan de nuevo los desplazamientos entre los espectros de RMN de ^1H de los compuestos 9, 11 y 13 con el espectro de RMN de ^1H del ligando L_3 libre, se vuelve a observar el desplazamiento hacia campo más bajo de las señales del ligando libre, por lo que los tres ligandos nitrógeno dadores actúan de la misma forma en disolución, manteniéndose coordinados al centro de plomo.

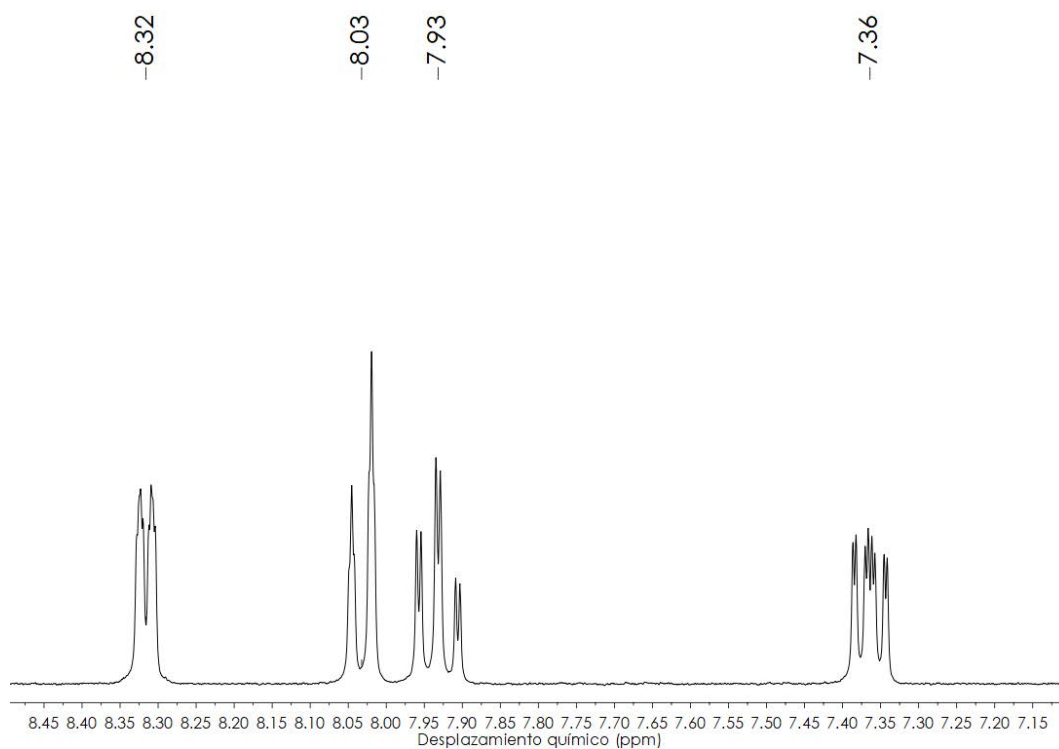


Figura 1.3.3. Espectro de RMN de ^1H del ligando libre tetra-2-piridinilpirazina (L_3).

En cuanto a sus espectros de RMN de ^{19}F , los compuestos 8 y 9 muestran el patrón típico de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I), consistente en dos multipletes centrados en -114.6 y -162.8 ppm y un triplete a -161.5 ppm, correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*, respectivamente (ver tablas 1.3.2 y 1.3.3). Por su parte, los compuestos 10-13 muestran dos multipletes, cada uno de ellos correspondiente a cuatro átomos de flúor equivalentes, dada la localización en *para* del átomo de bromo (10 y 11) o yodo (12 y 13). Al igual que en el caso de los derivados con neocuproína 4 y 6, que también contienen los ligandos *p*- C_6BrF_4 o *p*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}$, respectivamente, la sustitución de bromo por yodo, menos electronegativo y más voluminoso, produce el desplazamiento de la resonancia de los átomos de flúor en posición *meta* a campo más bajo, pasando de resonar a -136.0 ppm o a -124.2 ppm, respectivamente (ver tabla 1.3.2). Este efecto no se aprecia apenas en la resonancia de los flúor en posición *orto*, que aparecen a -113.3 ppm en los bromoderivados 4, 10 y 11 y a -113.5 en los compuestos con yodo 6, 12 y 13. El hecho de que los desplazamientos químicos no se modifiquen al cambiar el ligando nitrógeno dador y sean también idénticos a los descritos para los precursores de oro y plata correspondientes, parece indicar que en disolución

los compuestos se encuentran en forma de iones $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ y $[\text{PbL}]^{+2}$, es decir, las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ parecen no mantenerse en disolución.

Por último, al igual que en los compuestos 1-7, los espectros de masas MALDI-TOF(-) de los cuatro derivados muestran como único pico el correspondiente al ion $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ a una relación masa/carga de 531 ($\text{X} = \text{F}$), 653 ($\text{X} = \text{Br}$) o 747 ($\text{X} = \text{I}$). También de modo semejante a lo descrito para los compuestos con neocuproína 1-7, los espectros de masas MALDI-TOF(+) de los nuevos derivados 8-13 muestran principalmente dos picos, el primero correspondiente al ion dipositivo $[\text{PbL}]^{+2}$ a $m/z = 440$ ($\text{L} = \text{L}_2$) o 596 ($\text{L} = \text{L}_3$), y el segundo asociado al fragmento $[(\text{AuR}_2)(\text{PbL})]^+$ a $m/z = 972$ (8), 1127 (9), 1093 (10), 1249 (11), 1188 (12) o 1343 (13), siendo éste último el pico base en todos los casos.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el ligando tetra-2-piridinilpirazina (L_3) presenta aún tres átomos de nitrógeno libres y, por tanto, susceptibles de coordinarse a un nuevo centro metálico, llevamos a cabo las reacciones con este ligando L_3 en proporciones molares $\text{Pb}:\text{L}_3$ 2:1. Sin embargo, estas reacciones condujeron nuevamente a la obtención de los compuestos 9, 11 y 13 con el ligando hexadentado coordinado a un único átomo de plomo.

Tabla 1.3.2. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 8, 10 y 12.

^1H RMN							^{19}F RMN		
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	F _o	F _p	F _m
8	7.52 (ddd, 2H)	8.03 (td, 2H)							
	$[\text{}^3\text{J}(\text{H}^2\text{-H}^3)] =$	$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_2)] \sim$							
	8.75 (m, 2H)	7.61, $\text{}^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4) =$	7.61, $\text{}^3\text{J}(\text{H}^2\text{-H}^1) =$	8.65 (m, 2H)	8.47 (d, 2H)	8.13 (t, 1H)	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F)	-162.8 (m, 4F)
	4.78, $\text{}^4\text{J}(\text{H}^2\text{-H}^4) =$		4J(H ₃ -H ₁) =		$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$	$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$		$[\text{}^3\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) =$	
	$= 1.10]$		1.88]		7.80]	$= 7.80]$		21.1]	
10	8.73 (m, 2H)	7.51 (m, 2H)	8.02 (m, 2H)	8.62 (m, 2H)	8.45 (d, 2H)	8.11 (t, 1H)	-113.3 (m, 4F)	-	-136.0 (m, 4F)
					$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$	$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$			
					7.88]	$= 7.88]$			
12	8.73 (m, 2H)	7.50 (m, 2H)	8.02 (m, 2H)	8.63 (m, 2H)	8.45 (d, 2H)	8.11 (t, 1H)	-113.5 (m, 4F)	-	-124.2 (m, 4F)
					$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$	$[\text{}^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$			
					7.85]	$= 7.85]$			

Tabla 1.3.3. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 9, 11 y 13.

^1H RMN					^{19}F RMN		
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	F _o	F _p	F _m
9	8.33 (m, 2H)	7.38 (m, 2H)	7.94 (m, 2H)	8.04 (m, 2H)	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F) [$^3\text{J}(\text{F}_\text{o}-\text{F}_\text{m}) = 21.6$]	-162.8 (m, 4F)
11	8.33 (m, 2H)	7.38 (m, 2H)	7.95 (m, 2H)	8.05 (m, 2H)	-113.3 (m, 4F)		-136.0 (m, 4F)
13	8.32 (m, 2H)	7.36 (m, 2H)	7.94 (m, 2H)	8.03 (m, 2H)	-113.5 (m, 4F)		-124.2 (m, 4F)

Tabla 1.3.4. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 8-13.

	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
8	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PbL}_2]^+$	530 (100 %)	157
	440 (50 %) $[\text{PbL}_2]^{+2}$	$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	
9	1127 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PbL}_3]^+$	530 (100 %)	113
	596 (40 %) $[\text{PbL}_3]^{+2}$	$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	
10	1093 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\text{PbL}_2]^+$	653 (100 %)	121
	440 (50 %) $[\text{PbL}_2]^{+2}$	$[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$	
11	1249 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\text{PbL}_3]^+$	653 (100 %)	117
	596 (55 %) $[\text{PbL}_3]^{+2}$	$[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$	
12	1188 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\text{PbL}_2]^+$	747 (100 %)	130
	440 (45 %) $[\text{PbL}_2]^{+2}$	$[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2]^-$	
13	1343 (100 %) $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2\text{PbL}_3]^+$	747 (100 %)	110
	596 (50 %) $[\text{PbL}_3]^{+2}$	$[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4)_2]^-$	

En el siguiente apartado se comentarán en detalle las estructuras cristalinas obtenidas de los compuestos 9, 10, 12 y 13 mediante difracción de rayos X de monocristal. Cabe destacar que también se ha obtenido la estructura cristalina del compuesto hexanuclear 8, pero la discusión de la misma, así como de las propiedades ópticas y estudio teórico, se comentará en detalle en el siguiente capítulo, ya que el capítulo 2 se centra principalmente en el derivado heterometálico 8.

1.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 9, 10, 12 y 13.

Las estructuras cristalinas de los compuestos 9, 10, 12 y 13 se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristales obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución de los complejos en tolueno (9 y 12), éter dietílico (10) y diclorometano (13). Estos cuatro compuestos cristalizan en los grupos espaciales $P2_1/n$ (9), $P2/n$ (10), $P2_1/c$ (12), $C2/c$ (13), del sistema monoclinico.

Al igual que en el caso de los derivados con neocuproína 1, 4 y 6, estas cuatro estructuras cristalinas están constituidas por unidades trinucleares AuPbAu en las que dos fragmentos aniónicos $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}$ (8, 9), Br (11), I (12, 13)) se encuentran conectadas con un catión dispositivo central $[\text{PbL}]^{+2}$ ($\text{L} = \text{L}_2$ (8, 10, 12), L_3 (9, 11, 13)) mediante interacciones $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ no soportadas. Como puede observarse en las figuras 1.3.4 y 1.3.5, las cuatro estructuras presentan esta misma disposición de metales y ligandos, si bien difieren en el número de átomos que constituyen la unidad asimétrica, que en el caso de los compuesto 9 y 10 contienen una unidad trinuclear AuPbAu completa, en 12 está formada por un fragmento hexanuclear que contiene dos átomos de plomo y cuatro de oro, y en el caso del complejo 13 contiene únicamente media unidad trinuclear, generándose la otra mitad por simetría a través del centro de inversión en el que se encuentra situado el átomo de plomo.

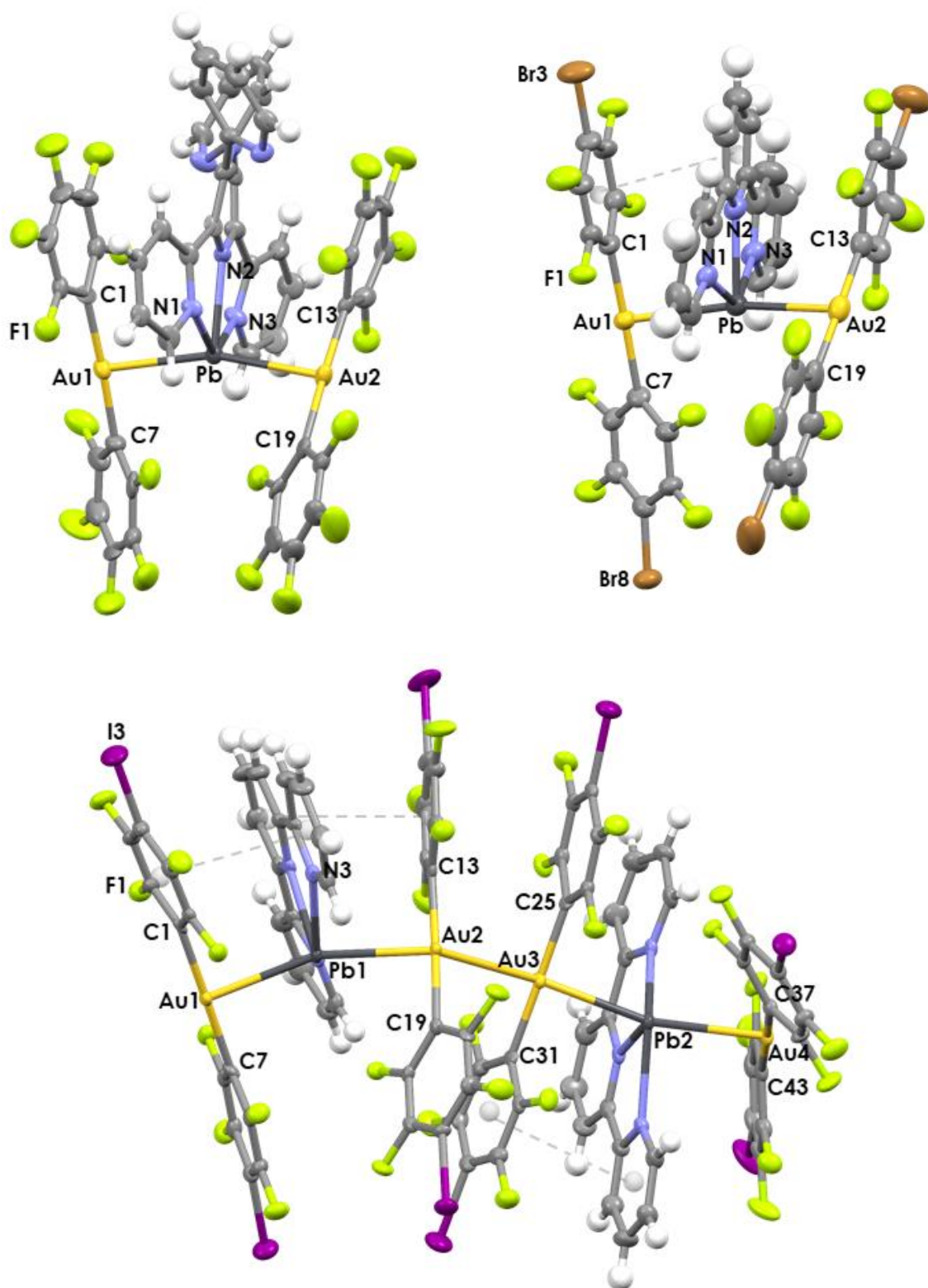


Figura 1.3.4. Unidad asimétrica de las estructuras cristalinas de los compuestos 9 (arriba, izquierda), 10 (arriba, derecha) y 12 (abajo).

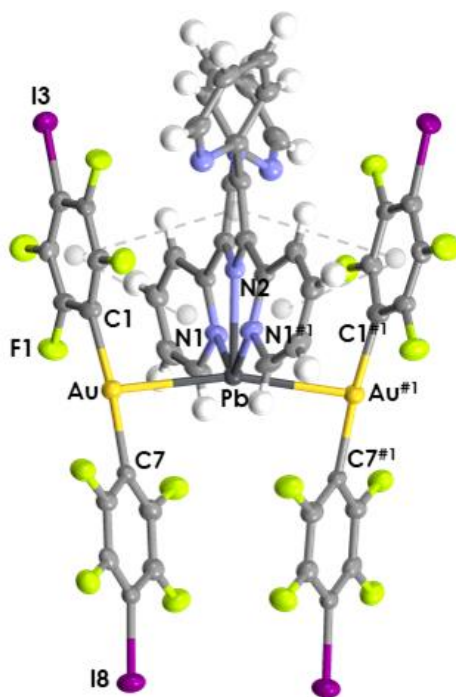


Figura 1.3.5. Unidad trinuclear de la estructura cristalina del compuesto 13.

Las distancias Au-Pb en los compuestos 9 y 10, de 2.9067(7) y 2.9378(6) Å para el compuesto 9, y de 2.9007(8) y 2.8413(8) Å para el compuesto 10, son muy similares a las descritas para los complejos 1 y 4, que contienen los mismos grupos arilo, respectivamente, y más largas a las encontradas en los yododerivados 12 y 13, de entre 2.8756(4) y 2.8738(5) Å en el primero y de 2.8946(3) Å en el segundo, lo que estaría de acuerdo con una mayor capacidad dadora del fragmento aniónico bis(aril)aurato(I) al disminuir la electronegatividad del halógeno en posición *para* en los arilos a pesar del aumento del volumen del mismo; es decir, tendrían mayor peso los efectos electrónicos que los estéricos, fortaleciéndose la interacción Au...Pb al introducir un halógeno con menor capacidad de retirar densidad electrónica. Al igual que en las estructuras cristalinas de los complejos 1, 4 y 6, todas las distancias Au-Pb en estos cuatro compuestos son más cortas que las descritas para otros complejos con interacción Au...Pb no soportadas de tipo [(AuR₂){Pb(HBpz₃)}] (HBpz₃ = tris(pirazolil)borato; R = perhalofenilo) (3.0494(4)–3.6237(6) Å)^[28] o [(AuR₂)(Pb(L)₂)] (L = 2,2'-bipy, 1,10-phen, R = perhalofenilo) (3.1358(3)–3.2244(2) Å),^[28] asemejándose más a las distancias Au-Pb observadas en otros complejos heterometálicos con ligandos puente que favorecen la interacción intermetálica, como en el caso del compuesto [Au₂Pb(2-Spy)₄] (2.8504(11)–2.8962(11) Å).^[28]

Tabla 1.3.5. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos 9, 10, 12 y 13.

	Compuesto 9	Compuesto 10	Compuesto 12	Compuesto 13
Au-Pb	2.9067(6), 2.9378(6)	2.9007(8), 2.9413(8)	2.8576(4), 2.8576(4), 2.8735(5), 2.8738(5)	2.8946(3)
Au-Au	3.1358(6)	2.9654(11), 3.1400(12)	2.9383(4), 2.9396(4)	-
Au-C	2.020(12)- 2.066(12)	2.038(17) - 2.060(13)	2.049(7)- 2.062(8)	2.051(6), 2.055(6)
Pb-N	2.481(10)- 2.530(9)	2.444(13)- 2.540(14)	2.461(6)- 2.521(6)	2.469(5), 2.508(7)
C-Au-C	177.3(5), 177.7(5)	175.6(7), 177.9(6)	175.0(3), 175.1(3), 179.0(3), 179.3(3)	172.4(2)
N-Pb-N	64.5(3)- 129.3(3)	65.7(5)- 131.8(4)	65.5(2)- 130.1(2)	65.24(12), 130.5(2)
Au-Pb-Au	162.22(2)	159.82(3)	160.938(13), 160.969(13)	165.156(17)
Pb-Au-Au	146.83(2), 162.54(2)	158.45(2), 166.34(4)	142.093(14)- 163.043(13)	-

Por otro lado, si bien la naturaleza de los halógenos presentes en los grupos arilo unidos a oro parece influir en la fortaleza de la interacción Au...Pb, la naturaleza del ligando polidentado nitrógeno dador parece afectar a la formación de interacciones aurofílicas. Así, mientras que los derivados con terpiridina 10 y 12, como puede verse en la figura 1.3.6, presentan estructuras poliméricas unidimensionales formados a través de contactos Au...Au entre unidades trinucleares AuPbAu (distancia Au-Au = 2.9654(11) Å en 10 y 2.9383(4) y 2.9396(4) Å en 12), el complejo 13, que contiene el ligando tetra-2-piridinilpirazina, cristaliza en forma de unidades trinucleares discretas,

siendo la distancia Au-Au más corta entre moléculas vecinas de 6.396 Å, lo que descarta la presencia de ningún tipo de interacción aurofílica. Sin embargo, el derivado 9, que también contiene este mismo ligando neutro, sí que presenta una estructura polimérica formada a través de interacciones aurofílicas (distancia Au-Au = 3.1358(6) Å); esto podría deberse a que, en el caso del compuesto 9, el halógeno en posición *para* es flúor, más pequeño que el átomo de yodo y, por lo tanto, genera un menor impedimento estérico que permite el crecimiento de la cadena.

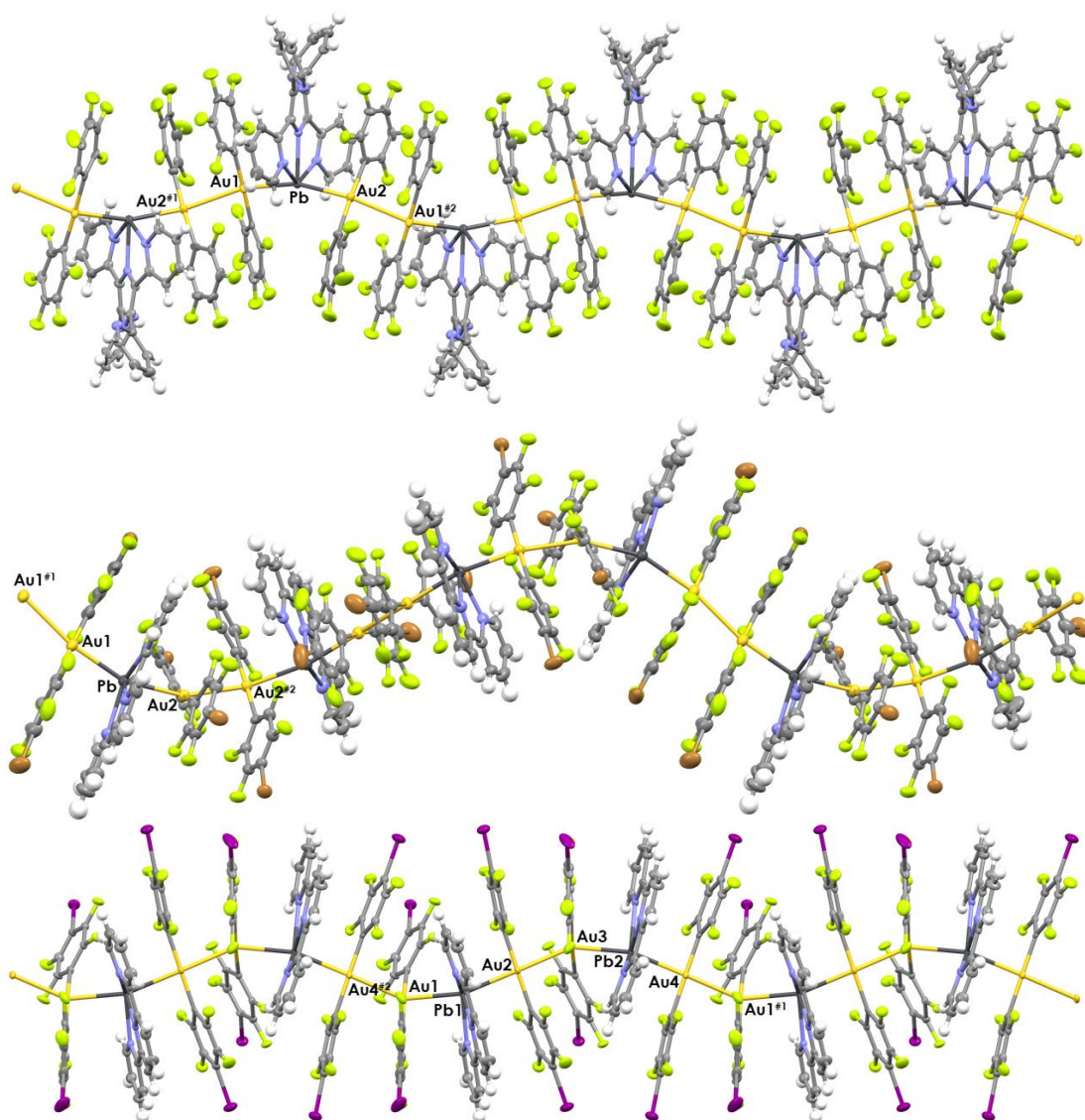


Figura 1.3.6. Cadenas poliméricas de los compuestos 9 (arriba), 10 (centro) y 12 (abajo). Operaciones de simetría: #1 $3/2-x, y-1/2, 1/2-z$, #2 $3/2-x, y+1/2, 1/2-z$ (9), #1 $1/2-x, y, 3/2-z$, #2 $1-x, 1-y, 1-z$ (10), #1 $x, 1+y, z$, #2 $x, y-1, z$ (12). Código de colores: oro (amarillo), plomo (gris oscuro), carbono (gris claro), bromo (naranja), flúor (verde), hidrógeno (blanco), yodo (rosa).

Como puede verse en la figura 1.3.6, la cadena polimérica en 9, 10 y 12, que crece paralelamente al eje cristalográfico x , presenta una disposición en ondulatoria con una amplitud de onda de aproximadamente 2.01 Å en 9, 3.74 Å en 10 y de 1.24 Å en 12, sin considerar los ligandos, si no únicamente los metales; es decir, la amplitud es aproximadamente el doble en 10 que en 9 y el triple en 10 que en 12. Además, también de modo semejante a lo comentado anteriormente para los compuestos 1, 4 y 6, el ligando quelato unido a plomo se dispone alternativamente hacia arriba y hacia abajo a lo largo de la cadena polimetálica.

Al igual que en las estructuras cristalinas de 1, 4 y 6, los centros de oro(I) presentan su habitual entorno lineal por coordinación a los átomos de C_{ipso} de dos grupos tetrafluorofenilo (si no consideramos los contactos metal-metal), mostrando distancias de enlace Au-C típicos (entre 2.020(12) y 2.066(12) Å en 9, entre 2.038(17) y 2.063(13) Å en 10, entre 2.049(7) y 2.062(8) Å en 12 y de 2.051(6) y 2.055(6) Å en 13) y ángulos C-Au-C con ligeras desviaciones de la linealidad en 9 (177.3(5) y 177.75°), 10 (175.6(7) y 177.9(6)°) y 12 (175.0(3)–179.3(3)°), siendo en 13 donde se observa una mayor desviación de la misma de 7.6° (ver tabla 1.3.5).

Por su parte, cada centro de plomo se une a los tres átomos de nitrógeno del ligando neutro terpiridina en 10 y 12 o a tres de los seis átomos dadores del ligando tetra-2-piridinilpirazina en 9 y 13, con distancias Pb-N similares en los cuatro casos, que oscilan entre 2.444(13) y 2.540(14) Å (ver tabla 1.3.5), siendo las más largas algo superiores a las encontradas en las estructuras de los compuestos con neocuproína 1, 4 y 6. Además, estas distancias son más cortas que las encontradas en otro complejo de plomo(II) y oro(I), $[Pb(bbp)Cl][Au(CN)_2] \cdot 0.25H_2O$ (2.578(5)–2.624(4) Å).^[16] En el caso del compuesto 11, las distancias de enlace Pb-N (2.469(5) y 2.508(7) Å) son bastante más cortas que las encontradas en la bibliografía para el único compuesto descrito hasta la fecha con el mismo ligando nitrógeno dador (L_3) unido a plomo, $[Pb_2(\mu\text{-TPPZ})_2(NO_3)_2(ClO_4)_2]$ que presenta distancias Pb-N de 2.75(2), 2.99(2) y 3.12(2) Å.^[38]

En cuanto al entorno de coordinación de los centros de plomo en estas cuatro estructuras cristalinas, al igual que en las de los derivados con

neocuproína 1, 4 y 6, éste es claramente *hemidirigido* (ver figura 1.3.7), en gran medida forzado por la estructura del propio ligando neutro, que restringe los ángulos N-Pb-N ($64.5(3)$ – $129.3(3)^\circ$ en 9, $65.5(2)$ – $130.1(2)^\circ$ en 10, $65.5(2)$ – $130.1(2)^\circ$ en 12 y $65.24(12)$ y $130.5(2)^\circ$ en 13).

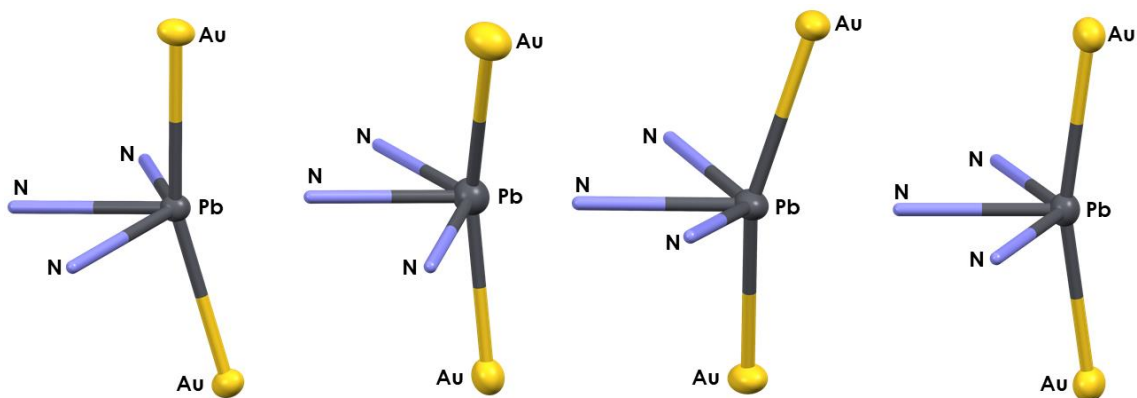


Figura 1.3.7. Entornos de coordinación de los compuestos 9, 10, 12 y 13.

En estas estructuras, tanto los ángulos Au-Pb-Au como los Pb-Au-Au se desvían significativamente de la linealidad, mostrando desviaciones de hasta unos 20° en los primeros y de hasta unos 38° en los segundos (ver tabla 1.3.5).

Por otro lado, de forma similar a lo observado en las estructuras de los derivados con neocuproína, el ligando polidentado enlazado a plomo se dispone aproximadamente perpendicular al que podría definirse como eje Au-Pb-Au, mostrando ángulos entre el plano definido por los tres anillos piridínicos enlazados a plomo y las rectas definidas por los contactos Au...Pb de 96.29 y 101.21° en 9, de 89.51 y 97.98° en 10, de 91.84 y 105.69° en 12 y de 97.42° en 13.

Finalmente, también en estas cuatro estructuras se detecta la presencia de interacciones π - π entre anillos perhalofenilo adyacentes o entre un grupo perhalofenilo y un anillo piridínico de un ligando quelato próximo, con distancias entre centroides comprendidos en el rango 3.456 – 3.765 Å para las primeras y 3.994 – 3.861 Å para las últimas. Todos estos contactos π - π refuerzan las interacciones intermetálicas y contribuyen, por tanto, a la estabilización de la estructura.

1.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 9-13.

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción UV-vis de disoluciones diluidas de los cinco compuestos en DMSO. Estos espectros muestran en todos los casos patrones similares, con dos bandas, o una banda y un hombro que aparecen a 280 y 310 nm en el caso de los compuestos 10 y 12, y 280 y 335 nm para los compuestos 9, 11 y 13, que son prácticamente iguales al de los ligandos neutros L_2 (en el caso de los compuestos 10 y 12) y L_3 (para los compuestos 9, 11 y 13), por lo que estas dos bandas pueden ser asociadas a transiciones internas del ligando neutro en los cuatro compuestos, probablemente entre orbitales π de los anillos.

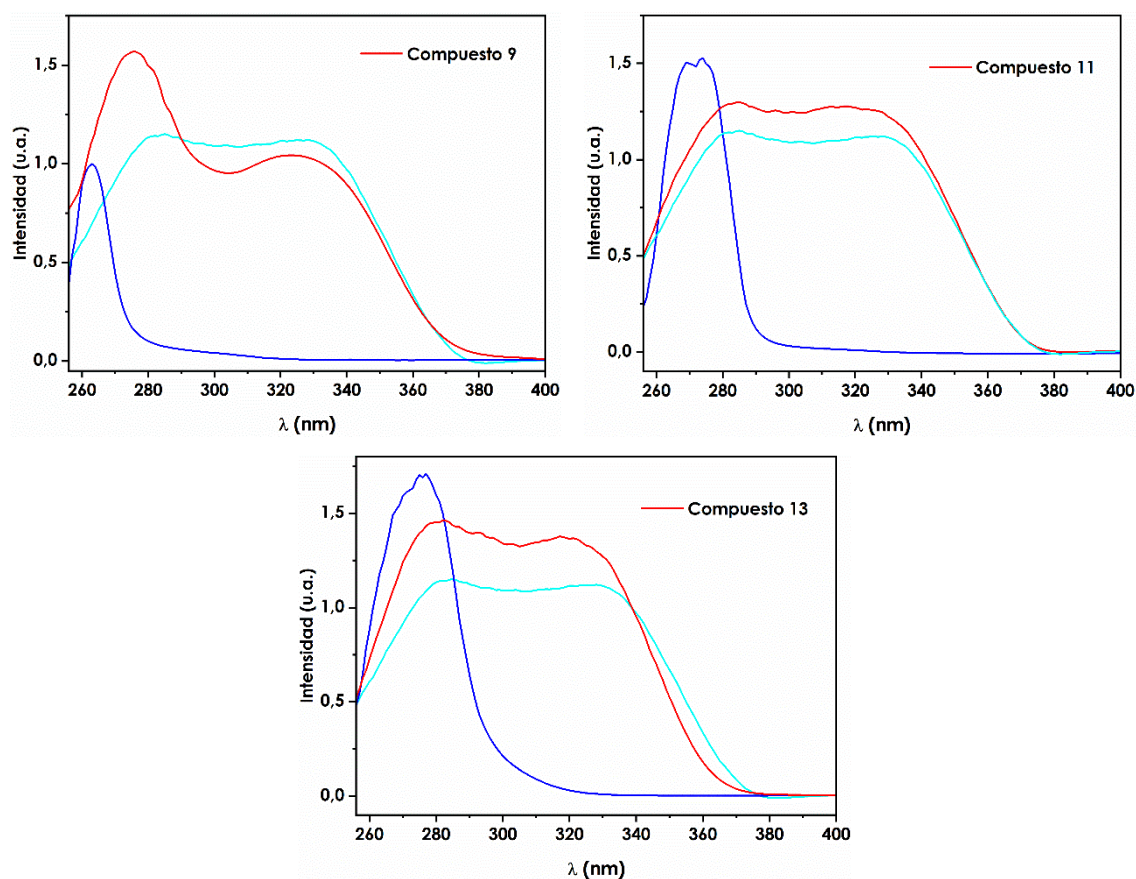


Figura 1.3.8. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 9, 11 y 13 (rojo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando neutro tetra-2-piridinilpirazina L_3 (azul claro) en DMSO.

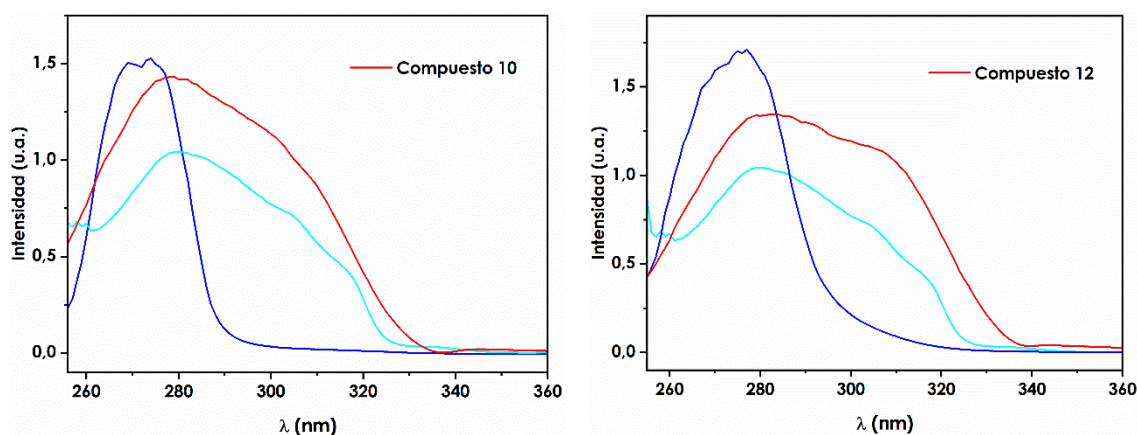


Figura 1.3.9. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 10 y 12 (rojo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando neutro terpiridina L_2 (azul claro) en DMSO.

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-visible en estado sólido de los nuevos cinco derivados de Au(I) y Pb(II), en los que se observa un patrón más estructurado en bandas que van desde los 200 hasta los 500 nm para los compuestos 10, 12 y 13, y hasta los 700 nm para los compuestos 9 y 11 (ver figuras 1.3.10 y 1.3.11). La banda de mayor energía, a 285 nm que aparece en todos los compuestos, se puede asignar a una transición en los anillos perhalofenílicos, ya que esta misma banda aparece en el precursor de oro(I), mientras que la zona de menor energía se podría relacionar con transiciones que involucran a los centros metálicos que mantienen interacción entre sí y con los ligandos nitrógeno dadores, ya que estas bandas no aparecen en los espectros del precursor de oro ni del ligando nitrógeno dador.

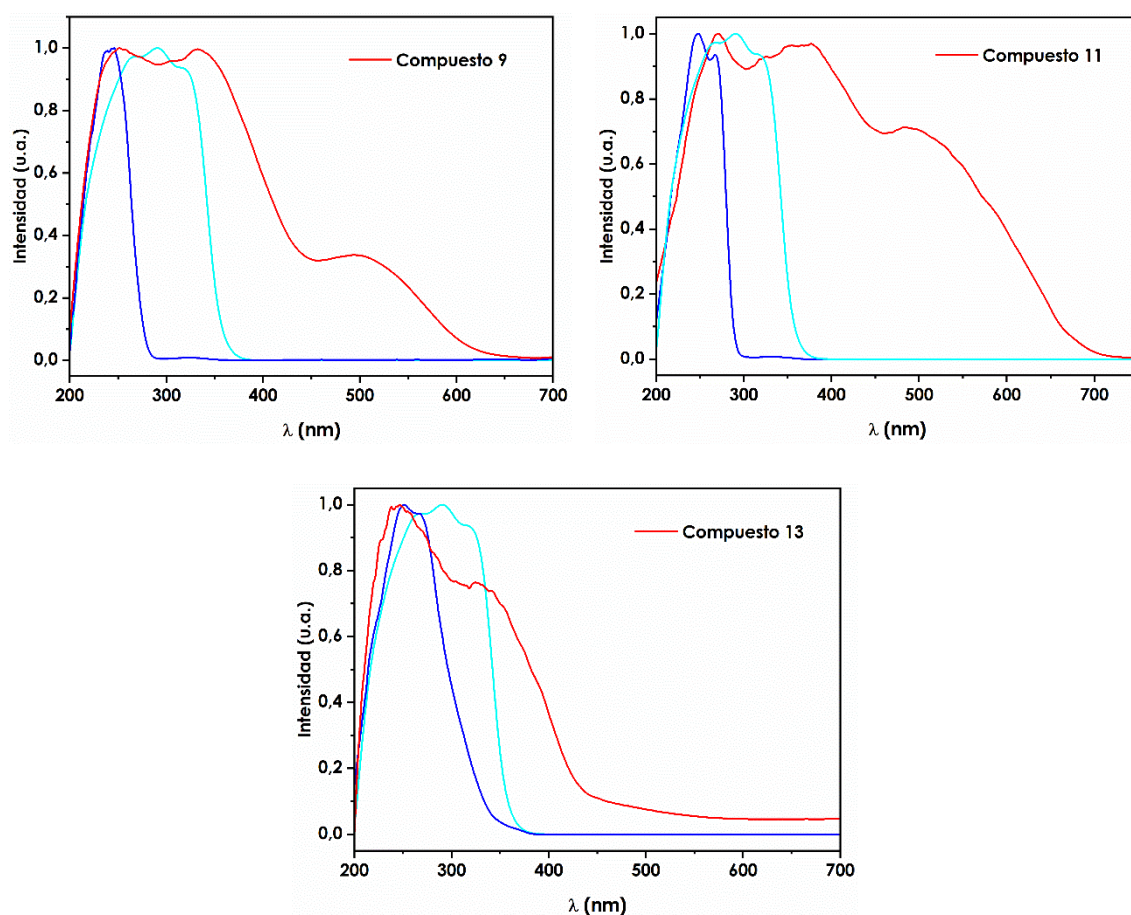


Figura 1.3.10. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos 9 (arriba, izquierda), 11 (arriba, derecha) y 13 (abajo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando L_3 (azul claro).

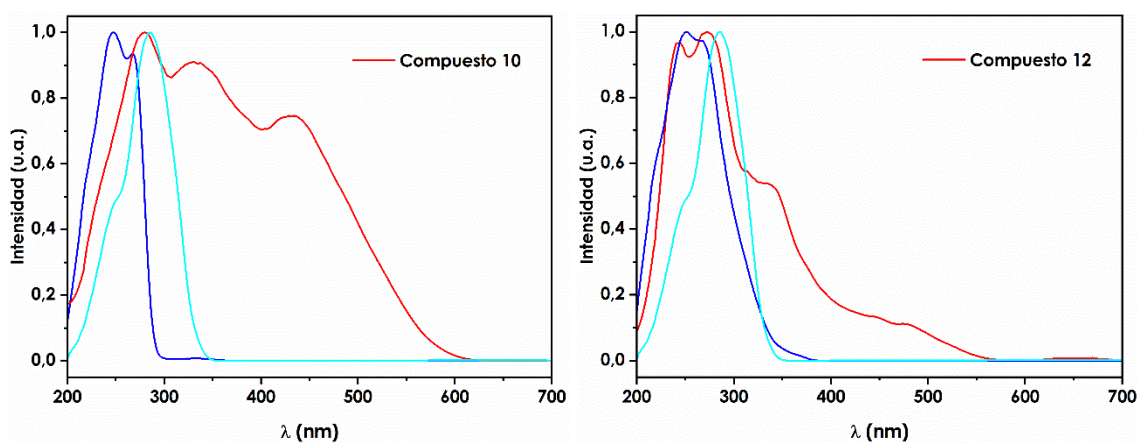


Figura 1.3.11. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos 10 (izquierda) y 12 (derecha), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ (azul oscuro) y del ligando L_2 (azul claro).

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido de los diferentes derivados estudiados, tanto a temperatura ambiente como a 77 K, ya que se comprobó que ninguno de ellos presenta luminiscencia en disolución, lo que podría estar de acuerdo con la ruptura de las interacciones entre los metales al disolverlos, si éste es el origen de dichas emisiones.

Así, los compuestos 9-13 presentan máximos de emisión de bandas no estructuradas a 650 (exc. 575) (9), 680 (exc. 480) (10), 680 (exc. 490) (11), 585 (exc. 480) (12) y 710 (exc. 630) (13), a temperatura ambiente, que en el caso de los compuestos 9, 11 y 13 se desplaza a 720 (exc. 575), 690 (exc. 490) y 810 (exc. 630), respectivamente, o se mantiene a la misma energía en el caso de los compuestos 10 y 12 al bajar la temperatura hasta la del nitrógeno líquido.

En este caso, el desplazamiento hacia el rojo de la emisión al bajar la temperatura está relacionado con una compresión de la misma que conduce a un solapamiento mayor de los orbitales responsables de la emisión reduciendo la diferencia de energía entre los mismos; por el contrario, la constancia energética observada en las medidas a temperatura ambiente y 77 K de los compuestos 10 y 12 estaría relacionada con una rigidez estructural en la misma que no permite dicho acercamiento.

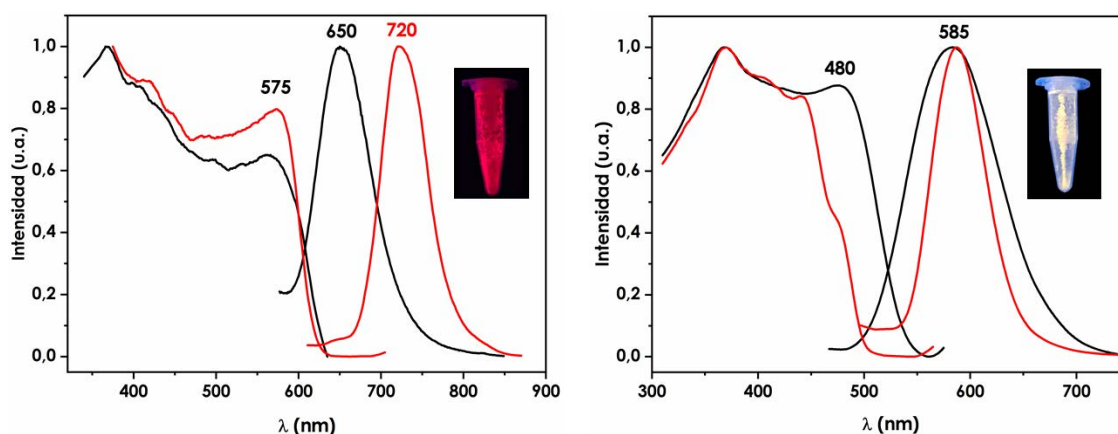


Figura 1.3.12. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 9 (izquierda) y 10 (derecha) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

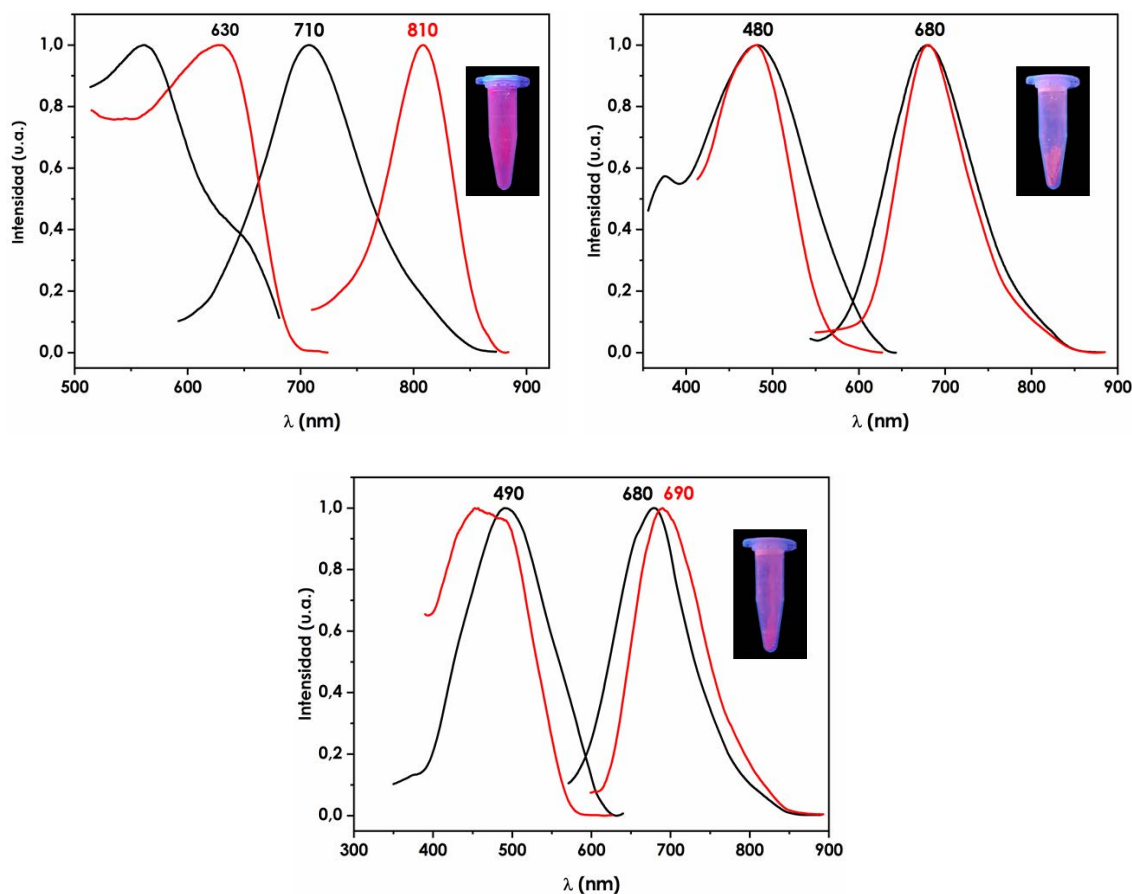


Figura 1.3.13. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 11 (arriba, izquierda), 12 (arriba, derecha) y 13 (abajo) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Se han determinado los tiempos de vida de los cinco compuestos a temperatura ambiente, así como el rendimiento cuántico de los mismos también a esa temperatura. En cuanto a los primeros, los valores obtenidos se encuentran en el rango de los cientos de nanosegundos y, en un caso, superiores a un microsegundo. Estos valores que van desde 220 ns a 1.2 μ s no nos permiten afirmar con certeza la naturaleza del proceso emisor, situación habitual en sistemas con gran contenido metálico pesado, en los que hay un gran acoplamiento spin-órbita. En este sentido, un análisis detallado de los espectros de absorción y de excitación en estado sólido refleja datos interesantes que nos pueden ayudar a hacer una asignación coherente con los valores de tiempos de vida obtenidos. Así, en el caso de los compuestos 10 y 11 las bandas de excitación estarían contenidas en el espectro de absorción en la zona en la que estas bandas son intensas, lo que indica que son permitidas por

la regla de selección de spin, la más restrictiva; por el contrario, en el caso de los compuestos 9, 12 y 13, los espectros de excitación quedarían fuera del espectro de absorción (13) o coincidiría con la parte menos energética del mismo donde las bandas presentan la menor intensidad (9 y 12), lo que indica el posible carácter prohibido de las mismas. Entonces, con estos datos, lo que sugiere es que en el caso de los compuestos 10 y 11, que son los que presentan menores tiempos de vida, el proceso emisor podría consistir en transiciones permitidas por el spin y, por tanto, fluorescentes; mientras que en el caso de los compuestos 9, 12 y 13 con valores de tiempos de vida cercanos a un microsegundo, los procesos emisivos podrían considerarse fosforescentes.

No obstante todo lo anterior, la asignación inequívoca de la naturaleza de estos procesos es prácticamente imposible debido a la complejidad de las funciones de onda de los estados electrónicos responsables de las emisiones en sistemas con un contenido metálico pesado tan grande. Por ello, se hace necesario el uso de herramientas computacionales adecuadas.

Tabla 1.3.6. Propiedades fotofísicas de los compuestos 9-13 en estado sólido.

	Em (ex)/nm (RT)	Em (ex)/nm (77 K)	τ (μ s) (RT)	Φ (RT)
9	650 (575)	720 (575)	0.63	29.1
10	585 (480)	585 (480)	0.48	31.2
11	710 (630)	810 (630)	0.22	2.3
12	680 (480)	680 (480)	1.18	9.0
13	680 (490)	690 (490)	0.74	16.8

1.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 9, 10, 12 y 13.

Así, teniendo en cuenta lo anterior, nos propusimos llevar a cabo estudios teóricos sobre modelos basados en las estructuras de los compuestos 9, 10, 12 y 13 con objeto de determinar el origen de sus propiedades ópticas, así como la naturaleza de las interacciones que estos compuestos presentan.

Para ello, realizamos cálculos a nivel DFT para obtener las estructuras electrónicas de los modelos 9a, 10a, 12a y 13a para poder recabar información acerca del carácter de los orbitales moleculares frontera más importantes para estos modelos a través de sus respectivos análisis de población.

Todos los modelos teóricos empleados para el estudio de estos cuatro compuestos están contruidos a partir de los datos de la estructura cristalina determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Así, el modelo teórico empleado para el estudio del compuesto 9 (9a) consiste en dos unidades trinucleares AuPbAu, para poder analizar de esta forma los dos tipos de interacción metalofílica. Por su parte, el modelo teórico empleado para el estudio del compuesto 10 (10a) consiste en una unidad hexanuclear Au-Pb-Au-Au-Pb-Au, para así poder analizar nuevamente los dos tipos de interacción metalofílica presentes en la estructura: la heterometálica Au(I)⋯Pb(II) y la aurofílica Au(I)⋯Au(I). En cuanto al modelo teórico empleado para el estudio del compuesto 12 (12a), se han utilizado dos unidades trinucleares Au₂Pb para poder estudiar no sólo la interacción heterometálica Au(I)-Pb(II), sino también el papel que juega la interacción aurofílica en las propiedades emisivas de estos compuestos. Respecto al modelo teórico empleado para el estudio del compuesto 13 (13a), éste consiste en una molécula trinuclear discreta, en la que se puede analizar la interacción heterometálica Au(I)⋯Pb(II), ya que esta estructura no presenta interacción aurofílica.

A partir de estos cuatro modelos se ha llevado a cabo un estudio de los orbitales moleculares junto con un análisis poblacional para comprobar la contribución de cada átomo a cada orbital. Este estudio permite anticipar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotofísicas. A continuación, se describe el carácter de los orbitales moleculares que posteriormente aparecen involucrados en las excitaciones electrónicas.

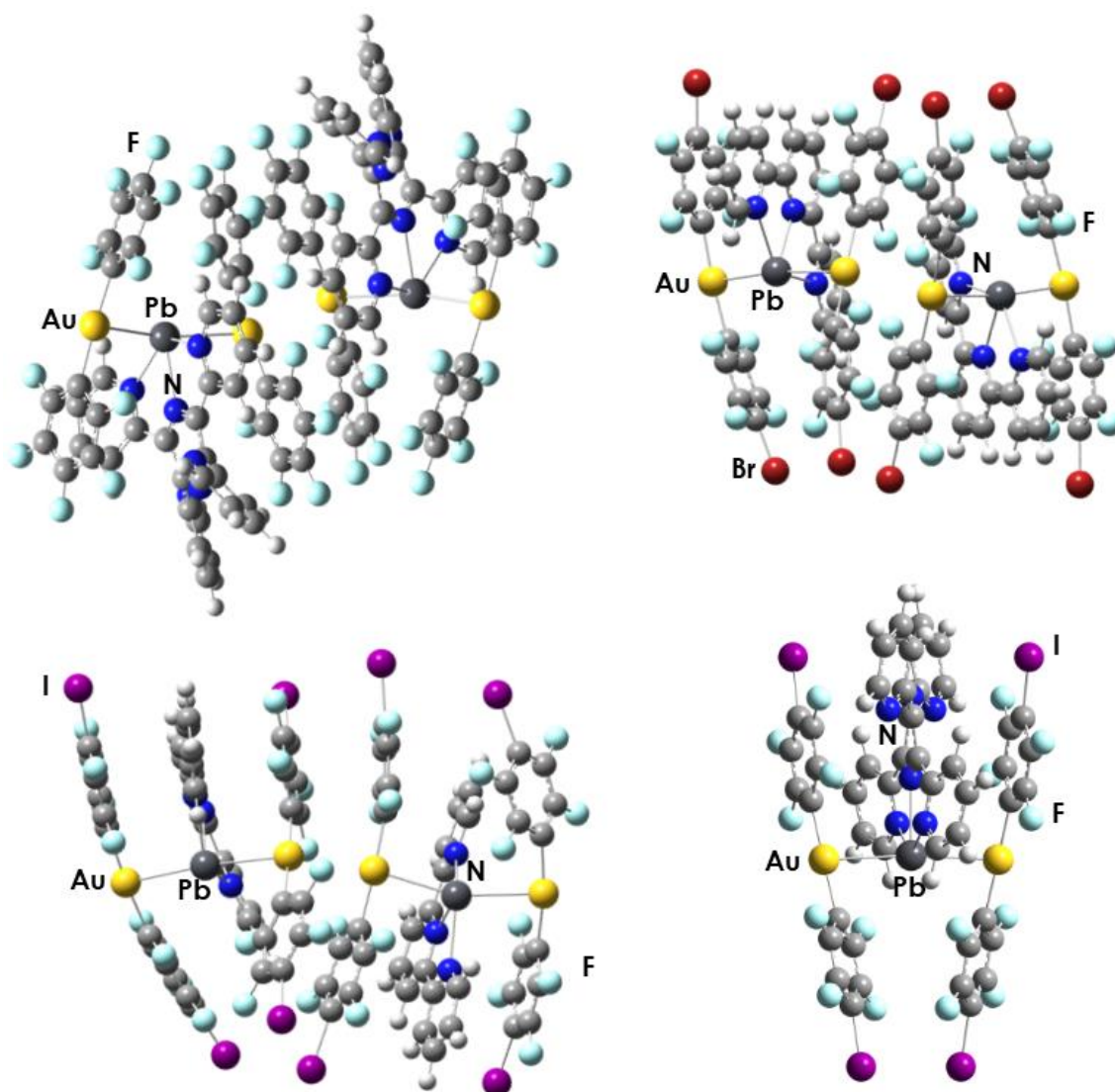


Figura 1.3.14. Sistemas modelos teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}_2]$ 9a (arriba, izquierda), $[\{\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{L}_2)\}_2]$ 10a (arriba, derecha), $[\{\text{Au}(\text{p-C}_6\text{F}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{L}_2)\}_2]$ 12a (abajo, izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{p-C}_6\text{F}_4)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}]$ 13a (abajo, derecha).

En primer lugar, el modelo 9a muestra el orbital HOMO centrado en los fragmentos aniónicos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (84 %), sobre todo en los centros metálicos de oro(I) (67 %); mientras que los orbitales HOMO-3, HOMO-4, HOMO-9 y HOMO-10 están localizados mayoritariamente en los anillos perhalofenilo, es decir, en orbitales de tipo π (entre 76 y 93 %). Por su parte, el orbital LUMO está localizado mayoritariamente en el ligando neutro L_3 (71 %), al igual que los orbitales LUMO+1 y LUMO+2, en donde la localización en el ligando neutro es todavía mayor (94 y 98 %, respectivamente), siendo estos orbitales de tipo π^* .

Por lo tanto, en este caso, el origen de la emisión del compuesto 9 podría asignarse tentativamente a una transición de transferencia de carga desde el centro de oro hacia el ligando nitrógeno dador (MLCT), además de una transferencia $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT).

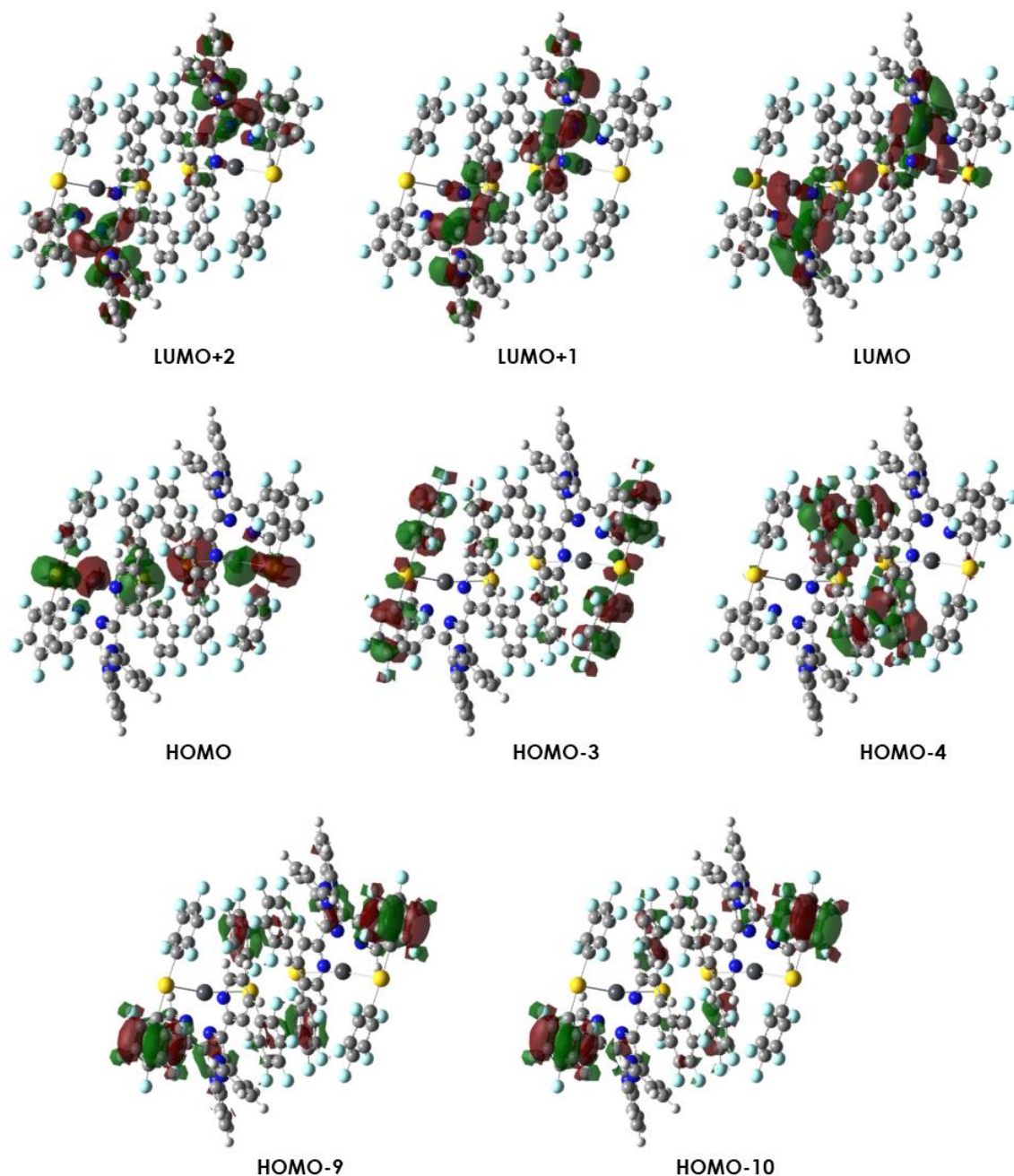


Figura 1.3.15. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 9a.

Tabla 1.3.7. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 9a.

Modelo	Orbital	Au	R (C ₆ F ₅)	Pb	L ₃
9a	LUMO+2	0	1	1	98
	LUMO+1	2	2	2	94
	LUMO	9	7	14	71
	HOMO	67	17	13	3
	HOMO-3	13	87	0	1
	HOMO-4	5	93	0	1
	HOMO-9	1	76	0	23
	HOMO-10	1	80	0	18

En el caso del modelo 10a, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se encuentra localizado en los centros metálicos, especialmente en los átomos de oro (61 %). Por otro lado, los orbitales HOMO-5, HOMO-6, HOMO-9, HOMO-12 y HOMO-14 se encuentran localizados prácticamente en su totalidad en los grupos perhalofenilo unidos a centros de oro(I). El orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) está localizado mayoritariamente en el ligando terpiridina (67 %), al igual que los orbitales LUMO+1 (84 %), LUMO+2 (99 %), LUMO+3 (97 %) y LUMO+4 (35 %); por lo tanto, a la vista del carácter de los orbitales frontera, el origen de las propiedades emisivas del compuesto 10 podría estar asociado a una transferencia de carga desde el metal al ligando neutro (MLCT), aunque también se podría deber a una transferencia entre los ligandos perhalofenilo y el ligando nitrógeno dador (LLCT).

Tabla 1.3.8. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 10a.

Modelo	Orbital	Au	R (<i>p</i> -C ₆ BrF ₄)	Pb	L ₂
10a	LUMO+4	17	18	30	35
	LUMO+3	0	2	1	97
	LUMO+2	0	1	0	99
	LUMO+1	4	6	6	84
	LUMO	9	9	16	67
	HOMO	61	27	10	3
	HOMO-5	1	98	0	1
	HOMO-6	1	99	0	0
	HOMO-9	7	82	1	10
	HOMO-12	18	76	3	3
	HOMO-14	18	74	3	5

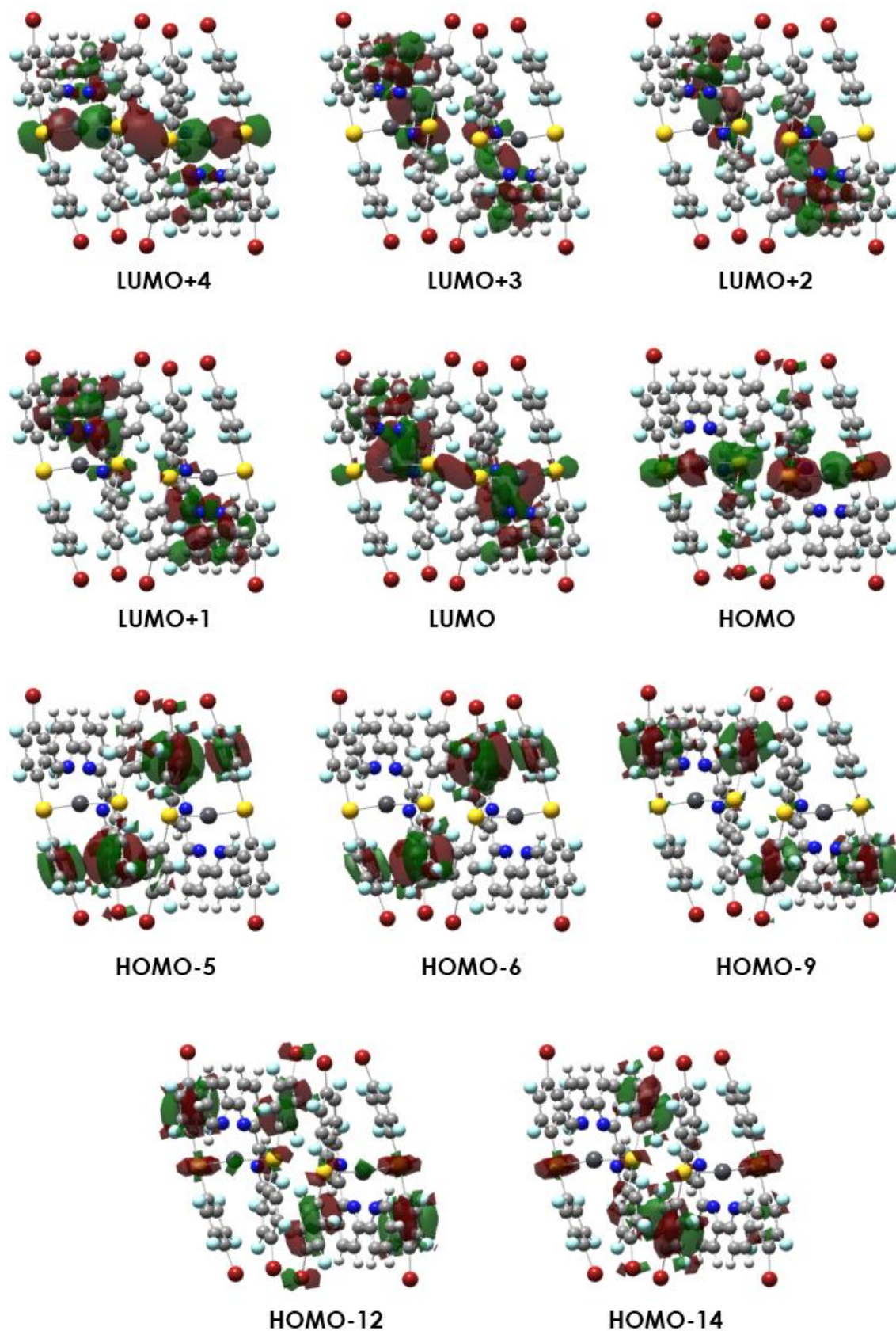


Figura 1.3.16. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 10a.

Por otro lado, el modelo 12a muestra el orbital HOMO centrado en los centros metálicos de oro(I) (59 %), mientras que los orbitales HOMO-2 y HOMO-3 se localizan mayoritariamente en los ligandos perhalofenilo (87 % y 90 %, respectivamente). Por su parte, el orbital LUMO está localizado en el ligando terpiridina (60 %), así como los orbitales LUMO+3 y LUMO+4 (98 % y 41 %, respectivamente). Nuevamente, en este caso, el origen de la emisión del compuesto 12 podría asignarse tentativamente a una transferencia de carga que involucra al centro de oro y a los ligandos perhalofenilo hacia el ligando terpiridina en ambos casos (MLCT + LLCT).

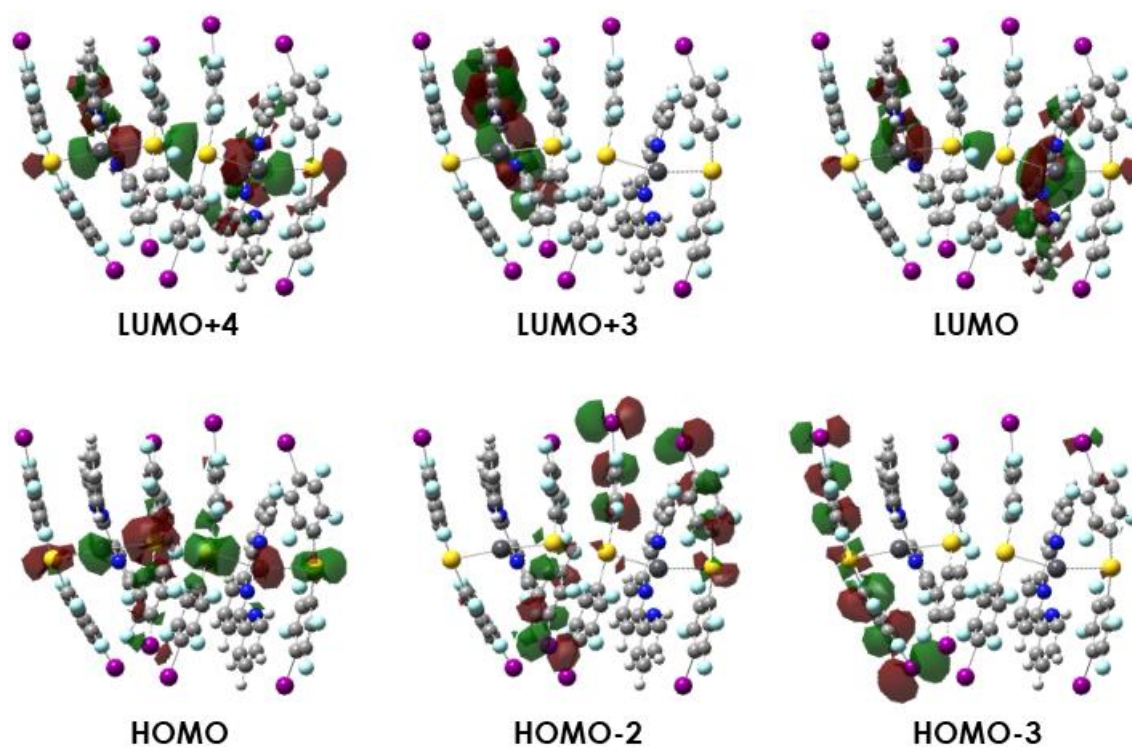


Figura 1.3.17. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 12a.

Tabla 1.3.9. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 12a.

Modelo	Orbital	Au	R (<i>p</i> -C ₆ F ₄ I)	Pb	L ₂
12a	LUMO+4	15	18	25	41
	LUMO+3	0	1	0	98
	LUMO	10	12	18	60
	HOMO	59	27	11	3
	HOMO-2	10	87	2	1
	HOMO-3	9	90	0	1

Por último, el modelo 13a muestra el orbital HOMO centrado en los anillos perhalofenilo opuestos al ligando nitrógeno dador (86 %), al igual que el orbital HOMO-1 (94 %). Por otro lado, el orbital HOMO-4 se centra en los fragmentos aniónicos [Au(*p*-C₆F₄I)₂]⁻ (85 %), y el orbital HOMO-10 que se localiza mayoritariamente en el ligando tetra-2-piridinilpirazina (77 %). Por su parte, el orbital LUMO está localizado prácticamente en su totalidad en el ligando neutro (83 %), efecto que se observa también en los orbitales LUMO+1, LUMO +1 y LUMO+4 (99 %, 46 % y 92 %, respectivamente), por lo que el origen de las propiedades emisivas de este compuesto podría deberse a una transferencia desde los grupos perhalofenilo al ligando neutro, LLCT.

Tabla 1.3.10. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 13a.

Modelo	Orbital	Au	R (<i>p</i> -C ₆ F ₄ I)	Pb	L ₃
13a	LUMO+4	0	5	2	92
	LUMO+2	12	18	23	46
	LUMO+1	0	1	0	99
	LUMO	5	5	8	83
	HOMO	10	86	2	2
	HOMO-1	6	94	0	0
	HOMO-4	45	40	8	6
	HOMO-10	1	22	0	77

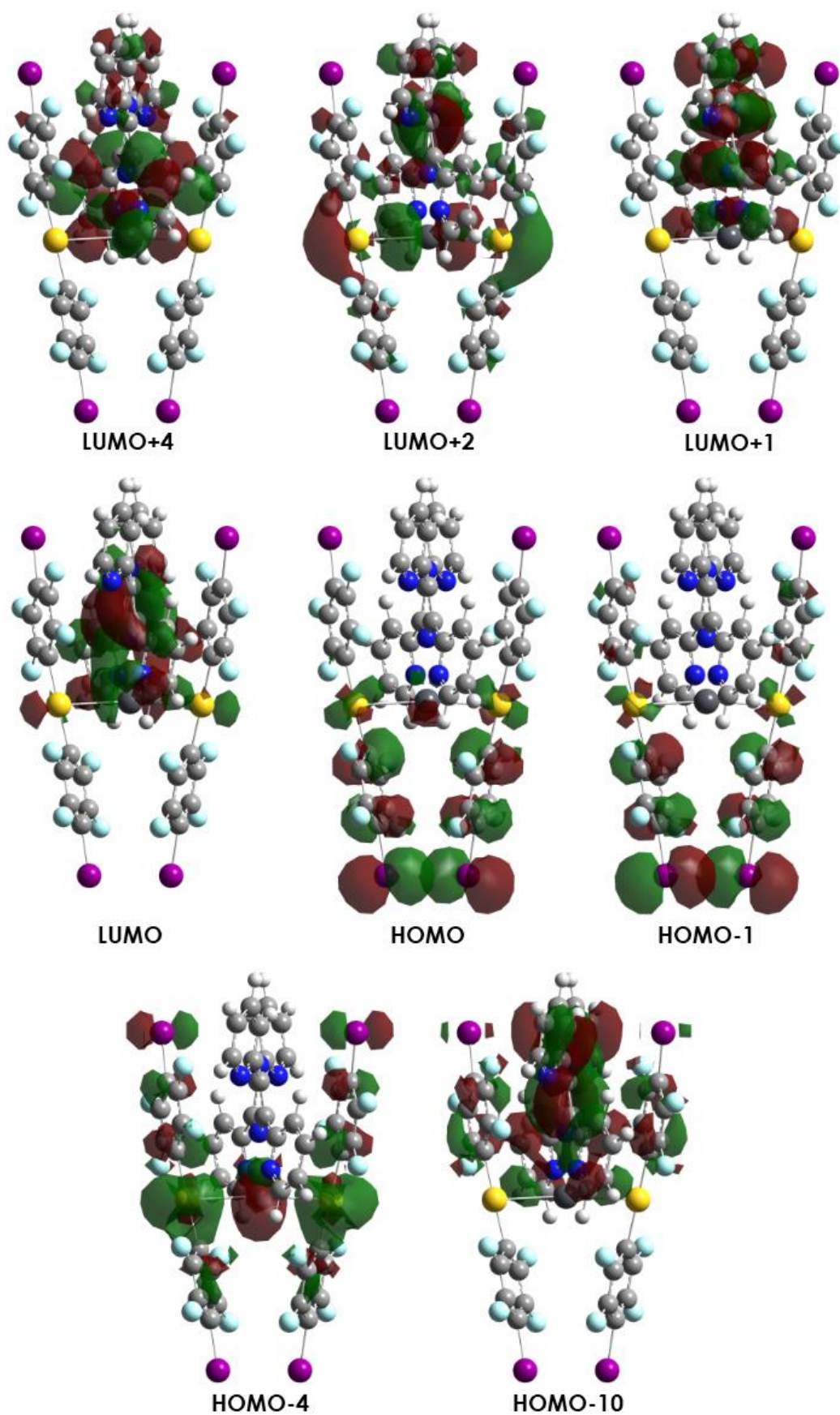


Figura 1.3.18. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 13a.

Para poder evaluar el grado de implicación de estos orbitales en cada una de las transiciones electrónicas y, debido a que los datos experimentales obtenidos se encuentran en el rango de los nanosegundos para el compuesto 10, y en el rango de los microsegundos para los compuestos 9, 12 y 13, sugiriendo un proceso fluorescente para el primero (10) y uno fosforescente para los otros tres (9, 12 y 13), se han analizado mediante cálculos TD-DFT de estos modelos las primeras energías de excitación singlete-singlete para todos ellos y la primera energía de excitación triplete-triplete para los compuestos 9, 12 y 13. Estos cálculos permiten la comparación entre los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido obtenidos experimentalmente y las excitaciones teóricas, así como confirmar el origen de la emisión de estos compuestos (ver figura 1.3.19).

Tabla 1.3.11. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos 9a, 10a, 12a y 13a.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}} / \text{nm}$	f / s	Contribución
9a	$S_0 \rightarrow S_1$	518.60	0.2688	HOMO \rightarrow LUMO (97 %)
	$S_0 \rightarrow S_7$	458.02	0.0514	HOMO-3 \rightarrow LUMO (69 %)
	$S_0 \rightarrow S_{27}$	412.00	0.0270	HOMO-10 \rightarrow LUMO+2 (30 %)
				HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (17 %)
				HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (16 %)
$S_0 \rightarrow T_1$	568.39		HOMO \rightarrow LUMO (91 %)	
10a	$S_0 \rightarrow S_1$	504.05	0.1815	HOMO \rightarrow LUMO (98 %)
	$S_0 \rightarrow S_{41}$	367.23	0.1174	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2 (37 %)
				HOMO \rightarrow LUMO+4 (32 %)
	$S_0 \rightarrow S_{43}$	366.64	0.1526	HOMO-5 \rightarrow LUMO+3 (15 %)
				HOMO \rightarrow LUMO+4 (37 %)
	$S_0 \rightarrow S_{49}$	360.02	0.0399	HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 (21 %)
HOMO-12 \rightarrow LUMO+1 (18 %)				
$S_0 \rightarrow S_{31}$	329.22	0.1340	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (73 %)	

El análisis TD-DFT para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}_2]$ 9a indica que la transición singlete-singlete más intensa aparece a menores energía, concretamente a 518 nm, con una transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta el carácter de los orbitales involucrados, nos permite asignar esta excitación electrónica con una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando nitrógeno dador. Aunque de menor intensidad, también aparecen otras excitaciones a altas energías a 458 y 412 nm, la primera de las cuales consiste en una transición HOMO-3 \rightarrow LUMO y la segunda consiste en una mezcla de tres transiciones desde los orbitales HOMO-4 y HOMO-10 hasta el orbital LUMO+2, y desde el orbital HOMO-9 al orbital LUMO+1; estas dos excitaciones podrían tener su origen en una transferencia entre los grupos perhalofenilos unidos a oro(I) al ligando neutro tetra-2-piridinilpirazina. Además, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente de este compuesto, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 568 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos energética.

El análisis TD-DFT para el modelo $[\{\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_2\}_4\{\text{Pb}(\text{L}_2)\}_2]$ 10a indica que la transición singlete-singlete más intensa aparece a 504 nm con una transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta el carácter de los orbitales involucrados, nos permite asignar esta excitación electrónica con una transferencia de carga desde los centros de oro al ligando terpiridina. Sin embargo, hay otras dos excitaciones de alta intensidad a 367 y 366 nm, la primera de las cuales consiste en una mezcla de transiciones HOMO-6 \rightarrow LUMO+2 y HOMO \rightarrow LUMO+4, pudiendo asignarse estas transiciones a una transferencia de carga **entre ambos ligandos ($\pi \rightarrow \pi^*$)** y a otra desde los metales hacia el ligando terpiridina. Por su parte, la excitación a 366 nm consiste en una mezcla de dos transiciones desde los orbitales HOMO-5 y HOMO hacia los orbitales LUMO+3 y LUMO+4, respectivamente que, al igual que en el caso de la excitación a 367 nm, se podría asignar a una mezcla de transferencias entre los ligandos y de los centros de oro al ligando nitrógeno dador.

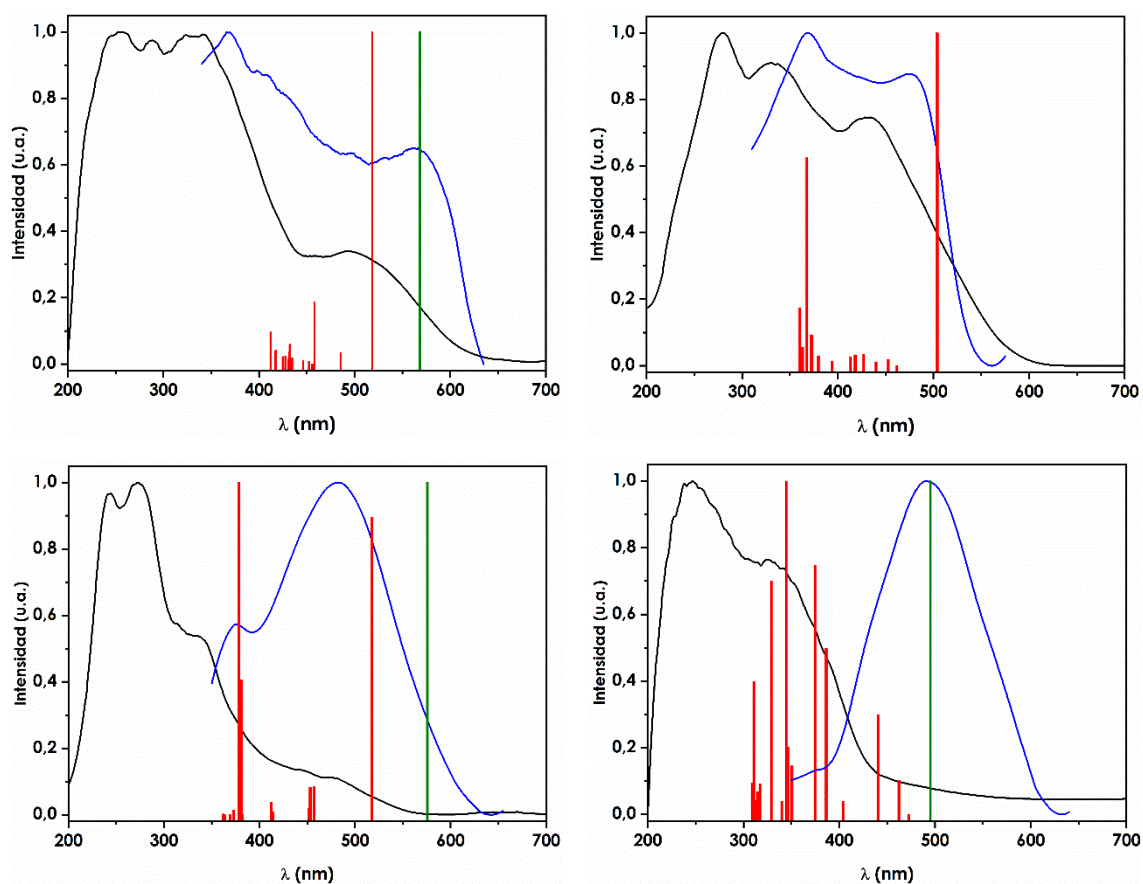


Figura 1.3.19. Comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido (negro), el espectro de excitación experimental (azul), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) calculadas a partir del modelo 9a (arriba, izquierda) 10a (arriba, derecha), 12a (abajo, izquierda) y 13a (abajo, derecha).

En el caso del modelo $[\{Au(p-C_6F_4)_2\}_4\{Pb(L_2)\}_2]$ 12a, la excitación que aparece a mayor energía, concretamente a 517 nm, consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, lo que permite sugerir que esta excitación electrónica es debida a una transferencia de carga desde los centros de oro(I) al ligando terpiridina de manera mayoritaria. Además, aparece otra excitación de mayor intensidad a 378 nm, que consisten en una transición HOMO \rightarrow LUMO+4, que puede asignarse nuevamente a una transferencia de carga desde los centros de oro(I) hacia el ligando L_2 (terpiridina). Además, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente de este compuesto, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 576 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos energética.

Tabla 1.3.12. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos 12a y 13a.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}} / \text{nm}$	f / s	Contribución
12a	$S_0 \rightarrow S_1$	517.48	0.3510	HOMO \rightarrow LUMO (98 %)
	$S_0 \rightarrow S_4$	457.01	0.0461	HOMO-2 \rightarrow LUMO (91 %)
	$S_0 \rightarrow S_{33}$	380.83	0.10667	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (42 %) HOMO \rightarrow LUMO+4 (21 %)
	$S_0 \rightarrow S_{35}$	378.43	0.3905	HOMO \rightarrow LUMO+4 (57 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	575.73		HOMO \rightarrow LUMO (91 %)
13a	$S_0 \rightarrow S_1$	472.87	0.0097	HOMO \rightarrow LUMO (96 %)
	$S_0 \rightarrow S_{19}$	386.30	0.0984	HOMO-10 \rightarrow LUMO (94 %)
	$S_0 \rightarrow S_{20}$	374.71	0.1425	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1 (87 %)
	$S_0 \rightarrow S_{26}$	344.35	0.1874	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (90 %)
	$S_0 \rightarrow S_{31}$	329.22	0.1340	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (73 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	495.13		HOMO \rightarrow LUMO (59 %)

Por último, en el caso del modelo $[\{\text{Au}(\text{p-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\}_2\{\text{Pb}(\text{L}_3)\}]$ 13a, aparece una excitación muy poco intensa a baja energía, concretamente a 473 nm, que consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, es decir, una transferencia de carga desde los anillos perhalofenilo al ligando L_3 . Además, aparecen dos excitaciones intensas a 375 y 344 nm, que consisten en una transición desde el orbital HOMO-10 a los orbitales LUMO+1 y LUMO+2, que pueden asignarse a una transferencia interna del ligando nitrógeno dador (IL). En este caso, al igual que ocurre en el compuesto 12, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 495 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos intensa y menos energética.

A la vista de los resultados obtenidos a lo largo de este apartado, se puede concluir que la modificación del ligando nitrógeno dador, así como del grupo perhalofenilo sobre una misma estructura puede modificar su estructura supramolecular, ya que al comparar los compuestos 12 y 13, se observa como

al emplear el ligando terpiridina, la cadena polimeriza; mientras que si el ligando neutro empleado es uno más voluminoso como tetra-2-piridinilpirazina, se obtiene una molécula trinuclear discreta que no polimeriza a través de interacciones aurofilicas.

Además, el estudio teórico realizado sobre todos ellos revela que el origen de las propiedades emisivas de los compuestos 9-12 se debe a transferencias de carga desde los centros de oro al ligando neutro (MLCT), con una pequeña contribución de una transferencia de carga desde los grupos perhalofenilo unidos a oro(I) al ligando nitrógeno dador (LLCT). Por el contrario, en el caso del compuesto 13, el origen de su luminiscencia tiene como protagonista el ligando nitrógeno dador, ya que ésta se debe a una transferencia de carga desde orbitales π localizados en los grupos perhalofenilo hacia orbitales π^* del ligando tetra-2-piridinilpirazina (LLCT), además de a una transferencia interna del ligando neutro (IL).

1.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Q. Zheng, S. Borsley, G. S. Nichol, F. Duarte, S. L. Cockroft, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 12617–12623.
- [2] S. Raju, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Dalton Trans.*, 2020, 49, 9099–9117.
- [3] V. J. Catalano, A. O. Etogo, *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 6041–6050.
- [4] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 597–636.
- [5] J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9350–9351.
- [6] M. A. Omary, R. M. Kassab, M. R. Haneline, O. Elbjeirami, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 2176–2178.
- [7] M. G. Campbell, D. C. Powers, J. Raynaud, M. J. Graham, P. Xie, E. Lee, T. Ritter, *Nat. Chem.*, 2011, 3, 949–953.
- [8] E. S. Smirnova, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.*, 2013, 125, 9193–9196.
- [9] M. H. Larsen, K. N. Houk, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 10668–10676.
- [10] Q. Wan, J. Yang, W. To, C. Che, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, 118 (DOI: 10.1073/pnas.2019265118).
- [11] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Kruger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 27, 1544–1546.
- [12] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 746–784.
- [13] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 370–412.
- [14] S. Wang, G. Garzón, C. King, J. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 4623–4629.
- [15] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 10523–10534.
- [16] J. R. Thompson, D. Snider, J. E. C. Wren, S. Kroeker, V. E. Williams, D. B. Leznoff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 88–98.

- [17] M. Gil-Moles, M. C. Gimeno, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Dalton Trans.*, 2019, 48, 5149–5155.
- [18] J. M. López-de-Luzuriaga, G. Mahmoudi, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, M. Villar, F. I. Zubkov, E. A. Kvyatkovskaya, *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 9443–9451.
- [19] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 6398–6409.
- [20] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 12551–12563.
- [21] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Organometallics*, 2015, 34, 3029–3038.
- [22] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Inorganics*, 2015, 3, 27–39.
- [23] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics*, 2012, 31, 3720–3729.
- [24] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 1501–1512.
- [25] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 11099–11112.
- [26] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 1501–1512.
- [27] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 3231–3238.
- [28] Tesis Doctoral Raquel Echeverría, *Estudio de las propiedades ópticas de complejos de Au(I) con elementos del grupo 14*, 2016.
- [29] <https://www.webelements.com/>.
- [30] G. M. Cockrell, G. Zhang, D. G. VanDerveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1420–1430.
- [31] F. Marandi, Z. Hanasavi, H. Farzaneh, *J. Coord. Chem.*, 2009, 62, 3332–3342.

- [32] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, *Dalton Trans.*, 1984, 285–292.
- [33] A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 456–457.
- [34] E. J. Rivera, C. Barbosa, R. Torres, H. Rivera, E. R. Fachini, T. W. Green, W. B. Connick, J. L. Colón, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 2777–2784.
- [35] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1056–1063.
- [36] U. Kambli, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 3479–3486.
- [37] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 6143–6151.
- [38] A. Morsali, A. Ramazani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, 631, 1759–1760.

**Síntesis de derivados
heterometálicos Au(I)-Pb(II)
con el ligando terpiridina**

CAPÍTULO 2



2.1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que los iones de capa cerrada de metales pesados tienden a formar interacciones metal...metal para dar lugar a agregados polinucleares con distancias entre los metales más cortas que la suma de sus radios de Van der Waals.^[1] Este hecho se ha relacionado principalmente con los efectos de correlación electrónica reforzados por los efectos relativistas.^[2]

Estos complejos, con frecuencia, muestran interesantes propiedades fotofísicas, como es, por ejemplo, la luminiscencia, la cual está estrechamente relacionada con la presencia de dichas interacciones M...M.^[3] Esta propiedad es altamente interesante para una amplia gama de aplicaciones, como sondas fluorescentes, láseres, tintes, o dispositivos que responden a estímulos.^[4-6] Por lo tanto, cualquier avance sintético en el control del número, fuerza y direccionalidad de las interacciones que las provocan tienen un evidente interés intrínseco, ya que el conocimiento que surge de tal estudio facilitaría el diseño de materiales con propiedades predefinidas para aplicaciones prácticas concretas.

Sin embargo, controlar el grado de oligomerización todavía es un desafío, ya que tanto los factores electrónicos como los estéricos de los metales y ligandos influyen, pero no determinan la dimensionalidad o longitud de los oligómeros. Por lo tanto, la mayor parte de los polímeros se basan en iones metálicos o bloques de construcción conectados por ligandos orgánicos puente o interacciones metalofílicas.^[7] En algunos casos, la adición de grupos tales como iones halógeno, ciano o nitrato, ha demostrado ser capaz de detener su crecimiento, actuando así como cortadores de polímeros.^[8,9]

Teniendo en cuenta esta idea, el diseño de bloques de construcción capaz de combinarse de la manera deseada es un método atractivo para sintetizar compuestos con una longitud de cadena precisa.^[10] Esta estrategia tiene la ventaja de controlar el número exacto de interacciones metalofílicas, permitiendo el diseño de complejos con diferentes longitudes mediante el autoensamblaje de determinadas unidades como si se tratase del encaje de las piezas de un puzzle (ver figura 2.1). Así, se podrían obtener desde especies de baja nuclearidad hasta polímeros.^[11]

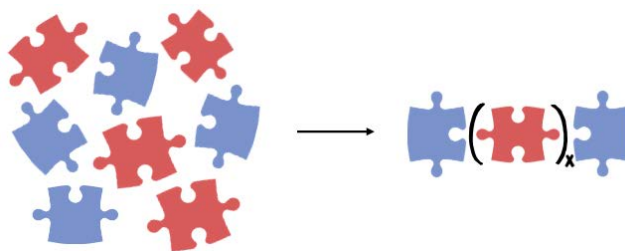


Figura 2.1. Representación del ensamblaje de piezas de construcción, donde los bloques azules corresponden a las piezas terminales y los rojos a las piezas centrales.

Otra estrategia que permite la variación de la estructura de un oligómero consiste en la unión de compuestos orgánicos volátiles a unidades estructurales incorporándose éstos a la red cristalina, lo cual podría también modificar sus propiedades ópticas.^[12] Esto nos lleva al concepto de polimorfismo, que se define como “fase sólida cristalina de un compuesto dado que da lugar, al menos, a dos diferentes organizaciones de la molécula en el espacio”.^[13] Dentro de esta categoría se encuentra el pseudopolimorfismo,^[14] subcategoría que hace referencia a la obtención de un compuesto en diferentes formas cristalinas que difieren en su naturaleza o estequiometría al incluir moléculas de disolvente. Así, controlando los factores que pueden afectar a la cristalización de un pseudopolimorfo concreto, se podrían controlar las propiedades del sólido cristalino obtenido.^[15]

El control exhaustivo de la formación de diferentes polimorfos ha sido reconocido como un gran objetivo para la producción de materiales sólidos funcionales debido a que las propiedades de estos materiales cristalinos pueden depender de sus estructuras cristalinas. Compuestos que sufren un cambio en su apariencia o en su luminiscencia cuando son expuestos a diferentes VOCs han sido la diana de muchos estudios en los últimos años por la gran variedad de posibles aplicaciones como sensores químicos.^[16]

Por otro lado, generalmente, cuando se modifica la presión de un sistema en equilibrio a temperatura constante, éste deja de estar en equilibrio y necesita reajustarse para volver a alcanzar un nuevo estado de equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier.^[17-19] Por lo tanto, otro aspecto a valorar en la modificación de las propiedades ópticas puede ser la aplicación de presión

sobre el sistema cristalino. Normalmente, al aplicar presión sobre una molécula, ésta tiende a comprimirse, modificando las distancias de interacción entre los metales y, por lo tanto, pudiendo modificar así sus propiedades ópticas, lo que incluye a su luminiscencia.^[20,21]

Además, se ha visto que la presión puede alterar las interacciones intermoleculares como pueden ser los enlaces de hidrógeno, pero también interacciones intramoleculares, dando lugar a cambios en la geometría, distancias y ángulos de enlace, conformaciones, número de coordinación, formación de nuevos enlaces y reordenación del disolvente.^[22,23]

En el caso particular de la formación de nuevos enlaces, éste es un campo en el que por el momento no hay muchos ejemplos en la bibliografía, y los que sí se conocen sufren una transición de fase que es la causante de esta nueva interacción.^[24]

Teniendo en cuenta todos estos antecedentes, nos planteamos en este capítulo un doble objetivo:

- En primer lugar, nos propusimos llevar a cabo la síntesis de unidades estructurales heterometálicas sencillas de oro(I) y plomo(II) con idea de combinarlos como bloques de construcción que se puedan unir entre sí a través de interacciones metalofílicas para dar lugar a la formación de complejos de diferente nuclearidad.

- En segundo lugar, nos planteamos estudiar el comportamiento de alguno de los compuestos sintetizados como sensor de VOCs enfrentándolo a diferentes disolventes, lo cual previsiblemente modificaría su luminiscencia. Así mismo, nuestro segundo objetivo también abarca el estudio del comportamiento de alguno de los nuevos complejos frente a altas presiones, con objeto de analizar sus cambios estructurales y de propiedades fotofísicas bajo presión.

2.2. CONTROL EN EL NÚMERO DE INTERACCIONES HOMO- Y HETEROMETÁLICAS A TRAVÉS DE UNIDADES Au(I)-Pb(II)

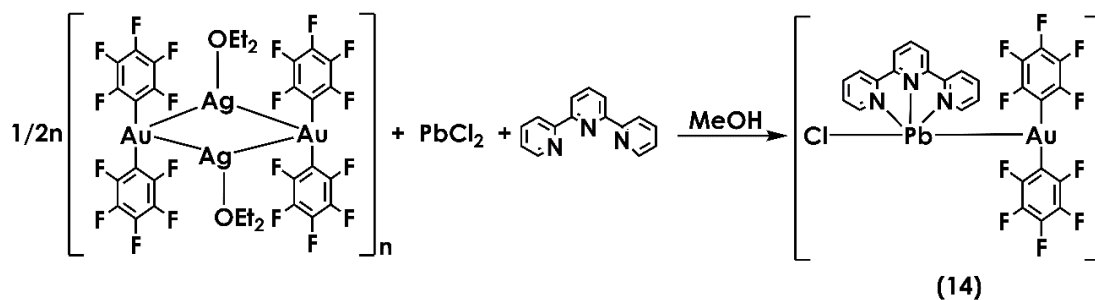
2.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 14 y 15.

Con objeto de sintetizar compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II) de diferente nuclearidad, ensayamos en primer lugar la reacción del precursor de oro y plata $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ con PbCl_2 en distintas proporciones molares en presencia de terpiridina como ligando neutro que entra a formar parte de la esfera de coordinación de plomo y lo estabiliza. Esta reacción se llevó a cabo inicialmente en metanol y en proporciones molares Au:Pb:terpy 2:1:1, conduciendo a la obtención de un compuesto de estequiometría $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (8), tal como se ha comentado en detalle en el capítulo 1, cuya naturaleza polimérica fue confirmada mediante difracción de rayos X y será comentada más adelante.

La relación molar Au:Pb empleada en la síntesis del compuesto 8 es la adecuada para que cada unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$ compense una de las cargas positivas del ion plomo(II), obteniéndose así unidades trinucleares Au-Pb-Au que pueden dar lugar a la formación de un polímero unidimensional mediante interacciones aurofilicas, situación habitual en este tipo de reacciones.^[25-27]

Con objeto de obtener unidades heterometálicas de oro(I) y plomo(II) de diferente nuclearidad y que no pudiesen dar lugar a esta polimerización, decidimos ensayar la misma reacción disminuyendo la proporción de oro a la mitad. De este modo, cada centro de plomo(II), previsiblemente, mantendría uno de los dos átomos de cloro del producto de partida, con lo que se limita la posibilidad de formar interacciones metalofilicas.

Efectivamente, cuando la reacción se lleva a cabo en proporciones molares Au:Pb:terpy 1:1:1, se produce la precipitación parcial de AgCl , obteniéndose el compuesto dinuclear $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}]$ (14), el cual se aísla como un sólido amarillo soluble en metanol y acetona e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano, con un rendimiento del 81 %.



Ecuación 2.1. Síntesis del compuesto 14.

Los datos analíticos y espectroscópicos del complejo 14 están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Así, su espectro de infrarrojo confirma la presencia de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I), dada la presencia de las bandas características de unidades $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ en torno a 769 (vs) y 947 (s) cm^{-1} , así como la coordinación del ligando neutro terpy al átomo de plomo al observarse una vibración media a 370 cm^{-1} , propia de enlaces metal-nitrógeno. Además, en el caso del compuesto 14 se observa una banda a 310 cm^{-1} , que pone de manifiesto la presencia de cloro unido a plomo (ver tabla 2.2.1).

Por su parte, el espectro de RMN de ^1H del compuesto 14 medido en DMSO deuterado muestra, al igual que en espectro de RMN de ^1H del compuesto 8, seis resonancias debidas a los hidrógenos aromáticos del ligando terpiridina entre 7.51 y 8.74 ppm (ver tabla 2.2.3). En cuanto a su espectro de RMN de ^{19}F , éste muestra nuevamente el patrón característico de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I), constituido por tres señales con integración relativa 2:1:2, y que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*, respectivamente (ver tabla 2.2.3).

Por otro lado, el espectro de masas MALDI-TOF(+) del derivado 14 muestra como pico base el correspondiente al fragmento $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ a una relación $m/z = 972$ y, aunque de menor intensidad, también se observa el pico correspondiente al fragmento $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ a una relación $m/z = 440$, mientras que en su espectro MALDI-TOF(-) se observa el pico debido al anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a $m/z = 530$.

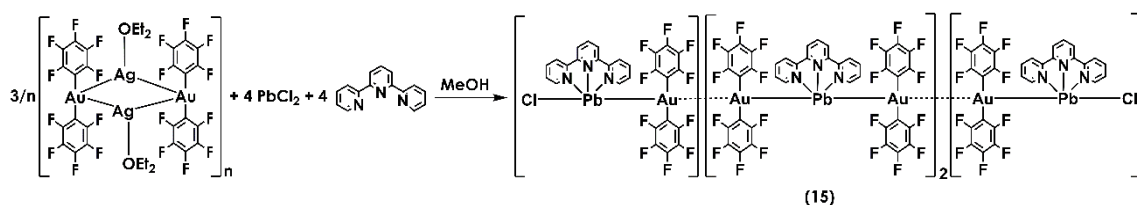
Por su parte, la medida de conductividad molar del complejo 14 en disolución de metanol arroja un valor de 99 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$; valor propio de

electrolito uni-univalente. Esto indica claramente la disociación de este compuesto en disolución en iones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y $[\text{PbCl}(\text{terpy})]^+$, como suele ser habitual en este tipo de compuestos que mantienen interacciones metalofílicas no soportadas en estado sólido.

Por último, la presencia de las mencionadas interacciones metal-metal en ambos derivados, así como la naturaleza polimérica del compuesto 8 se confirmó inequívocamente mediante la determinación de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X sobre monocristal, que será comentada en el siguiente apartado.

Una vez obtenidos estos dos compuestos, que constituyen los extremos de máxima y mínima nuclearidad posible, nos propusimos llevar a cabo la síntesis de especies de diferente nuclearidad formados a través de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ y $\text{Au}\cdots\text{Au}$, es decir, especies con diferente longitud de cadena intermetálica. Para ello, nos planteamos emplear como bloques de construcción o piezas de puzle las unidades trinucleares Au-Pb-Au presentes en el compuesto 8, que actuarían como piezas intermedias del puzle al poder establecer contactos aurofílicos por sus dos extremos, y las unidades dinucleares Cl-Pb-Au del compuesto 14, que actuarían como piezas terminales al poder formar interacciones aurofílicas únicamente por uno de sus extremos.

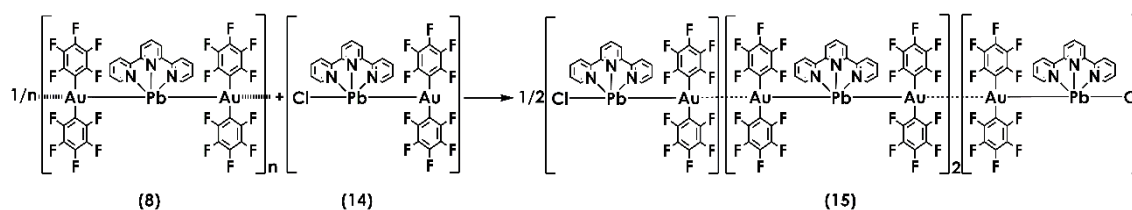
Así, ensayamos la misma reacción que en los casos anteriores en diferentes proporciones molares, siendo aquella en la que las proporciones $\text{Au}:\text{Pb}:\text{terpy}$ son 6:4:4 la única que nos permitió obtener un compuesto puro, concretamente la especie decanuclear $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_6\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}_2]$ (15), que se aísla como un sólido rojo soluble en metanol y acetona, e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano, con un rendimiento del 68 %.



Ecuación 2.2. Síntesis del compuesto 15.

Alternativamente, este mismo compuesto se obtuvo también al hacer reaccionar los compuestos 8 (que aporta la pieza intermedia) y 14 (que actúan

como piezas terminales) entre sí en las proporciones adecuadas, como se muestra en la ecuación 2.3. Así, podemos ver esta reacción como la formación de un puzzle de tres piezas, dos terminales y una interna.



Ecuación 2.3. Síntesis alternativa del compuesto 15.

Como hemos mencionado, llevamos a cabo intentos de obtener puzzles con un número de piezas internas (x) diferente a dos, si bien todos ellos resultaron infructuosos. Así, cuando se trataron de obtener especies de menor nuclearidad ($x = 0.5, 1$ o 1.5) se obtuvieron mezclas del nuevo compuesto 15 con el exceso sobrante de 14 inalterado, mientras que al intentar un mayor número de piezas internas ($x = 3-6$) el resultado fue invariablemente una mezcla del compuesto 15 con diferentes cantidades de la especie polimérica 8. Parece ser pues que las especies termodinámicamente estables son los derivados di-, deca- y polinucleares 8, 14 y 15.

Nuevamente, los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para el nuevo complejo 15 están de acuerdo con la estequiometría propuesta, confirmándose su nuclearidad y disposición de las piezas del puzzle mediante difracción de rayos X.

En el espectro de infrarrojo del compuesto 15 se pueden observar las bandas que se han comentado anteriormente para los compuestos 8 y 14, siendo las del grupo perhalofenilo unido a oro(I) a 767 y 955 cm^{-1} , así como la banda que muestra la presencia del ligando nitrógeno dador unido al centro de plomo a 372 cm^{-1} . Al igual que en el compuesto 14, también aparece la banda que pone de manifiesto la presencia de un átomo de cloro unido a plomo a 303 cm^{-1} (ver tabla 2.2.1).

Por su parte, el espectro de RMN de ^1H medido en DMSO como los compuestos 8 y 14 muestra las mismas seis señales debidas a los átomos de hidrógeno aromáticos del ligando terpiridina entre 7.53 y 8.75 ppm (ver tabla 2.2.3). Respecto al espectro de RMN de ^{19}F , se observan las tres señales

correspondientes a los núcleos de flúor inequivalentes en posiciones *orto*, *meta* y *para*, que consisten en dos multipletes centrados en -114.6 y -162.8 ppm y un triplete a -161.5 ppm, respectivamente.

Tabla 2.2.1. Datos espectroscópicos de los compuestos 14 y 15.

	IR				
	R	Pb–N	Pb–Cl	C=N	C=C
14	947	370	310	1593	1471
	769				
15	955	372	303	1591	1466
	767				

En cuanto a los espectros de masas del compuesto 15, se muestran los mismos picos que los obtenidos anteriormente para los compuestos 8 y 14, es decir, el pico correspondiente al fragmento catiónico $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ a una relación $m/z = 972$ y el fragmento $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ a una relación $m/z = 440$ para el espectro MALDI-TOF(+) y el pico del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a $m/z = 530$ para el espectro MALDI-TOF(-).

En cuanto a la medida de conductividad molar del complejo 15 en disolución de metanol, ésta arroja un valor de $365 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, valor propio de electrolitos uni-trivalentes. Esto indica, al igual que en el caso de los compuestos 8 y 14, la completa disociación de este compuesto en disolución en iones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ y $[\text{PbCl}(\text{terpy})]^+$.

Tabla 2.2.2. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 14 y 15.

	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
14	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	99
	440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$		
15	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	365
	440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$		

Tabla 2.2.3. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 14 y 15.

		^1H RMN						^{19}F RMN		
		H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	F _o	F _p	F _m
14	7.51 (ddd, 2H)		8.02 (td, 2H)							
	$^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_3) =$		$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim$			8.46				
	8.74 (m, 2H)	7.60, $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1)$	7.60, $^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_4)$	8.63 (m, 2H)	8.63 (d, 2H)		8.12 (t, 1H)	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F)	-162.8 (m, 4F)
		$= 4.77,$	$7.60,$	$(\text{m}, 2\text{H})$	$^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6)$		$^3\text{J}(\text{H}_6-\text{H}_5)$		$^3\text{J}(\text{F}_p-\text{F}_m) =$	
		$^4\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_4) =$	$^4\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) =$		$^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6)$		$= 7.78]$		$21.1]$	
		1.10]	1.79]		$= 7.78]$					
15	7.53 (ddd, 2H)		8.04 (td, 2H)							
	$^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_3) =$		$^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim$			8.47				
	8.75 (m, 2H)	7.53, $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1)$	7.58, $^3\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_4)$	8.64 (m, 2H)	8.64 (d, 2H)		8.13 (t, 1H)	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F)	-162.8 (m, 4F)
		$= 4.78,$	$7.58,$	$(\text{m}, 2\text{H})$	$^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6)$		$^3\text{J}(\text{H}_6-\text{H}_5)$		$^3\text{J}(\text{F}_p-\text{F}_m) =$	
		$^4\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_4) =$	$^4\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_1) =$		$^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6)$		$= 7.70]$		$21.6]$	
		1.20]	1.86]		$= 7.70]$					

2.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 8, 14 y 15.

Las estructuras cristalinas de los complejos 8, 14 y 15 se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristales obtenidos por diversas técnicas de cristalización. Los cristales de los complejos 14 y 15 se formaron tras la evaporación lenta del disolvente de una disolución del complejo en tolueno; mientras que los del complejo 8 (ver figura 2.2.1) se obtuvieron mediante difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada de éste en metanol.

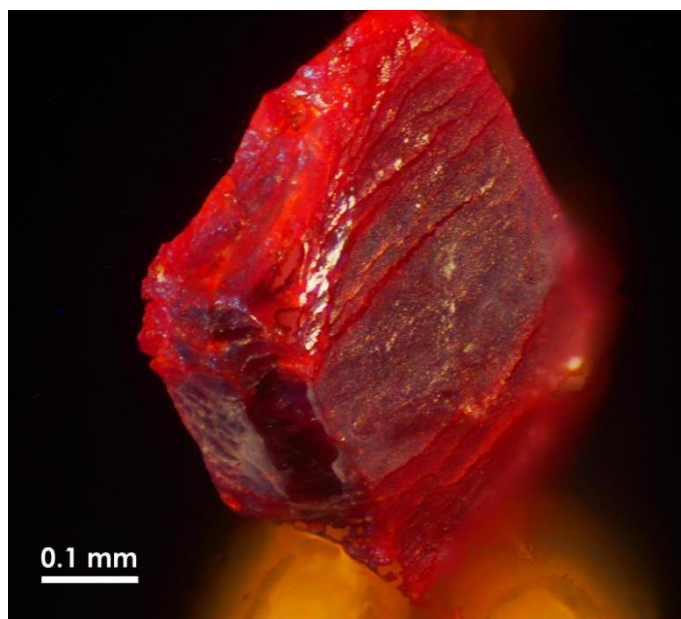


Figura 2.2.1. Fotografía aumentada de un monocristal del compuesto 8.

La estructura cristalina del compuesto 8 está constituida por unidades hexanucleares Au-Pb-Au-Au-Pb-Au en las que los iones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ se unen a través de contactos metalofílicos no soportados $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ y $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Estas unidades hexanucleares se encuentran además interconectadas a través de interacciones aurofílicas débiles (distancia Au-Au de $3.3060(5)$ Å), dando lugar a la formación de una cadena polimérica que crece a lo largo del eje 010 en la red cristalina. En cuanto a las distancias Au-Pb, éstas oscilan entre $2.8964(5)$ y $2.9670(5)$ Å (ver tabla 2.2.4), siendo más cortas que las encontradas en otros compuestos descritos en la bibliografía donde la interacción heterometálica no se encuentra soportada por ningún ligando puente, como en el compuesto $[\text{AuPb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$, con una distancia Au-Pb de $3.0954(4)$ Å.^[28]

Por su parte, la distancia de la interacción aurofílica dentro de la unidad hexanuclear es de 3.1315(5) Å, es decir, considerablemente más corta que la que da lugar a la formación del polímero unidimensional (3.3060(8) Å). Esto parece indicar una mayor estabilidad de dicha unidad hexanuclear, que es precisamente la pieza central del compuesto 15, lo que podría explicar la facilidad para formar dicho compuesto y el hecho de que no se obtengan especies de diferente nuclearidad.

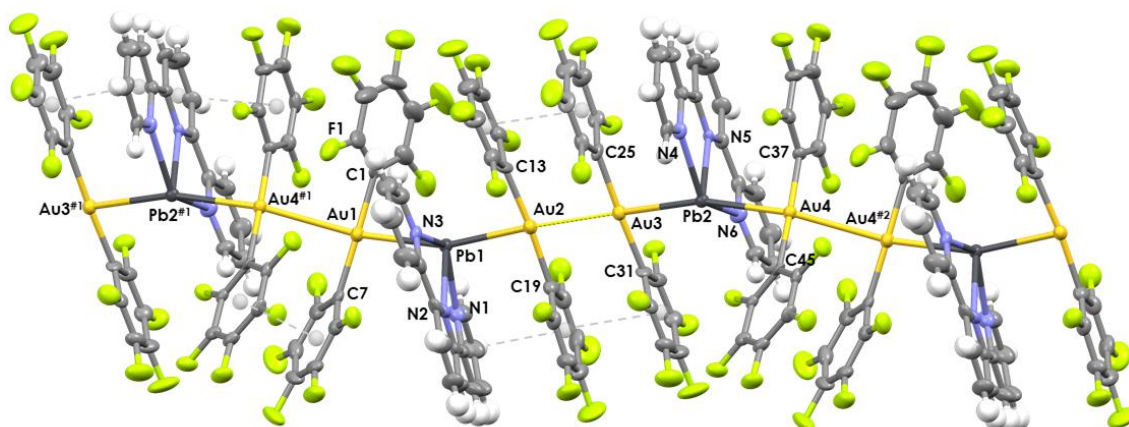


Figura 2.2.2. Estructura cristalina del compuesto 8.

Los átomos de oro muestran, como era de esperar, un entorno de coordinación lineal (C-Au-C entre 175.5(4) y 177.5(3)°) por unión a dos grupos pentafluorofenilo con distancias Au-C que oscilan entre 2.048(8) y 2.075(7) Å, valores típicos en bis(pentafluorofenil)aurato(I). Si consideramos las interacciones metal-metal, podría decirse que los átomos de oro internos de la unidad hexanuclear (Au(2) y Au(3)) muestran un entorno de coordinación plano-cuadrado, observándose ángulos Pb-Au-Au de 171.82(2) y 175.97(2)°, mientras que los átomos de oro externos (Au(1) y Au(4)) presentan ese entorno bastante más distorsionado, con ángulos Pb-Au-Au de 153.60(2) y 158.11(2)° (ver tabla 2.2.4).

Por su parte, los centros de plomo se encuentran enlazados al ligando terpiridina a través de sus tres átomos de nitrógeno con distancias de enlace Pb-N que varían entre 2.451(6) y 2.526(6) Å, todas ellas dentro del rango habitual para distancias Pb-N en compuestos de plomo(II) *hemidirigidos* que contiene ligandos terpiridina o derivados (2.43–2.58 Å).^[29,30] Como puede verse

claramente, los átomos de plomo muestran un entorno *hemidirigido* con las moléculas de terpiridina prácticamente perpendiculares a las líneas Au-Pb-Au, que muestran ángulos Au-Pb-Au de 160.20(2) y 164.42(1)°. Además, como puede verse en la figura 2.2.3 los ligandos terpiridina se disponen alternativamente hacia arriba y abajo a lo largo de la cadena intermetálica.

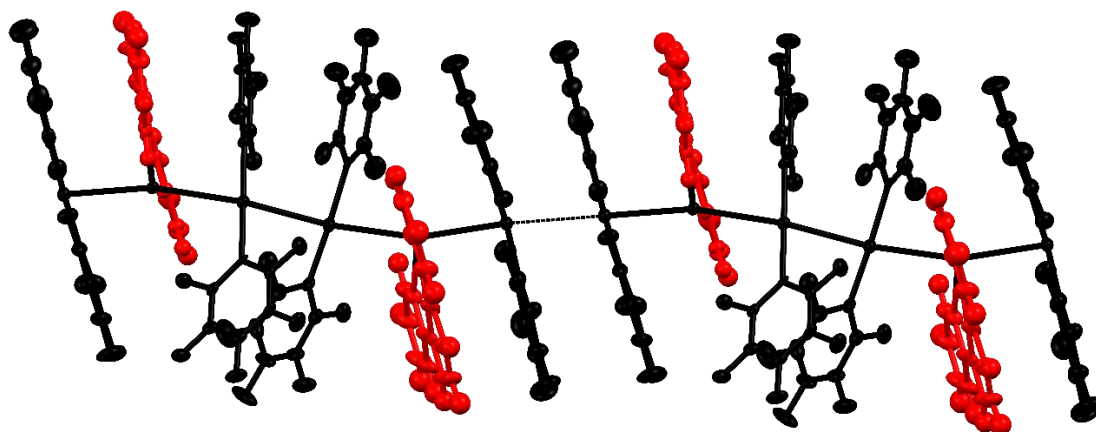


Figura 2.2.3. Disposición del ligando terpiridina a lo largo de la cadena polimérica en 8.

Finalmente, la presencia de interacciones π - π entre anillos pentafluorofenilo adyacentes o entre un anillo perhalofenilo y un anillo de piridina (distancia entre los centroides comprendidos en el rango 3.435–3.878 Å) refuerza los contactos intermetálicos y ayuda a la estabilización de la estructura polimérica.

Además, algo que se ha observado en la estructura cristalina del compuesto 8 que no se observa en las otras dos estructuras es que, desde una vista del empaquetamiento del compuesto 8 desde el eje cristalográfico *b* (ver figura 2.2.4) pone de manifiesto la presencia de canales vacíos paralelos a este eje. Estas cavidades presentan un diámetro de unos 17.6 Å, tamaño suficientemente grande como para poder acomodar pequeñas moléculas orgánicas, por lo que es un buen candidato para estudiar su comportamiento frente a VOCs.

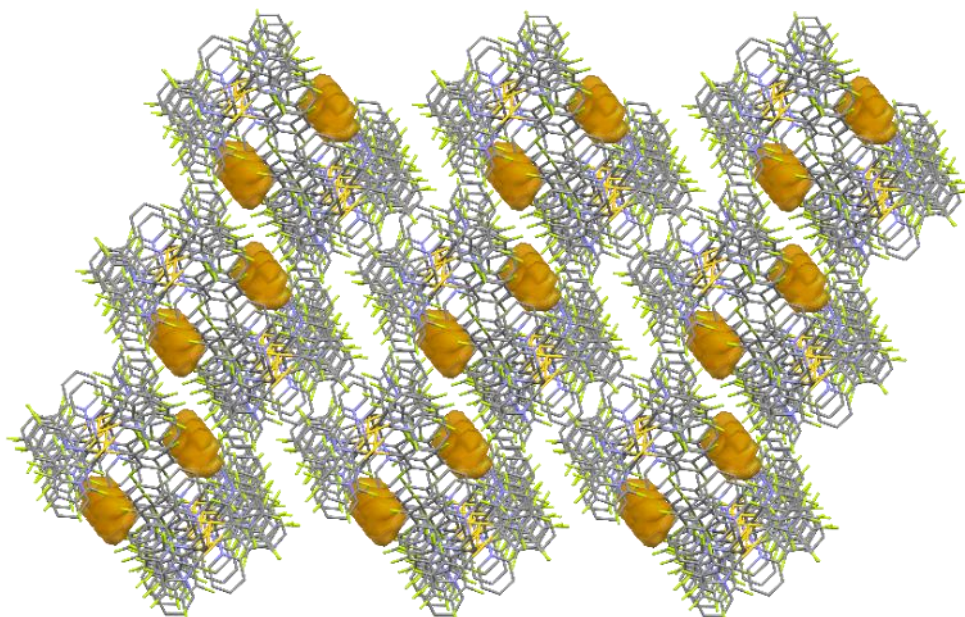


Figura 2.2.4. Estructura cristalina del compuesto 8 vista a través del eje cristalográfico *b*, donde las bolas naranjas representan los canales.

Por otro lado, la estructura cristalina del compuesto 14 está constituida por moléculas dinucleares discretas (ver figura 2.2.5), cada una de las cuales está formada por un catión $[\text{PbCl}(\text{terpy})]^+$ y un anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ unidos por medio de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ de 3.2957(6) Å, que es considerablemente más larga que las distancias Au-Pb encontradas en el compuesto 8, lo que pone de manifiesto la mayor influencia estructural *trans* del ligando cloro comparado con el grupo bis(aril)aurato(I). El centro de oro presenta de nuevo un entorno de coordinación lineal, con distancias Au-C (2.054(12) y 2.067(12) Å), similares a las observadas en la estructura de 8.

Por su parte, el centro de plomo(II) se une a los tres átomos de nitrógeno del ligando neutro terpiridina, con distancias de enlace Pb-N que oscilan entre 2.468(9) y 2.358(10) Å, también del mismo orden que las descritas para el compuesto 8. El átomo de plomo completa su esfera de coordinación con un átomo de cloro, mostrando una distancia de enlace Pb-Cl de 2.573(3) Å, siendo ésta la distancia Pb-Cl más corta descrita hasta el momento para un compuesto organometálico de plomo(II).^[31-33]

Al igual que en la estructura del compuesto 8, el centro de plomo muestra un entorno *hemidirigido* y con el ligando tridentado aproximadamente

perpendicular al eje Cl-Pb-Au, que muestra un ángulo de 169.84(7)° (ver tabla 2.2.4).

Tabla 2.2.4. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos 8, 14 y 15.

	Compuesto 8	Compuesto 14	Compuesto 15
Au-Pb	2.8964(5), 2.9402(5), 2.9413(5), 2.9670(5)	3.2957(6)	2.8777(9), 2.8837(9), 2.9315(9), 2.9332(9), 3.2183(9), 3.2719(9)
Au-Au	3.3060(5), 3.1315(5)	-	2.9877(9), 3.0220(10), 3.0376(9)
Au-C	2.048(8)–2.075(7)	2.054(12), 2.067(12)	2.036(15)–2.093(15)
Pb-N	2.451(6)–2.526(6)	2.468(9), 2.505(10), 2.538(10)	2.4442(11)–2.562(13)
Pb-Cl	-	2.573(3)	2.652(5), 2.643(4), 3.307(4), 3.319(4)
C-Au-C	175.5(4), 175.8(3), 176.2(3), 177.5(3)	177.3(4)	176.9(6), 177.5(6), 177.5(7), 178.3(7), 178.5(6), 179.5(6)
N-Pb-N	65.4(2)–131.1(2)	64.6(3), 65.9(3), 127.9(3)	63.3(4)–131.5(4)
Au-Pb-Au	160.20(2), 164.42(1)	-	163.55(3), 164.13(3),
Pb-Au-Au	153.60(2), 158.11(2), 171.82(2), 175.97(2)	-	159.54(3), 162.72(3), 165.26(3), 170.39(3), 170.95(3), 171.68(3)
Au-Pb-Cl	-	169.84(7)	162.77(12), 166.63(10)

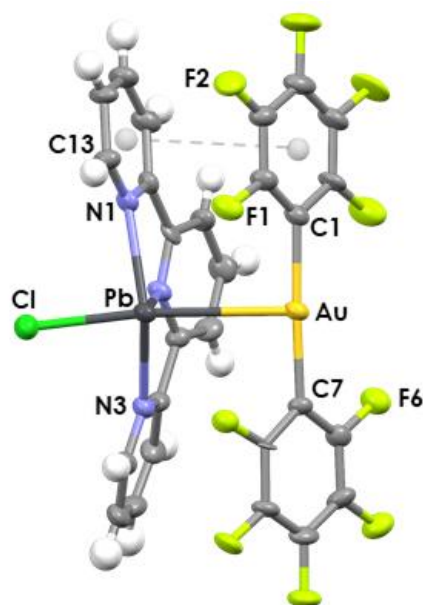


Figura 2.2.5. Estructura cristalina del compuesto 14.

Finalmente, el complejo 15, que cristaliza con 3.75 moléculas de tolueno por molécula de compuesto, representa un sorprendente ejemplo de una molécula decanuclear Au_6Pb_4 que resulta de la combinación de bloques que encajan a la perfección entre ellos como piezas de puzle (un fragmento central AuPbAuAuPbAu y dos terminales AuPbCl), en el cual los átomos de cloro actúan como cierre para evitar el crecimiento de la cadena metálica mediante interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (ver figura 2.2.6). Estas tres piezas se conectan entre sí a través de interacciones aurofílicas similares ($\text{Au-Au} = 3.0220(10)$ y $3.3077(9)$ Å), que son ligeramente más largas que el contacto $\text{Au}\cdots\text{Au}$ central que forma parte de la pieza hexanuclear interna ($\text{Au-Au} = 2.9877(9)$ Å). Además, estas tres interacciones aurofílicas son más fuertes que los contactos $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intra- e intermoleculares observadas en la estructura del compuesto 8, que presenta distancias Au-Au de $3.1315(5)$ y $3.3060(5)$ Å, respectivamente (ver tabla 2.2.4). En lo que respecta a las distancias Au-Pb , en éstas se pone nuevamente de manifiesto la mayor influencia estructural *trans* del ligando cloro al compuesto con el metaloligando bis(aril)aurato(I), al observarse distancias Au-Pb de $3.2183(9)$ y $3.2719(9)$ Å (del mismo orden que la distancia Au-Pb encontrada en 14), cuando el átomo en *trans* a oro es un cloro, mientras que si se trata de otro centro de oro(I), las distancias Au-Pb oscilan entre $2.8777(9)$ y $2.9332(9)$ Å (del mismo orden que las distancias Au-Pb descritas para el compuesto 8).

Por su parte, los entornos de coordinación de los dos tipos de centro metálico son semejantes a los observados en los derivados 8 y 14, mostrando distancias y ángulos de enlace que no difieren significativamente de los anteriormente descritos para esas estructuras. Así, las distancias Au-C (2.036(15)–2.093(15) Å) y Pb-N (2.442(11)–2.562(13) Å) muestran valores típicos para los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$, respectivamente, siendo la única diferencia digna de mención la encontrada en las distancias Pb-Cl, que muestran valores de 2.652(5) y 2.643(4) Å, claramente superiores al encontrado en la estructura del complejo 14 para ese mismo enlace (2.573(3) Å). Este hecho puede explicarse fácilmente al observar que los átomos de cloro en la estructura de 15·3.75tolueno actúan como puente entre los centros de plomo terminales de dos unidades decanucleares adyacentes, como muestra la figura 2.2.7, de modo que cada cloro establece una interacción adicional $\text{Pb}\cdots\text{Cl}$, con distancias de 3.307(4) y 3.319(4) Å, que son las responsables de la elongación de los enlaces Pb-Cl intermoleculares.

Nuevamente, las interacciones metalofílicas están estabilizadas por contactos π - π entre grupos perhalofenilo vecinos, o entre un anillo aromático del ligando terpiridina y un grupo pentafluorofenilo (ver figura 2.2.6), con distancias entre centroides comprendidas entre 3.578 y 3.890 Å.

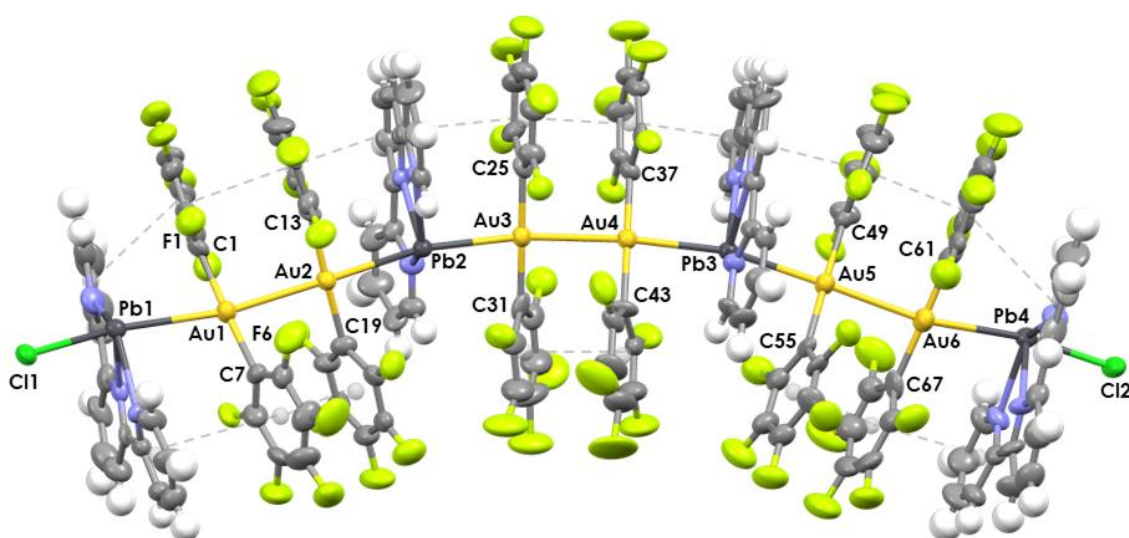


Figura 2.2.6. Estructura cristalina del compuesto 15.

Finalmente, como hemos dicho, el entorno de coordinación de los metales es muy similar al descrito para las estructuras de los compuestos 8 y 14, aunque hay una diferencia en la disposición de las moléculas de terpiridina: mientras que en el compuesto 8 los ligandos están colocados alternativamente arriba y abajo a lo largo de la cadena intermetálica, en la estructura de 15·3.75tolueno muestran una disposición a lo largo de la cadena decanuclear formando una hélice, como puede observarse en la figura 2.2.8.

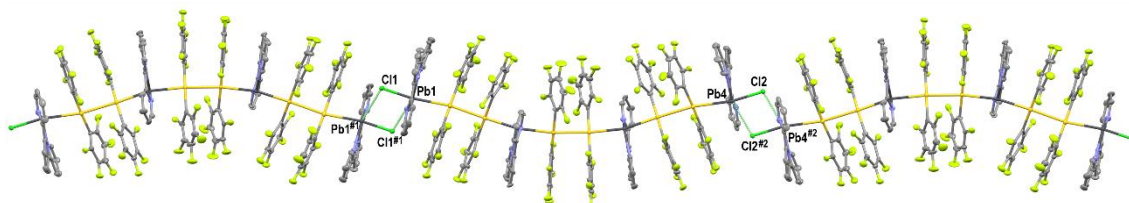


Figura 2.2.7. Crecimiento unidimensional del compuesto 15·3.75tolueno a través de contactos Pb...Cl entre moléculas decanucleares adyacentes.

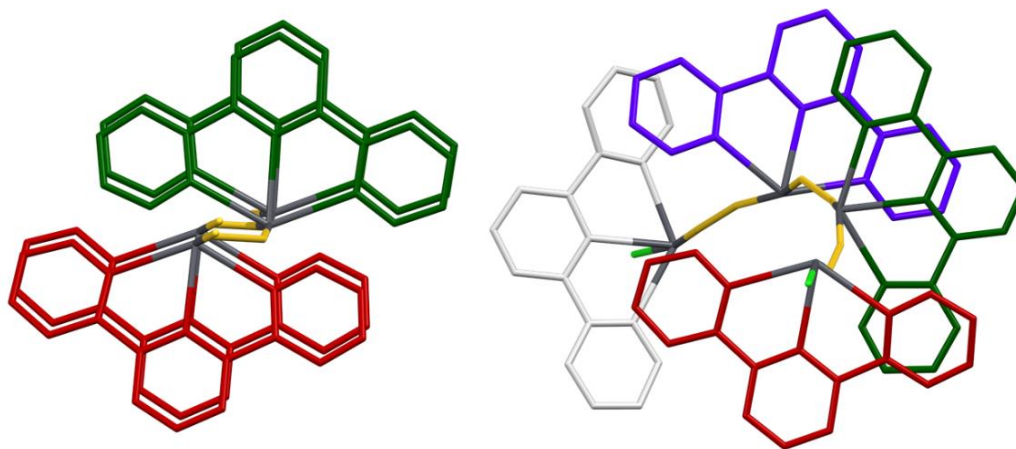


Figura 2.2.8. Disposición de las moléculas de terpiridina a lo largo de la cadena en las estructuras 8 (izquierda) y 15·3.75 (derecha).

2.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 8, 14 y 15.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de los complejos 8, 14 y 15, así como del precursor de oro $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y del ligando terpiridina, en disoluciones diluidas de éstos en dimetilsulfóxido.

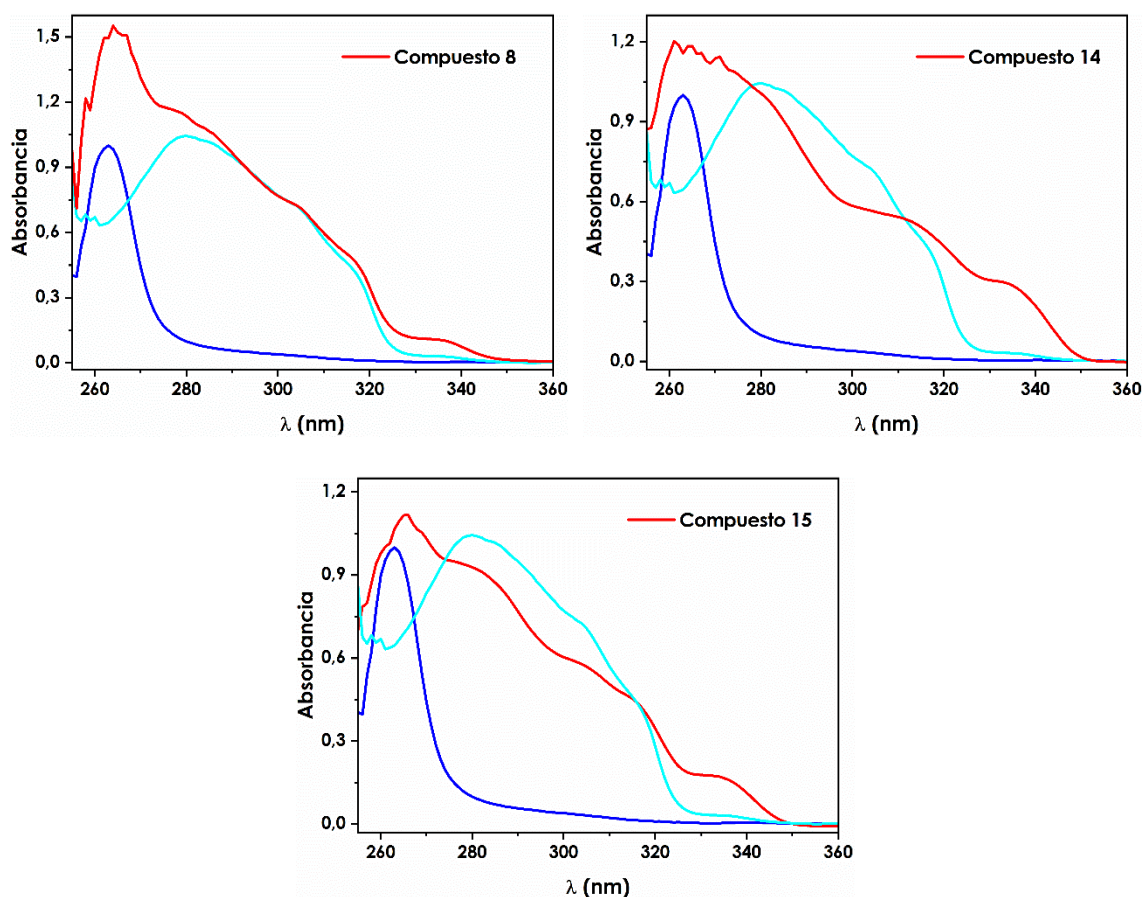


Figura 2.2.9. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 8, 14 y 15 (rojo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (azul oscuro) y del ligando terpiridina (azul claro) en DMSO.

Los tres compuestos presentan cuatro bandas de absorción prácticamente idénticas, siendo la más intensa la de mayor energía, que aparece a 265 nm, y que se observa también en el espectro de absorción del precursor de oro(I), por lo que puede ser asignada a transiciones que involucran a orbitales π de los anillos perhalofenilo. Por su parte, las otras tres absorciones, que aparecen a 283, 314 y 335 nm, se corresponden con las bandas encontradas en el espectro de absorción del ligando terpiridina, por lo que se pueden asociar a transiciones internas del ligando.

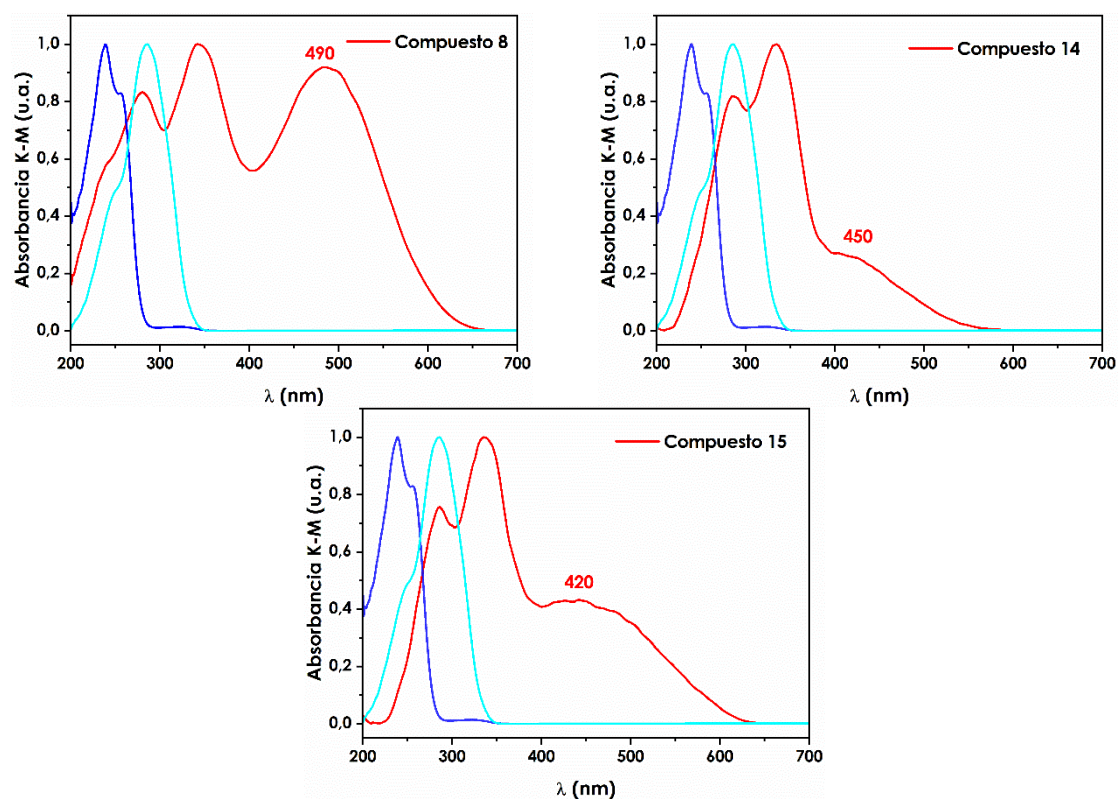


Figura 2.2.10. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos 8, 14 y 15 (rojo), del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (azul oscuro) y del ligando terpiridina (azul claro).

Por otro lado, se llevaron a cabo las medidas de absorción en estado sólido de los tres compuestos, así como del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y del ligando terpiridina libre. En los espectros de los tres compuestos se observan tres bandas diferenciadas, coincidiendo la primera de ellas con el espectro del ligando terpiridina. Sin embargo, ninguna de las dos bandas que se observan a menor energía aparece en los espectros de absorción de los precursores de oro(I) y terpiridina, por lo que, tentativamente, se puede asociar el origen de estas nuevas absorciones con la presencia de interacciones metalofílicas. Además, el diferente número y magnitud de dichas interacciones en los tres compuestos estaría de acuerdo con el desplazamiento de la banda de menor energía en estos espectros (ver a continuación).

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K, ya que se comprobó que ninguno de ellos presenta luminiscencia en disolución, lo que está de acuerdo con la ruptura de las interacciones entre los metales al disolverlos, si éste es el origen de dichas emisiones.

Así, el compuesto 8 a temperatura ambiente presenta una luminiscencia de color rojo, obteniéndose un máximo de emisión a 670 nm (máximo de excitación a 580 nm) mientras que, al bajar la temperatura a 77 K, la emisión se desplaza 10 nm hacia el rojo, es decir, el máximo de emisión aparece a 680 nm, con el máximo de excitación en este caso a 550 nm.

Por otro lado, el compuesto 14 muestra una luminiscencia de color amarillo con una banda de emisión a 595 nm (máximo de excitación a 420 nm) a temperatura ambiente mientras que, como en el caso anterior, al descender la temperatura, se desplaza hacia el rojo hasta los 625 nm con un máximo de excitación que se recoge desde 360 nm hasta 420 nm.

Por último, en el espectro de emisión del compuesto 15 se observa una banda a 650 nm a temperatura ambiente (máximo de excitación a 600 nm) que, de nuevo, al bajar la temperatura hasta 77 K se desplaza hasta 710 nm, con un máximo de excitación a 570 nm.

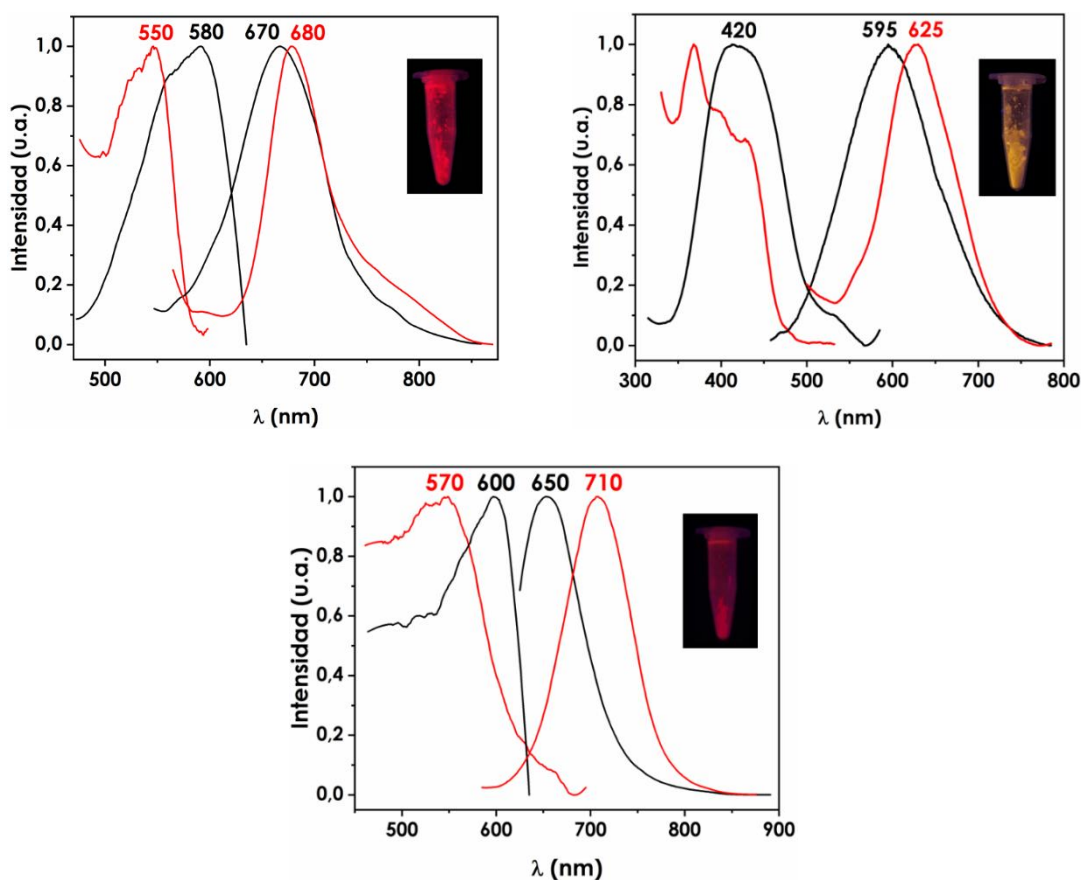


Figura 2.2.11. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 8 (arriba, izquierda), 14 (arriba, derecha) y 15 (abajo) a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Al comparar los máximos de emisión de los espectros de los tres compuestos con sus estructuras, podemos observar cómo al aumentar el número de interacciones aurofilicas, la emisión se desplaza hacia el rojo. Así, el compuesto 14, que no presenta ninguna interacción Au...Au tiene su máximo de emisión a 595 nm, mientras que el compuesto 15, que presenta en su estructura tres interacciones aurofilicas, muestra una emisión a 650 nm y, por último, el compuesto 8, que presenta un número infinito de interacciones de este tipo, presenta una emisión menos energética que el compuesto 15, a 670 nm. Este mismo tipo de observación ya se habría hecho anteriormente en compuestos con interacciones aurofilicas y fue descrito por primera vez en el año 2000 (ver figura 2.2.12).^[34]

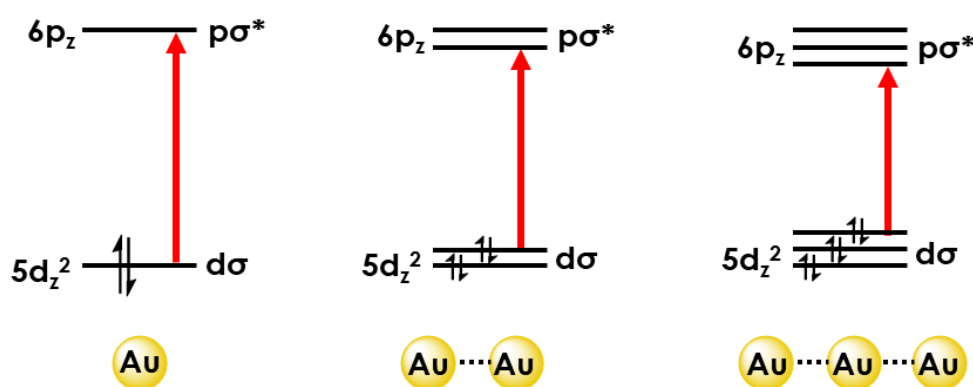


Figura 2.2.12. Diagrama de orbitales moleculares al aumentar el número de interacciones metálicas.

Se puede observar cómo, en los tres compuestos, al disminuir la temperatura desde temperatura ambiente hasta 77 K, la banda de emisión se desplaza hacia menores energías. Esto podría ser debido a que, al disminuir la temperatura, la distancia entre los metales se acorta, y la diferencia HOMO-LUMO entre los orbitales frontera se hace más pequeña, desplazándose así hacia menores energías (ver figura 2.2.13).

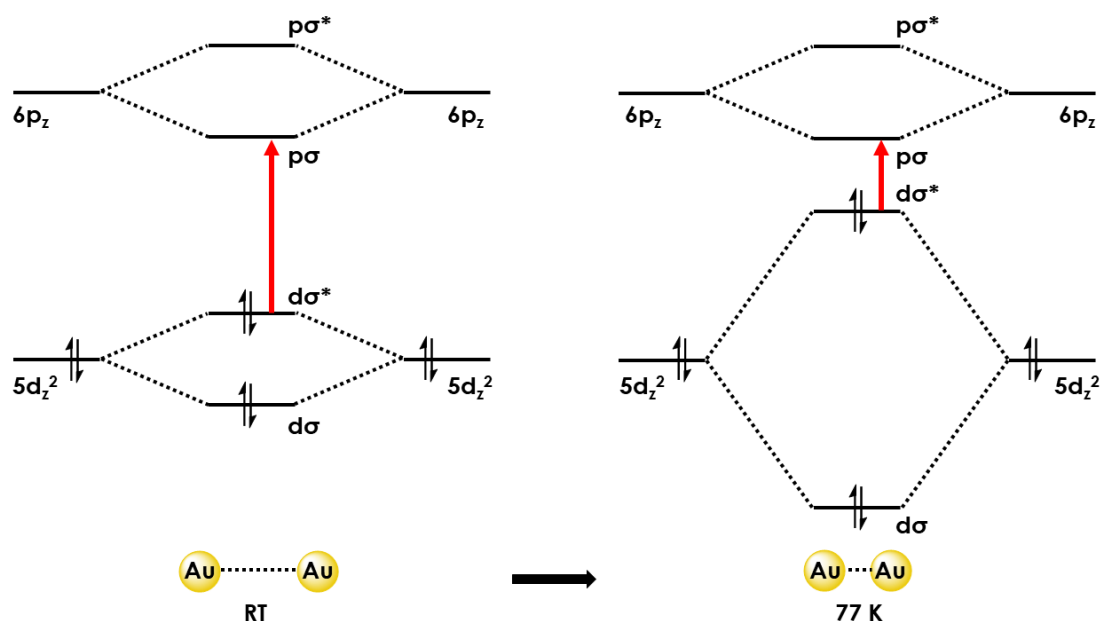


Figura 2.2.13. Diagrama de orbitales moleculares al disminuir la temperatura.

Por último, se midieron los tiempos de vida de emisión de los tres compuestos en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K, así como el rendimiento cuántico de los mismos a temperatura ambiente. En los tres casos se han obtenido valores de tiempos de vida en el rango de los cientos de nanosegundos a temperatura ambiente. Así, los valores obtenidos son 219.6, 183.4 y 487.1 ns, respectivamente, lo que no podría descartar que el proceso de emisión pudiera tratarse de un proceso fosforescente, por lo que será estudiado en detalle a continuación a través de estudios computacionales. Además, estos complejos de Au(I)-Pb(II) muestran rendimientos cuánticos moderados, que van desde un 22 % a un 40 % (tabla 2.2.5).

Tabla 2.2.5. Propiedades fotofísicas de los compuestos 8, 14 y 15 en estado sólido.

	Compuesto 8	Compuesto 14	Compuesto 15
Em (ex)/nm (RT)	670 (580)	595 (420)	650 (600)
Em (ex)/nm (77 K)	680 (550)	625 (420)	710 (570)
τ (μs) (RT)	0.22	0.18	0.49
ϕ (RT)	22	40	37

2.2.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 8 y 14.

A continuación, nos propusimos llevar a cabo estudios teóricos sobre modelos basados en las estructuras de los compuestos 8 y 14 con objeto de determinar el origen de sus propiedades ópticas, así como de la naturaleza de las interacciones que estos compuestos presentan.

En primer lugar, realizamos cálculos puntuales de energía a nivel DFT de los que se pueden deducir las estructuras electrónicas de los modelos 8a y 14a. A partir de estas estructuras electrónicas se puede recabar información acerca del carácter los orbitales moleculares frontera para estos modelos a través de sus respectivos análisis de población.

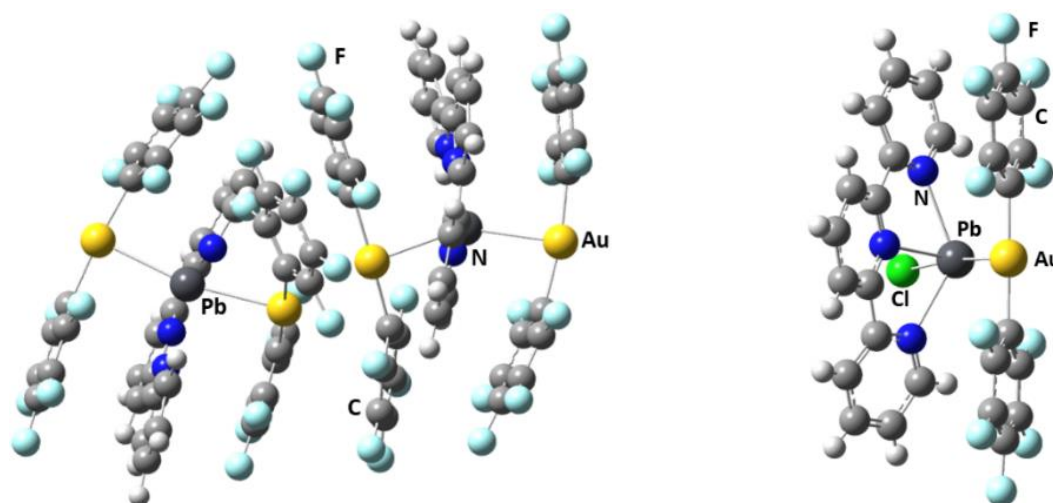


Figura 2.2.14. Sistemas modelo teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}_2]$ 8a (izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}]$ 14a (derecha).

A partir de estos dos modelos se ha llevado a cabo un estudio de los orbitales moleculares a través de un análisis de población para comprobar la contribución de cada átomo a cada orbital. Este estudio permite anticipar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotofísicas. A continuación, se describe el carácter de los orbitales moleculares que posteriormente aparecen involucrados en las excitaciones electrónicas.

En el caso del modelo 8a, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se centra en los centros metálicos, especialmente en los átomos de oro que mantienen la interacción aurofílica (66 %). Por otro lado, el orbital molecular

vacio de menor energía (LUMO) está localizado mayoritariamente en el ligando terpiridina (72 %), mientras que el orbital LUMO+4 se encuentra repartido casi a partes iguales entre la parte catiónica $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ (60 %) y la parte aniónica $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (40 %); por lo tanto, a la vista del carácter de los orbitales frontera, el origen de las propiedades emisivas del compuesto 8 podría estar asociado a una transferencia de carga desde el metal al ligando (MLCT), aunque no se puede descartar una contribución de una transición electrónica centrada en los metales.

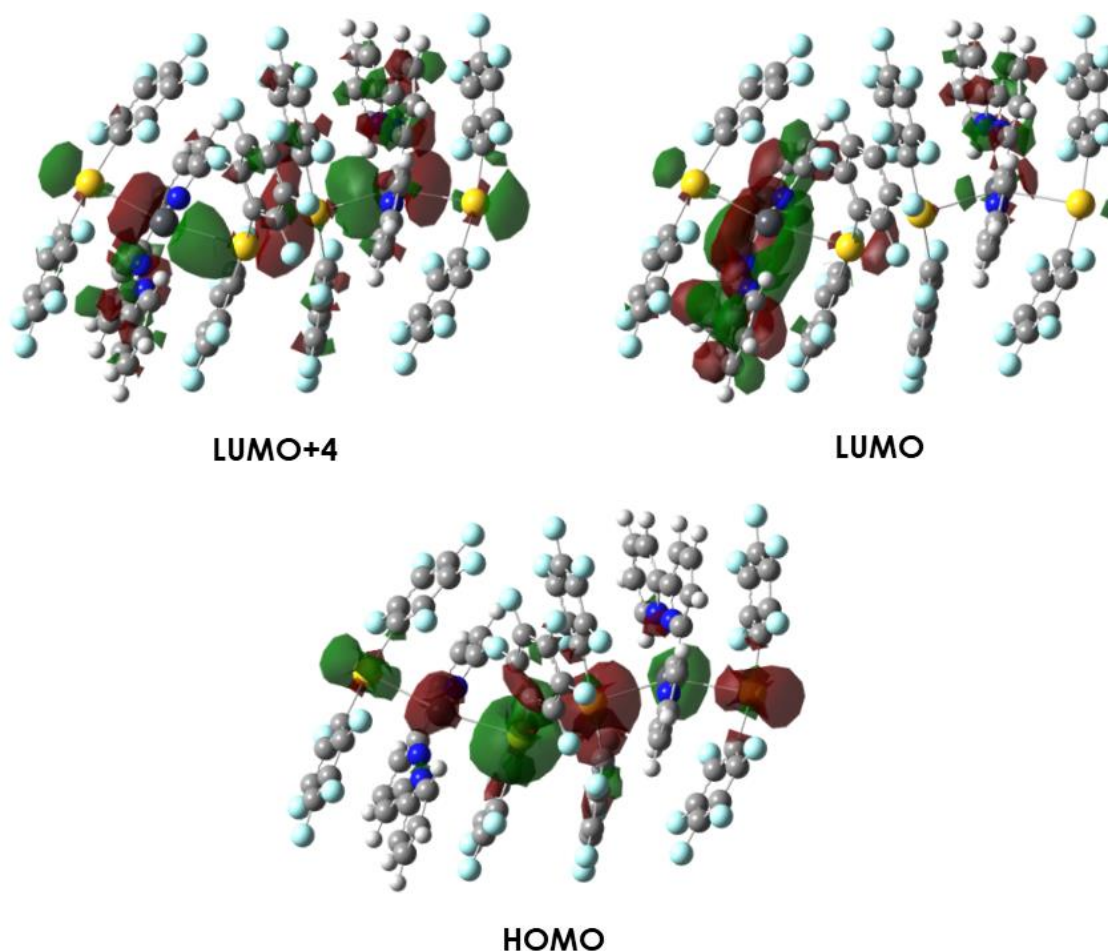


Figura 2.2.15. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 8a.

Por otro lado, el modelo 14a muestra el orbital HOMO centrado en el anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (98 %), mientras que el orbital HOMO-1 se localiza mayoritariamente en el centro de oro (65 %) con una pequeña contribución del átomo de cloro terminal (14 %). El orbital HOMO-6 se localiza en el ligando terpiridina (70 %). Por su parte, el orbital LUMO está localizado en la unidad

$[\text{PbCl}(\text{terpy})]^+$ (97 %), mientras que el orbital LUMO+5 se encuentra dividido entre el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (60 %) y el fragmento catiónico $[\text{PbCl}(\text{terpy})]^+$ (40 %). En este caso, el origen de la emisión del compuesto 14 podría asignarse tentativamente a una transición de transferencia de carga que involucra a ambos metales, asignación similar a la ya encontrada en bibliografía del compuesto heterometálico de Au-Pb dinuclear $[\text{Pb}\{\text{HBpz}_3\}\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$.^[35]

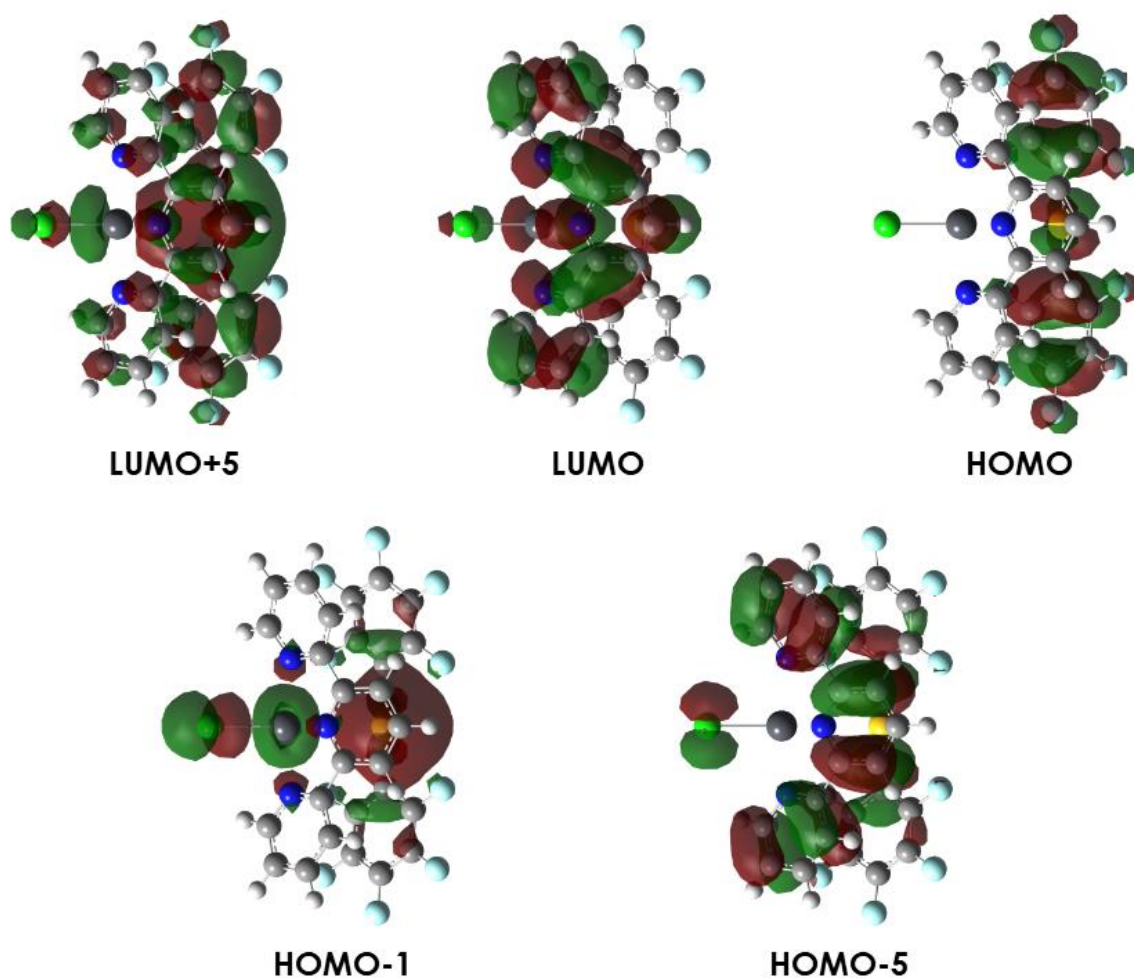


Figura 2.2.16. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 14a.

Tabla 2.2.6. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para los modelos 8a y 14a.

Modelo	Orbital	Au	C6F5	Pb	Terpiridina	Cl
8a	LUMO+4	19	21	31	29	-
	LUMO	7	8	13	72	-
	HOMO	66	18	12	3	-
14a	LUMO+5	14	46	12	3	1
	LUMO	0	1	4	93	1
	HOMO	19	79	0	1	0
	HOMO-1	65	9	8	4	14
	HOMO-6	2	21	0	70	7

Para poder evaluar el grado de implicación de estos orbitales en cada una de las transiciones electrónicas y, debido a que los datos experimentales obtenidos se encuentran en el rango de los nanosegundos, pudiendo ser un proceso fluorescente o fosforescente, hemos analizado mediante cálculos TD-DFT empleando el funcional b3lyp de estos modelos las primeras energías de excitación singlete-singlete y la primera energía de excitación triplete-triplete. Estos cálculos permiten la comparación entre los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido obtenidos experimentalmente y las excitaciones teóricas, así como confirmar el origen de la emisión de estos compuestos (ver figura 2.2.17).

Tabla 2.2.7. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos 8a y 14a. *Valor calculado como $2x | \text{coeff} |^2 \times 100$.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}} / \text{nm}$	f / s	Contribución*
8a	$S_0 \rightarrow S_1$	502.74	0.2430	HOMO \rightarrow LUMO (97 %)
	$S_0 \rightarrow S_{36}$	363.73	0.5078	HOMO \rightarrow LUMO+4 (65 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	543.05		HOMO \rightarrow LUMO (89 %)
14a	$S_0 \rightarrow S_2$	420.45	0.098	HOMO-1 \rightarrow LUMO (99 %)
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	323.11	0.0965	HOMO-6 \rightarrow LUMO (90 %)
	$S_0 \rightarrow S_{43}$	257.60	0.1617	HOMO \rightarrow LUMO+5 (66 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	446.36		HOMO \rightarrow LUMO (98 %)

Los cálculos TD-DFT sobre el modelo 8a muestran dos excitaciones intensas, a 502.7 y 363.7 nm. La excitación a 502.7 nm corresponde a la transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta a el carácter de los orbitales involucrados, permite asociar dicha excitación a una transferencia de carga desde los metales (en particular, los centros de oro) al ligando terpiridina. Por otro lado, la excitación calculada a 363.7 nm corresponde mayoritariamente a una transición HOMO \rightarrow LUMO+4, estando el orbital LUMO+4 deslocalizado en el fragmento catiónico $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$, aunque mayoritariamente en el centro de plomo, pudiendo asignarse a una transferencia de carga desde el metal al ligando (MLCT), aunque de nuevo no se puede descartar una contribución de una transición electrónica centrada en los metales. Además, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente de este compuesto, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 543 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos energética (ver figura 2.2.17 izquierda).

Como desde el punto de vista experimental el dato obtenido de la excitación responsable de la luminiscencia es 580 nm, podríamos correlacionar este valor con la excitación teórica de baja energía y, por lo tanto, atribuirlo a una transferencia de carga desde el oro al ligando neutro (MLCT).

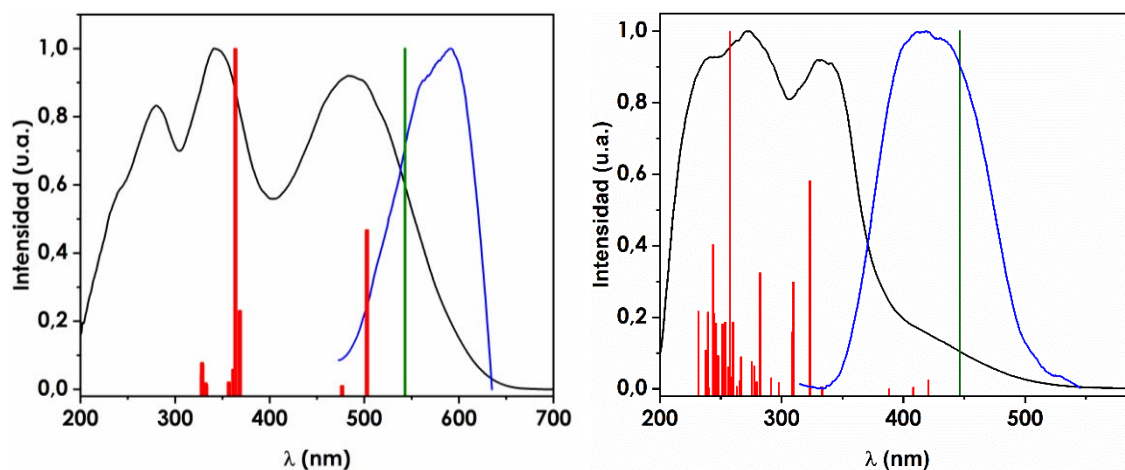


Figura 2.2.17. Comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido (negro), espectro de excitación experimental (azul), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) calculadas a partir del modelo 8a (izquierda) y 14a (derecha).

En el caso del modelo 14a aparecen varias excitaciones teóricas singlete-singlete de diferente naturaleza entre 323.1 y 243.7 nm, que describen las bandas observadas experimentalmente en el espectro de absorción más energéticas. La excitación que presenta una mayor intensidad (257.6 nm) consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO+5, estando este último orbital localizado en los ligandos perhalofenilo y en la terpiridina, por lo que esta transición es debida a una transferencia de carga desde el ligando perhalofenilo al ligando terpiridina, es decir, LLCT.

Por otro lado, la excitación a 323.1 nm consiste en una transición HOMO-6 \rightarrow LUMO, estando localizado el orbital HOMO-6 en el ligando terpiridina prácticamente en su totalidad, por lo que esta transición se corresponde con una transición intraligando (IL). Por último, a menores energías, a 420.5 nm, aparece también una excitación de baja fuerza de oscilador, la cual se corresponde con la transición HOMO-1 \rightarrow LUMO, estando el orbital HOMO-1 centrado en los átomos de oro, así que esta última transición tiene su origen en una transferencia de carga entre los metales, en este caso de oro, y el ligando terpiridina. Nuevamente, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente de este compuesto, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete al igual que para el modelo 8a, que aparece a 446 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, cuyo origen puede asociarse a una transferencia de carga desde los centros metálicos de oro al ligando neutro (ver figura 2.2.17 derecha).

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos en ambos modelos, se puede concluir que el origen de las propiedades emisivas de estos dos compuestos, es decir, el proceso de fosforescencia, se puede deber a transiciones de transferencia de carga, que van desde los centros metálicos de oro(I), o desde los ligandos perhalofenilo al ligando nitrógeno dador terpiridina en todos los casos.

2.2.5. Estudio teórico de las interacciones presentes en los complejos 8 y 14.

Con objeto de estudiar las disposiciones estructurales que presentan los compuestos 8 y 14, favorecidas por la presencia de interacciones metalofílicas, se explican a continuación los estudios teóricos a nivel DFT (*Density Functional Theory*), HF (Hartree-Fock) y MP2 (Møller-Plesset de segundo orden) que se han llevado a cabo a partir de diferentes modelos empleando el software Gaussian09.

En primer lugar, se ha estudiado el proceso isodésmico para la formación del compuesto 15 a partir de los compuestos 8 y 14. El modelo 15a se ha construido como un modelo decanuclear que representa al compuesto 15, mientras que los modelos 8a y 14a se construyeron a partir de la estructura de rayos X de los compuestos 8 y 14, respectivamente. Un modelo de mayor nuclearidad del compuesto 8 que permitiese estudiar la segunda interacción Au(I)···Au(I) que conduce a la polimerización resultaría demasiado grande, por lo que su estudio conllevaría un coste computacional demasiado elevado. Por esta razón el modelo empleado en el estudio se limitó a la unidad hexanuclear. Respecto al modelo teórico empleado para el estudio del compuesto 14 (14a), éste consiste en una molécula dinuclear discreta, en la que se puede analizar la interacción heterometálica Au(I)···Pb(II) y la fortaleza del enlace Pb-Cl.

Para llevar a cabo este estudio, se realizaron cálculos puntuales de energía sobre los tres modelos. Con estos datos es posible comprobar la estabilidad termodinámica de formación del modelo 15a con respecto a los correspondientes precursores, 8a y 14a, según un proceso isodésmico. Este proceso se puede cuantificar a partir de los valores de mínima energía que arrojan los cálculos puntuales a nivel DFT usando el funcional b3lyp de los modelos 8a, 14a y 15a.

Así, el análisis DFT de la entalpía del proceso isodésmico para la formación del modelo decanuclear 15a conduce a una reacción favorecida **termodinamicamente con una $\Delta H = -235$ kJ/mol**, de acuerdo con el resultado obtenido experimentalmente (ver figura 2.2.18 y tabla 2.2.8).

Tabla 2.2.8. Cálculos de energía puntual a nivel DFT para los modelos 8a, 14a y 15a.

$8a + 2\ 14a \rightarrow 15a$				
	Modelo 8a	Modelo 14a	Modelo 15a	ΔH^*
Energía (kJ/mol)	$-216.33 \cdot 10^5$	$-784.50 \cdot 10^4$	$-373.24 \cdot 10^5$	-235.49

*Valor calculado como $\Delta H = E_{\text{modelo 15a}} - (E_{\text{modelo 8a}} + 2 E_{\text{modelo 14a}})$.

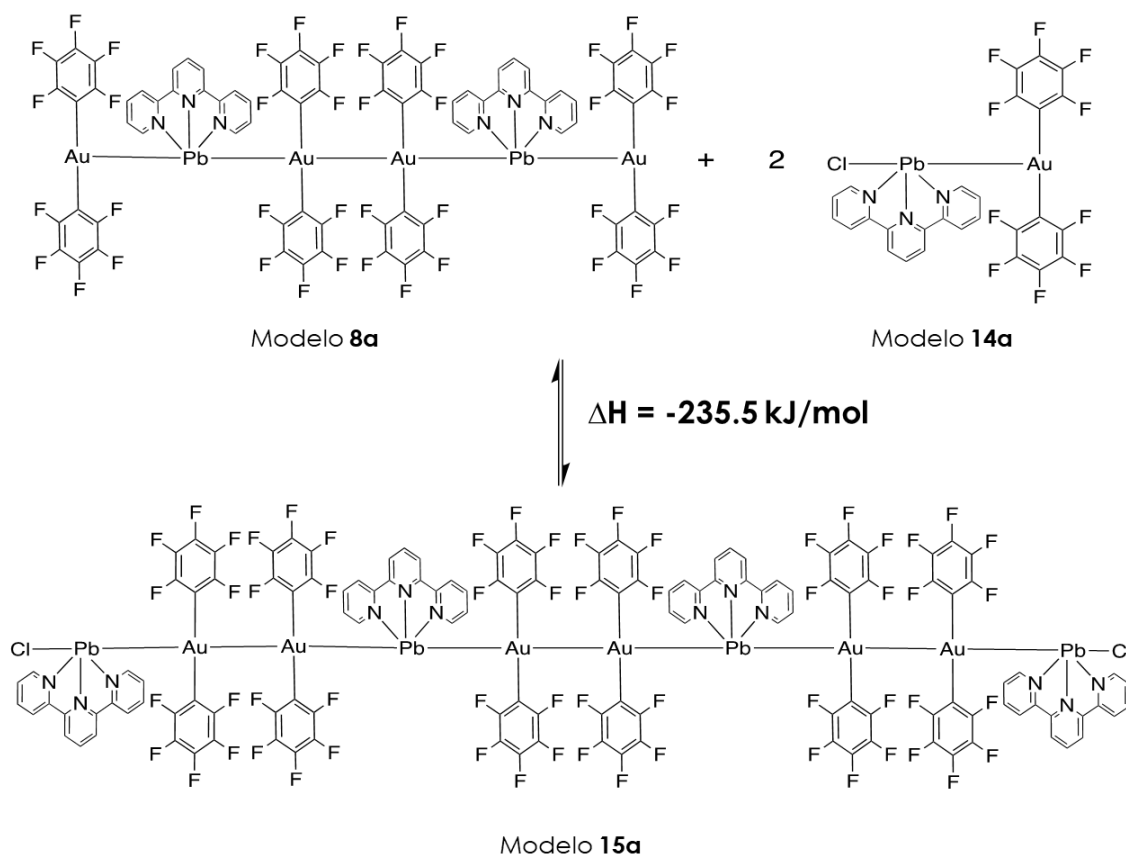


Figura 2.2.18. Proceso isodésmico para la formación del compuesto decanuclear 15 a partir de los compuestos 8 y 14.

Para poder analizar la energía de las interacciones Au...Pb y Au...Au se aplica la corrección de counterpoise que corrige el error de superposición de conjuntos de base (BSSE, *basis sets superposition error*) y que sirve como estimación de la energía de interacción entre dos fragmentos de la molécula, A y B. Esta energía de interacción se calcula como la energía total de la

molécula AB menos la energía de A (en presencia de los conjuntos de base de A y B) y menos la energía de B (en presencia de los conjuntos de base de A y B).

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

Ecuación 2.4.

Para estudiar el compuesto 8, se han construido dos modelos diferentes que han sido previamente optimizados; el modelo 8b, en el cual se han sustituido las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ terminales por átomos de cloro, y que se ha construido bajo una simetría C_i , y el modelo 8c, que se corresponde con la mitad de la unidad hexanuclear de la estructura obtenida por difracción de rayos X. El modelo 8b proporciona información acerca de la estabilización producida por la interacción $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$; mientras que con el modelo 8c se podrá evaluar la estabilización producida por la interacción heterometálica $\text{Au(I)} \cdots \text{Pb(II)}$. Para el estudio de la interacción aurofílica no se ha podido emplear un modelo que contenga toda la unidad hexanuclear debido al gran coste computacional que esto supondría. El modelo 14b corresponde a la estructura de rayos X obtenida para el compuesto 14, y con ella se estudia la estabilización producida por la interacción entre los metales, además de la estabilización producida por el enlace Pb-Cl. La elevada nuclearidad del compuesto 15 no nos permitió llevar a cabo alguno este estudio dado el elevado coste computacional que ello supondría por su número de interacciones.

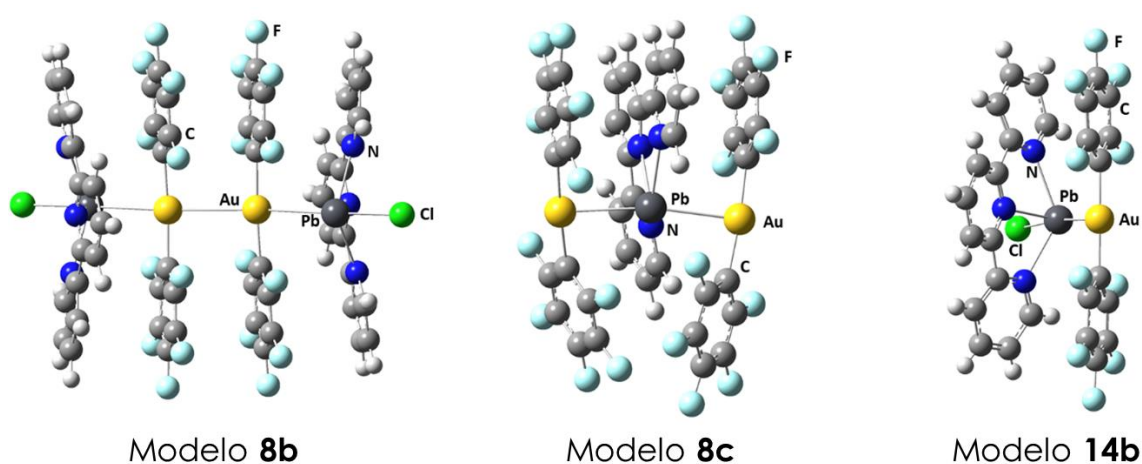


Figura 2.2.19. Sistemas modelo estudiados teóricamente.

A partir de estos modelos se puede calcular la energía de interacción entre los diferentes fragmentos de la molécula a nivel HF y MP2, utilizando la corrección de counterpoise para el error de superposición de los conjuntos de base (BSSE). El nivel HF representa la componente iónica de la interacción Au(I)···Pb(II), mientras que el nivel MP2 incluye tanto la componente iónica como la componente dispersiva, por lo que se puede obtener de manera aproximada la componente dispersiva como la diferencia entre las energías de interacción a nivel MP2 y HF.

Las interacciones Au(I)···Pb(II) obtenidas aplicando la corrección de counterpoise en ambos compuestos son atractivas, incluso al utilizar el nivel de teoría HF, con energías de interacción de -215.0 kJ/mol (8b), -235.6 kJ/mol (8c) y -225.0 kJ/mol (14b) (valores obtenidos a través de la ecuación 2.4), lo que sugiere una fuerte componente iónica, la cual está reforzada por una fuerte contribución de tipo dispersivo a nivel MP2, cuando los efectos de correlación se incluyen a este nivel, dando lugar a energías de estabilización mayores de -405.6 kJ/mol (8b), -448.8 kJ/mol (8c) y -352.6 kJ/mol (14b), valores similares a los ya reportados anteriormente.^[35] La interacción Au(I)···Pb(II) es más fuerte cuando el átomo de plomo(II) está rodeado por dos centros de Au(I), como ocurre en el modelo 8c (ver tabla 2.2.9). Estos resultados son del mismo orden que los reportados previamente para la interacción Au(I)···Pb(II) encontrada en el complejo [Pb{HB(pz)₃}Au(C₆Cl₅)₂] (-390.0 kJ/mol).^[35] Para el modelo 8b se obtiene una interacción atractiva Au(I)···Au(I) a nivel MP2 entre los centros de Au(I) con un valor de energía de interacción de -104,7 kJ/mol, la cual es repulsiva a nivel HF, lo que está de acuerdo con una naturaleza dispersiva. Este valor de energía entre los centros de oro es más alto que los descritos habitualmente para esta interacción, pero hay que tener en cuenta la presencia de dos interacciones π entre los ligandos perhalofenilo, cuyo valor de energía de interacción está incluido en el obtenido (-104.7 kJ/mol), por lo que la interacción Au(I)···Au(I) seguirá siendo atractiva, pero con un valor más próximo a los descritos habitualmente.^[36]

Por último, la energía del enlace Pb-Cl calculada para el modelo 14b a nivel MP2 muestra un valor de -539,9 kJ/mol, mientras que a nivel HF se obtiene un valor de -511.0 kJ/mol, lo que muestra un fuerte carácter iónico para el enlace Pb-Cl. La mayor estabilización del enlace Pb-Cl en comparación con la

interacción Au(I)⋯Pb(II) sugiere una clara preferencia de la formación del enlace Pb-Cl en términos de energía de estabilización. Este factor sería el punto clave en la formación del complejo decanuclear 15, en lugar de una mezcla de los compuestos 8 y 14, ya que esta estabilización adicional impediría el crecimiento de la cadena polimérica a través del autoensamblaje de "tapones" moleculares justo después de la formación de la unidad hexanuclear -Au-Pb-Au-Au-Pb-Au-.

Tabla 2.2.9. Energías de interacción (BSSE) a nivel HF y MP2 en los sistemas modelo 8b, 8c y 14b.

	Modelo 8b	Modelo 8c	Modelo 14b
Au(I)⋯Pb(II) HF	-215.0	-235.6	-225.0
Au(I)⋯Pb(II) MP2	-405.6	-444.8	-352.6
Au(I)⋯Au(I) HF	Repulsivo	-	-
Au(I)⋯Au(I) MP2	-104.7	-	-
Pb-Cl HF	-	-	-511.0
Pb-Cl MP2	-	-	-539.9

2.2.6. Análisis topológico de la densidad electrónica a través de un estudio combinado de QTAIM-ELF-NCI para el complejo 15.

Se han llevado a cabo cálculos computacionales para estudiar la topología de la densidad electrónica del compuesto 15, empleando para ello la teoría QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) y la función ELF (*Electron Localization Function*), combinándose con la caracterización de las interacciones no covalentes NCI (*Non-Covalent Interactions*) en el espacio real.

La teoría QTAIM es una metodología de cálculo desarrollada por Bader en la cual los núcleos atómicos se constituyen como los lugares de máxima densidad electrónica.^[37] Por tanto, el concepto de enlace entre dos átomos surge si los dos átomos que están unidos comparten una superficie interatómica común (la superficie de flujo cero) a través de la cual pueden interactuar. Estos puntos se conocen como puntos críticos de enlace (BCP, *bond critical point*) y las propiedades que lo caracterizan van a ayudar a clasificar el enlace químico según su naturaleza. Mediante el cálculo QTAIM se analizarán diferentes parámetros descriptores del BCP: el valor de densidad electrónica y el correspondiente a la Laplaciana (segunda derivada) de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace (BCP) correspondiente al localizado entre los centros de oro y plomo.

Tabla 2.2.10. Parámetros descriptores del BCP para diferentes tipos de interacciones: ρ_b : densidad electrónica en el BCP, $\nabla^2\rho_b$: Laplaciana de la densidad en el BCP.

	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$
Van der Waals	Bajo	> 0
Iónico	Bajo	> 0
M...M	Bajo	> 0
Dativo	Bajo	> 0
Covalente-polar	Alto	< 0
Covalente	Alto	< 0

La fortaleza de un enlace químico se ve reflejada en la densidad electrónica localizada en el BCP. Así pues, valores de ρ_b superiores a 0.20 u.a. corresponden a enlaces covalentes y valores de alrededor de 0.10 u.a. hacen referencia a interacciones de capa cerrada como pueden ser iónicas, dativas, de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc. Por otro lado, el valor de la Laplaciana se constituye como la segunda derivada de la función de densidad y su signo indica las regiones de concentración de carga electrónica local o de reducción de la densidad respecto de los vecinos más cercanos. Cuando el valor de la Laplaciana es positivo, la densidad electrónica está reducida, y es típica de interacciones iónicas, de Van der Waals o enlaces de hidrógeno. Por el contrario, cuando el valor de la Laplaciana es negativo, la densidad electrónica está concentrada, muy unida y comprimida, por lo que se espera un enlace covalente. Los valores correspondientes al análisis topológico QTAIM se recogen en la tabla 2.2.11.

Tabla 2.2.11. Resultados del análisis QTAIM para los BCP para los enlaces Au-Pb, Au-Au y Pb-Cl siguiendo la secuencia de la estructura cristalina.

	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$
Cl-Pb	0.054	0.113
Pb-Au	0.024	0.042
Au-Au	0.030	0.066
Au-Pb	0.045	0.073
Pb-Au	0.041	0.066
Au-Au	0.032	0.069
Au-Pb	0.041	0.067
Pb-Au	0.045	0.074
Au-Au	0.029	0.064
Au-Pb	0.022	0.039
Pb-Cl	0.054	0.113

Examinando los resultados obtenidos en los puntos críticos de enlace a través del análisis topológico QTAIM (ver tabla 2.2.11), se observa que los valores obtenidos son todos inferiores a $0.1 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$, lo que está de acuerdo con valores de interacciones de enlace de átomos de capa cerrada,^[38] incluyendo el enlace iónico (Cl-Pb), interacción de Van der Waals (Au...Au) o, como hemos descrito anteriormente, interacciones iónicas + Van der Waals (Au...Pb).

Si atendemos al signo de la Laplaciana de la densidad electrónica en el BCP, los valores obtenidos en todos los casos son positivos, de acuerdo con la naturaleza de los enlaces e interacciones que aparecen a lo largo de la cadena intermetálica, que en ningún caso son covalentes.

Por otra parte, el análisis de la función de localización del electrón (ELF) para el compuesto 15 se fundamenta en la probabilidad de encontrar pares de electrones en un sistema multielectrónico.^[39] Los valores del análisis ELF se distribuyen entre 0 y 1. Así, un ELF que toma un valor cercano a 1 corresponde a la localización perfecta de pares de electrones. A partir de este análisis se van a localizar las zonas del espacio en las cuales se encuentran pares electrónicos. Por tanto, la función ELF permite diferenciar entre enlaces covalentes, enlaces iónicos y pares electrónicos solitarios.

En la figura 2.2.20 se muestra el gráfico ELF en 2D para las secuencias de átomos Cl-Pb-Au-Au y Pb-Au-Au mostrando como resultados más importantes que:

- El par solitario del plomo está claramente localizado en los centros de plomo terminales e internos, para los cuales la localización del par de electrones sobresale hacia afuera de la cadena polimérica.

- Si se observan los átomos de oro adyacentes a los centros de plomo, la región en la que se encuentra el par de electrones aparece difusa y de color azul, lo que apunta a una posible interacción de tipo débil entre los dos centros metálicos. Por el contrario, si se observa lo que ocurre entre el átomo de cloro y el centro de plomo, la densidad electrónica está bien definida, lo que conduce a una interacción altamente polar Cl-Pb.

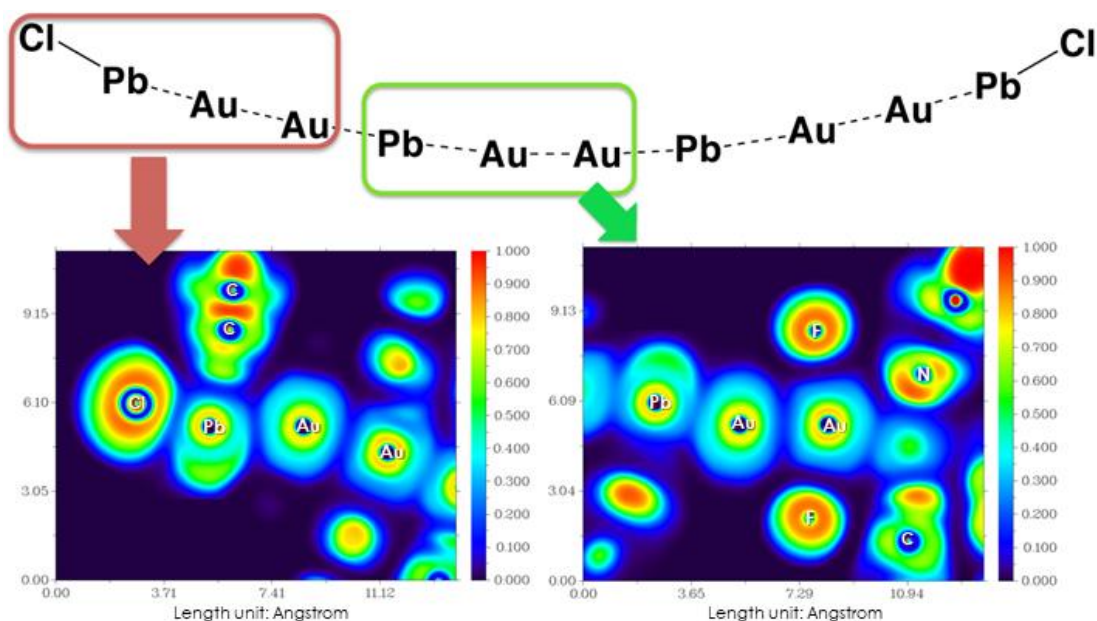


Figura 2.2.20. Gráficas 2D-ELF para el sistema modelo 15a en las secuencias metálicas Cl-Pb-Au-Au (recuadro rojo) and Pb-Au-Au (recuadro verde).

En la figura 2.2.21 se representa la función de localización electrónica ELF en 3D para un valor de probabilidad de encontrar al par electrónico de 0.5 y, como se puede observar, se puede localizar de manera visual la probabilidad de encontrar el par de electrones solitario de los centros de plomo(II), marcados por círculos rojos. Cabe destacar que la probabilidad de encontrar el par solitario para el centro de plomo unido al átomo de cloro es mayor que la del centro de plomo que se encuentra entre unidades de oro(I), lo que estaría de acuerdo con una participación más importante del par de electrones solitario del centro de plomo en la interacción metalofílica con el átomo de oro(I), que en el enlace polar con el átomo de cloro.

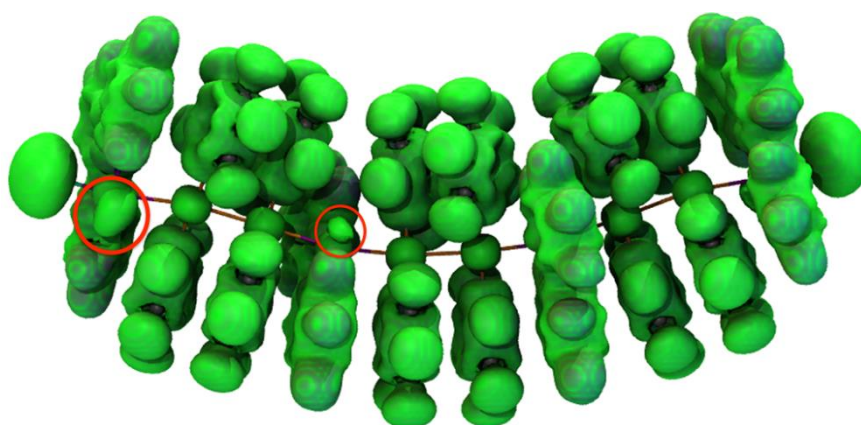


Figura 2.2.21. Gráfica 3D-ELF para el sistema modelo 15a ($\eta = 0.5$).

Para analizar la componente iónica de las interacciones presentes en el modelo 15a se ha calculado el potencial electrostático (ESP). El potencial electrostático es una superficie tridimensional que indica de forma visual la distribución de la densidad electrónica de una molécula a través de un mapa de colores. El color rojo representa las regiones de potencial electrostático más negativas, el azul representa las regiones de potencial electrostático más positivas, y el verde representa la región de potencial cero. Así, la figura 2.2.22 muestra que los fragmentos aniónicos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ presentan un color amarillo, mientras que los fragmentos catiónicos $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ se muestran coloreados en azul. Además, también se puede observar el importante carácter polar del enlace Cl-Pb, marcado con el color rojo. Esta representación de la densidad electrónica del modelo 15a nos confirma que las interacciones presentes en esta molécula son de tipo ácido-base, ya que tenemos un parte positiva, el fragmento de plomo, y una negativa, el bis(perhalofenil)aurato. Además, a la vista de la forma “curvada” de la estructura, se observa una distribución anómala de la densidad electrónica, habiendo un exceso de la misma en la parte superior, y un defecto de esta densidad en la parte inferior.

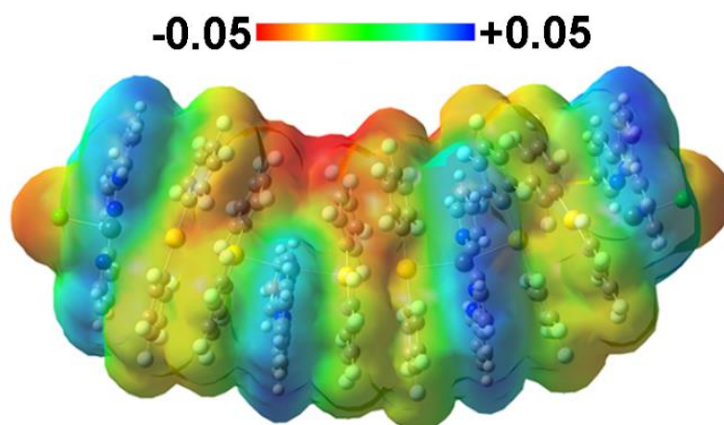


Figura 2.2.22. Densidad electrónica de la densidad SCF total (isovalor = 0.0004) mapeada con el potencial electrostático (ESP) para el modelo 15a.

El análisis de la densidad electrónica obtenida mediante cálculos DFT para el compuesto 15 nos ha permitido la caracterización de las interacciones dispersivas no covalentes (NCI) en el espacio real.

La densidad electrónica calculada a nivel mecano-cuántico (ρ) es el parámetro clave de la teoría DFT del que, en principio, se pueden calcular las propiedades químicas de los compuestos. El gradiente de densidad reducida,

que se obtiene de la primera derivada de la densidad $S=1/(2(3\pi^2)^{1/3} |\nabla\rho/\rho^{4/3}|$, es un parámetro adimensional en DFT empleado para describir las variaciones o desviaciones de una distribución electrónica homogénea. El gradiente de densidad reducida presenta valores positivos muy altos en regiones alejadas de la molécula, donde la densidad decae a cero exponencialmente. Por otro lado, el gradiente de densidad reducida tiende a cero para regiones donde aparecen enlaces covalentes e interacciones no-covalentes. Así, aunque la localización en el espacio de zonas de baja densidad y bajo gradiente de densidad permite identificar la existencia de interacciones débiles, no es sencillo identificar el tipo de interacciones presentes, ni siquiera si son atractivas o repulsivas. El signo del valor propio (λ_2) de la Laplaciana (segunda derivada) de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) sirve para identificar los tipos de interacciones débiles presentes; correspondiendo un valor negativo de λ_2 a una interacción atractiva y positivo a una interacción repulsiva, siendo el valor numérico de la densidad el indicador de la fortaleza de dichas interacciones. Los valores de densidad ligeramente negativos cercanos a cero (zona verde) se pueden atribuir a interacciones débiles (de tipo dispersivo), mientras que los picos con valores de λ_2 positivos de colores verdes y rojos representan interacciones no enlazantes repulsivas. Esta información también se puede representar a través de una isosuperficie de gradiente que muestra las interacciones no covalentes en el espacio real como regiones amplias.

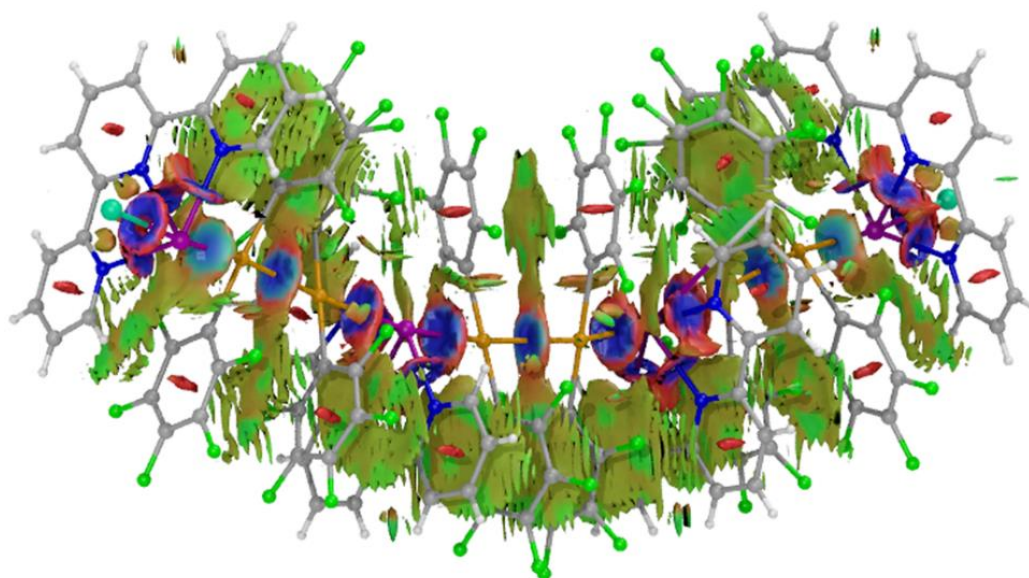


Figura 2.2.23. Isosuperficie de gradiente NCI (isovalor = 0.5) para el sistema modelo 15a.

Como puede observarse en la figura 2.2.23, se aprecian dos tipos claros de interacciones no covalentes para el modelo 15a. El primero es el que describe las interacciones homo- y heterometálicas Au(I)⋯Au(I) y Au(I)⋯Pb(II), isosuperficie que se representa de color azul, por lo que corresponde a una interacción no covalente atractiva. Además, cabe destacar que hay dos tonalidades distintas de azul que representan la interacción heterometálica Au(I)⋯Pb(II), en función de si el centro de plomo está coordinado a dos átomos de oro(I) (azul oscuro, es decir, interacción más fuerte) o, si por el contrario, está coordinado a un átomo de oro(I) y a uno de cloro (azul claro), lo que está de acuerdo con los cálculos de la energía de interacción con la corrección de counterpoise a nivel MP2.

El otro tipo de interacción que se puede apreciar a simple vista es la que describe la interacción de tipo π -stacking entre los ligandos perhalofenilo unidos a los centros de oro(I) o entre los ligandos terpiridina y los ligandos pentafluorofenilo a lo largo de toda la cadena decanuclear, representado en verde y correspondiente a interacciones no covalentes poco atractivas, es decir, de origen dispersivo.

El gradiente de isosuperficie también da información sobre la presencia de regiones rojas, correspondientes a interacciones no enlazantes repulsivas, como las que pueden ser observadas en los centroides de cada uno de los anillos aromáticos.

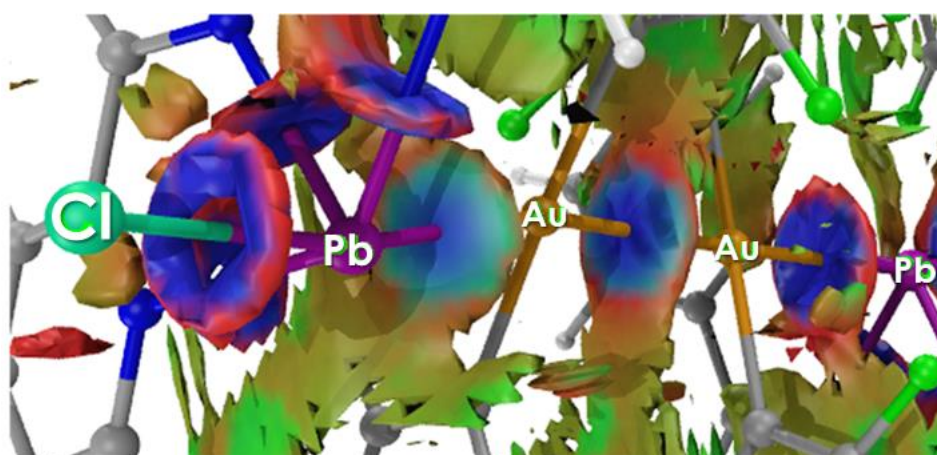


Figura 2.2.24. Isosuperficie de gradiente detallada para el modelo 15a donde se muestra la fuerza de las interacciones atractivas no-covalentes (azul y verde azulado) entre los centros metálicos y del enlace Cl-Pb (izquierda).

Por otro lado, como puede apreciarse en la figura detallada (ver figura 2.2.24), entre los átomos de plomo y cloro terminal aparece una isosuperficie hueca, lo que descarta su naturaleza no covalente; es decir, que es un enlace y no una interacción. Este hecho está de acuerdo con la naturaleza del enlace calculada con el nivel de teoría MP2.

Así, los resultados computacionales obtenidos concuerdan con la caracterización experimental a través de estudios de rayos X y permiten una clasificación del tipo y la fuerza de las interacciones de manera semicuantitativa.

Por lo tanto, a la vista de los cálculos realizados sobre estos modelos, podemos concluir que la formación del compuesto decanuclear 15 está favorecida termodinámicamente gracias a la presencia de nuevas interacciones de tipo débil, como interacciones homometálicas Au(I)···Au(I) atractivas, además de interacciones π - π entre los anillos de origen dispersivo. Además, el análisis topológico de la función ELF muestra el par solitario del centro de plomo localizado hacia afuera de la cadena heterometálica. Finalmente, el análisis NCI revela la presencia de importantes interacciones no covalentes, lo que podría influir en la fortaleza de las interacciones metálicas.

2.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO VAPOCRÓMICO DEL COMPUESTO

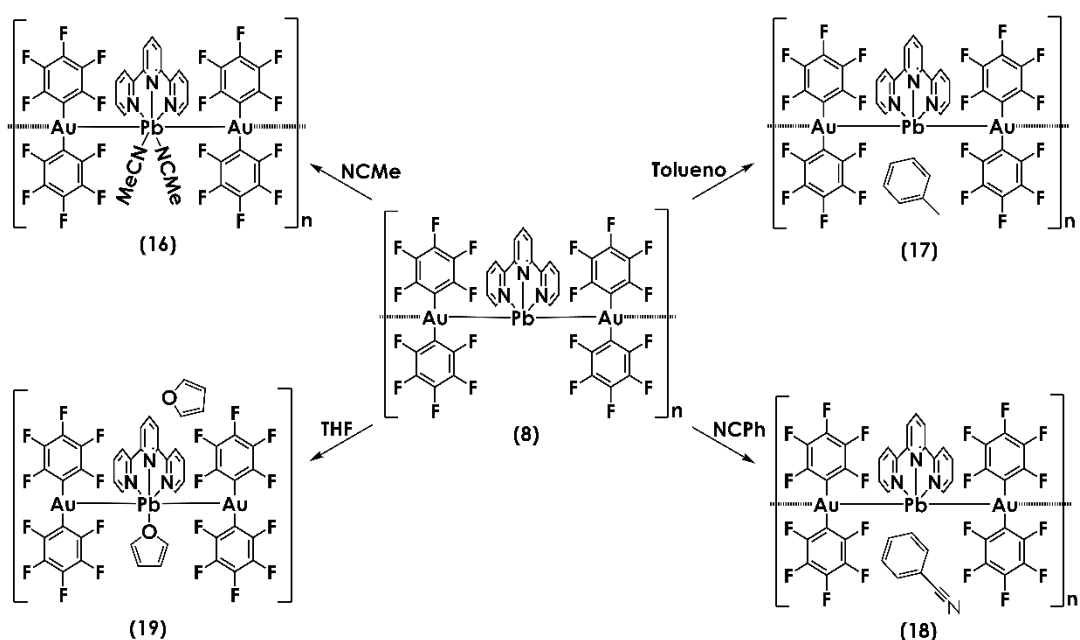
$[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (8)

2.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 16-19.

De acuerdo con los objetivos comentados en la introducción, y a la vista de los huecos existentes en la estructura cristalina del compuesto 8, con posibilidad por tanto de alojar pequeñas moléculas en su interior, se llevó a cabo el estudio de la reacción de este derivado con diferentes disolventes orgánicos. Concretamente, se emplearon acetonitrilo, tolueno, benzonitrilo y tetrahidrofurano, con objeto de testear disolventes con diferente capacidad coordinativa y diferentes átomos dadores, así como de diferente polaridad.

Para ello, se añadió una pequeña cantidad del compuesto 8 sobre unos 10 ml de los diferentes disolventes y se mantuvo en agitación constante durante 10 minutos. Este tiempo es suficiente para producir la transformación del compuesto inicial de color rojo en otros sólidos de diferente color y luminiscencia, de modo que a simple vista se aprecia la transformación, como puede observarse en la figura 2.3.1.

Los sólidos resultantes de estas reacciones se filtran pasados los aproximadamente 10 minutos, obteniéndose así los nuevos compuestos 16-19, pseudopolimorfos de 8, tal como se muestra en el esquema 2.3.1.



Esquema 2.3.1. Síntesis de los compuestos 16-19 a partir del derivado 8.

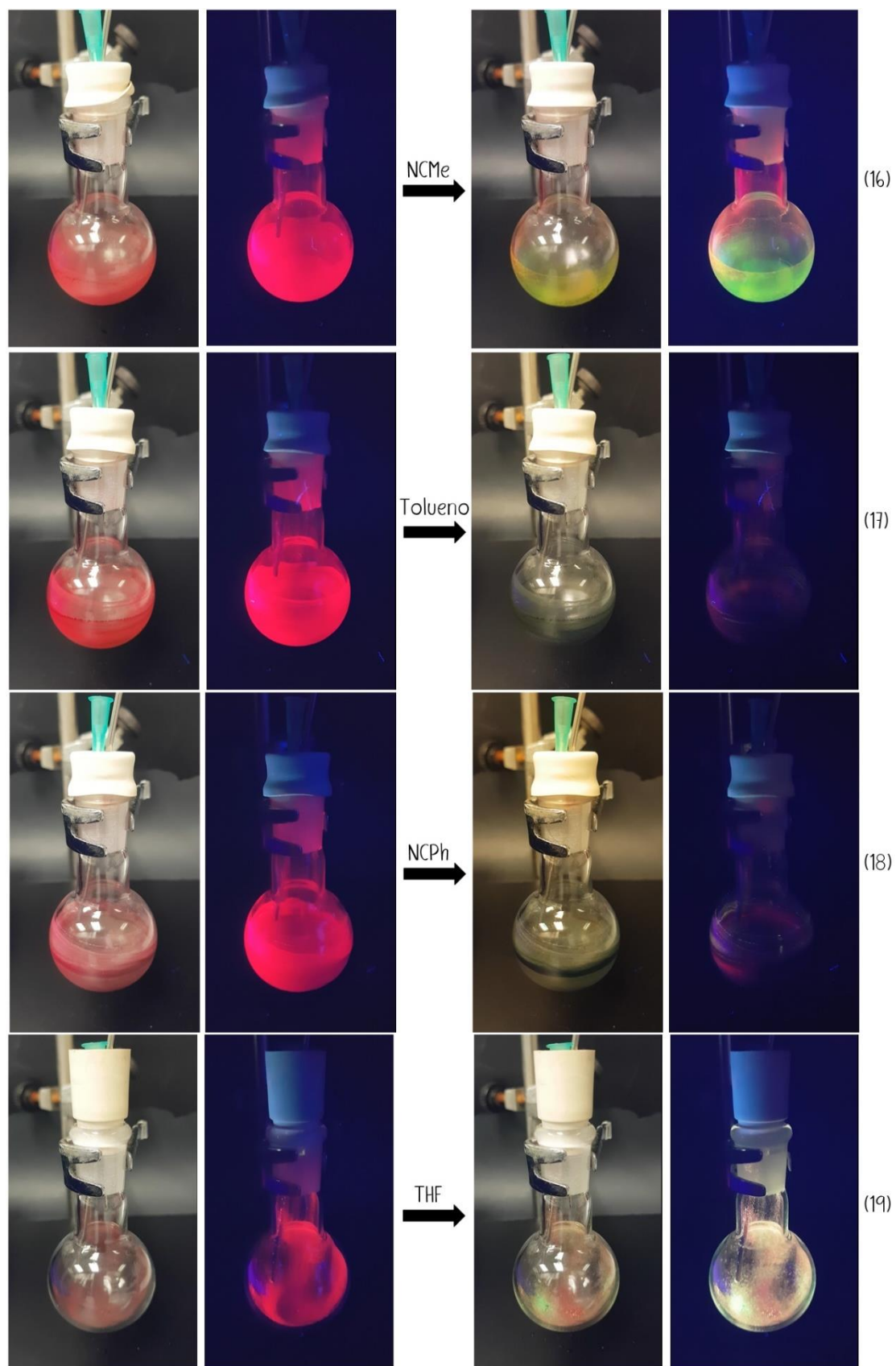


Figura 2.3.1. Fotografía del color y luminiscencia del compuesto 8 (izquierda) y transformación del color y luminiscencia de los diferentes pseudopolimorfos a través de la presencia de vapores de los disolventes (derecha).

De manera muy interesante, los compuestos 16-19 también pueden sintetizarse en fase sólido-vapor, al situar un compuesto orgánico volátil (VOC) en la proximidad del compuesto 8 a temperatura ambiente, observándose, como consecuencia, un cambio repentino de color y luminiscencia en todos los casos (ver figura 2.3.1).

Los compuestos 16, 17 y 19 son estables al aire durante cortos períodos de tiempo, ya que van perdiendo el disolvente, tanto de cristalización como el coordinado, regenerando el compuesto de partida 8, lo que se aprecia a simple vista por el cambio de color del sólido.

Los nuevos derivados 16-19 son solubles en metanol, e insolubles en éter dietílico y *n*-hexano.

Los análisis elementales y los datos espectroscópicos obtenidos para los cuatro pseudopolimorfos están en todos los casos de acuerdo con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos.

Se llevaron a cabo estudios de infrarrojo con el fin de caracterizar las especies obtenidas tras la exposición del compuesto 8 a vapores de acetonitrilo, tolueno, benzonitrilo y tetrahidrofurano, observándose en todos los espectros las absorciones características del grupo pentafluorofenilo contenido en la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, en las zonas de 760 y 950 cm^{-1} , así como las bandas debidas a la vibración del ligando C=N y C=C del ligando terpiridina, en torno a 1590 y 1500 cm^{-1} , respectivamente. En cuanto al ligando terpiridina, también se puede observar la banda que muestra la presencia de este ligando neutro unido al centro de plomo que aparece en el rango de 371–376 cm^{-1} en los cuatro compuestos. Además, algunos de ellos presentan una banda característica debida a la presencia del disolvente de cristalización o coordinado. Así, por ejemplo, en los espectros de los compuestos 16 y 18, que contienen grupos nitrilo, se observa una banda a 2247 y 2231 cm^{-1} , respectivamente, debida al enlace C≡N (ver figura 2.3.2 y tabla 2.3.1).

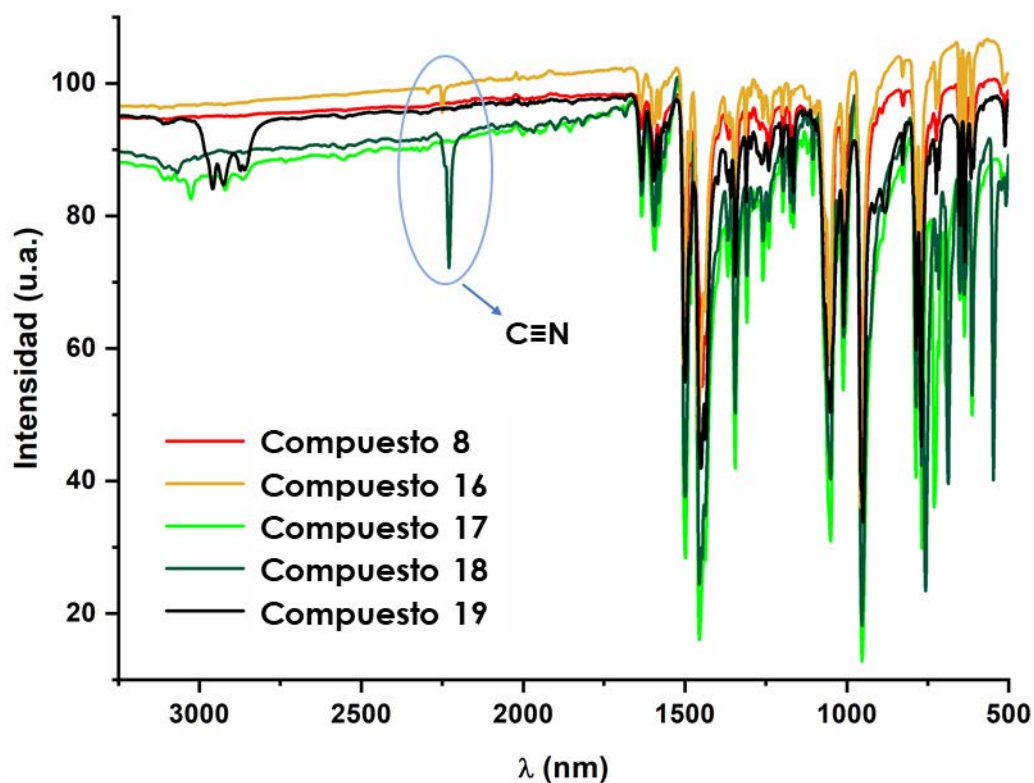


Figura 2.3.2. Espectros de infrarrojo del compuesto 8 antes (rojo) y después de ser sometido a vapores de acetonitrilo (amarillo), tolueno (verde claro), benzonitrilo (verde oscuro) y tetrahidrofurano (negro).

Tabla 2.3.1. Datos espectroscópicos de los compuestos 16-19.

	IR				
	R	Pb-N	C=N	C=C	C≡N
16	956 773	376	1506	1471	2247
17	958 767	372	1506	1469	-
18	955 770	371	1504	1471	2231
19	951 769	377	1505	1472	-

Por su parte, las medidas de conductividad molar de estos cuatro compuestos en acetona arrojan valores correspondientes a electrolitos 2:1 (ver tabla 2.3.2), lo que sugiere que, en disolución, estos compuestos se disocian completamente en cationes $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ y aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, perdiendo las interacciones metalofílicas.

También se han registrado los espectros de masas (MALDI) de los cuatro nuevos compuestos, observándose al igual que los descritos para los complejos 8, 14 y 15, en todos los casos los picos correspondientes a los fragmentos catiónicos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]^+$ y $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ a $m/z = 972$ y 440 , respectivamente, mientras que en el espectro de MALDI-TOF(-) se observa el debido al fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, a $m/z = 530$, siendo éstos los picos base en cada caso (ver tabla 2.3.2).

Tabla 2.3.2. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 16-19.

	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
16	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$ 440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	227
17	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$ 440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	216
18	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$ 440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	241
19	972 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb}(\text{terpy})]^+$ 440 (30 %) $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$	530 (100 %) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$	219

Por otro lado, sus espectros de RMN de ^1H y de ^{19}F han sido determinados utilizando DMSO como disolvente. En todos los espectros de RMN de ^1H de los cuatro compuestos aparecen las seis señales correspondientes a los átomos de hidrógeno del ligando terpiridina en el rango comprendido entre 7.47 y 8.75 ppm (ver tabla 2.3.4). Además, la presencia de moléculas de los diferentes disolventes que contienen estos compuestos se ve reflejada en sus espectros de RMN de ^1H , apareciendo señales características de estos disolventes, tal como se recoge

en la tabla 2.3.4, sin que se pueda distinguir por su posición las moléculas de disolvente coordinadas de las de cristalización.

Por otra parte, se han registrado los espectros de RMN de ^{19}F de todos los compuestos. En ellos aparece el patrón característico de grupos C_6F_5 unidos a oro(I), mostrando tres señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* de los grupos pentafluorofenilo, tal y como se muestra en la tabla 2.3.3. Estas señales aparecen a desplazamientos químicos muy similares a los obtenidos en el precursor de oro $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, lo que sugiere, de nuevo, la ruptura de las interacciones metalofílicas en disolución.

Tabla 2.3.3. Datos de RMN de ^{19}F de los complejos 16-19.

	^{19}F RMN		
	F_o	F_p	F_m
16	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F) [$^3J(F_p-F_m) = 21.4$]	-162.8 (m, 4F)
17	-114.6 (m, 4F)	-161.5 (t, 2F) [$^3JF_p-F_m = 21.4$]	-162.8 (m, 4F)
18	-114.6 (m, 4F)	-161.4 (t, 2F) [$^3JF_p-F_m = 21.2$]	-162.8 (m, 4F)
19	-114.6 (m, 4F)	-161.7 (t, 2F) [$^3JF_p-F_m = 21.1$]	-163.0 (m, 4F)

Tabla 2.3.4. Datos de RMN de ^1H de los complejos 16-19.

		^1H RMN						
		Ligando terpiridina						VOC
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆		
16	8.69 (m, 2H)	7.47 (ddd, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.55,$ $^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.77,$ $^4\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.04]$	7.98 (td, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4) =$ $7.55,$ $^4\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.78]$	8.59 (m, 2H)	8.41 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$ $7.80]$	8.07 (t, 1H) [$^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$ $7.80]$	2.02 (s, 3H, CH ₃)	
17	8.75 (m, 2H)	7.52 (ddd, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.53,$ $^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.82,$ $^4\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.10]$	8.03 (td, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4) =$ $7.53,$ $^4\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.79]$	8.65 (m, 2H)	8.47 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$ $7.77]$	8.12 (t, 1H) [$^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$ $7.77]$	7.26 (m, 2H, CH) 7.18 (m, 3H, CH) 2.31 (s, 3H, CH ₃)	
18	8.74 (m, 2H)	7.52 (ddd, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.58,$ $^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.80,$ $^4\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.05]$	8.03 (td, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4) =$ $7.58,$ $^4\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.74]$	8.64 (m, 2H)	8.46 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$ $7.83]$	8.13 (t, 1H) [$^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$ $7.83]$	7.86-7.57 (m, 5H, CH)	
19	8.68 (m, 2H)	7.47 (ddd, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.56,$ $^3\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.80,$ $^4\text{J}(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.05]$	7.98 (td, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4) =$ $7.56,$ $^4\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.78]$	8.57 (m, 2H)	8.41 (d, 2H) [$^3\text{J}(\text{H}_5\text{-H}_6) =$ $7.80]$	8.08 (t, 1H) [$^3\text{J}(\text{H}_6\text{-H}_5) =$ $7.80]$	3.54 (m, 2H, CH ₂) 1.70 (m, 2H, CH ₂)	

2.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 16-19.

Se ha podido determinar la estructura cristalina de los cuatro nuevos derivados sintetizados en este apartado a partir de monocristales obtenidos mediante evaporación lenta de disoluciones saturadas de los mismos en los disolventes que contiene cada uno de ellos.

Como puede observarse en la figura 2.3.3, en todos los casos se observa que la disposición de los fragmentos de oro y de plomo presentes en la estructura del derivado de partida 8, y que da lugar a la cadena intermetálica se mantiene inalterada, de modo que todos ellos presentan una unidad trinuclear $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Pb(terpy)\}\{Au(C_6F_5)_2\}]$ como base de su estructura. Además, en todos ellos aparece el disolvente empleado en la reacción, si bien en diferente cantidad y con diferente papel según los casos. Así, mientras que las estructuras de 17 y 18 muestran una molécula de tolueno y benzonitrilo, respectivamente, por unidad Au_2Pb , en los correspondientes a los compuestos 16 y 19 hay dos moléculas de acetonitrilo y tetrahidrofurano, respectivamente, por unidad trinuclear. Además, en las estructuras de 17 y 18, las moléculas de los disolventes correspondientes no se encuentran coordinadas al centro de plomo, como se aprecia en la figura 2.3.3; en cambio, las dos moléculas de acetonitrilo, en el compuesto 16, y una de las dos moléculas de THF, en el compuesto 19, sí que interaccionan con mayor o menor intensidad con el átomo de plomo central de la unidad trinuclear Au_2Pb , actuando también como disolvente de cristalización la segunda molécula de THF en la estructura del derivado 19.

En la estructura del compuesto 16, las moléculas de acetonitrilo mantienen tan solo una interacción débil con el átomo de plomo central, con una distancia Pb-N de 3.361(1) Å. Comparando las distancias Pb-N obtenidas en el compuesto 16 con otras distancias reportadas anteriormente en la bibliografía entre el centro de plomo y un nitrógeno proveniente de una molécula de acetonitrilo,^[40,41] confirmamos que se trata de una interacción de tipo débil. Por el contrario, la distancia Pb-O con una de las moléculas de THF en la estructura de 19 es de 2.787(3) Å, es decir, correspondiente a una distancia en enlace covalente.^[42,43]

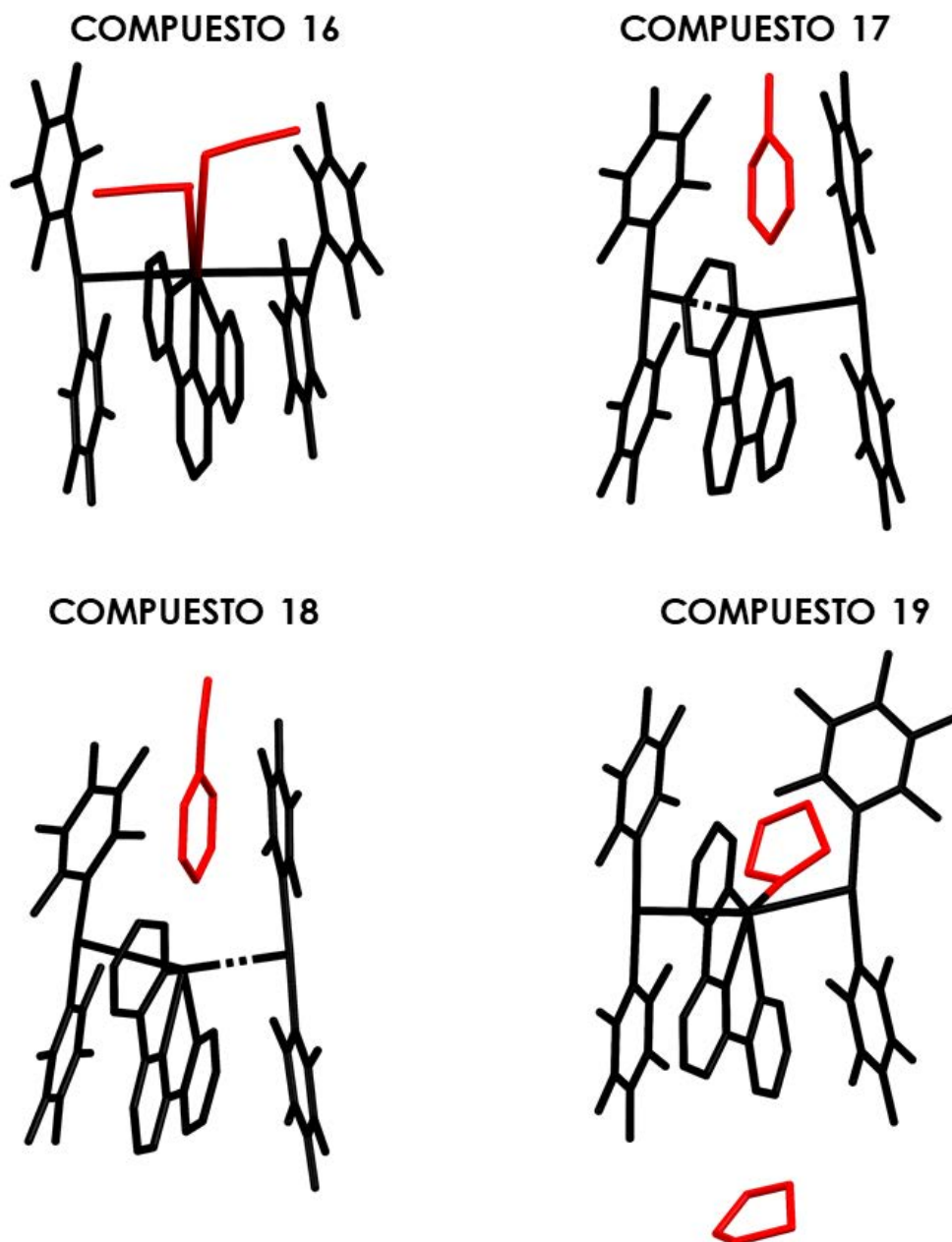


Figura 2.3.3. Estructuras cristalinas de los complejos 16-19.

Por otro lado, aunque las cuatro estructuras mantienen la misma disposición de los fragmentos bis(pentafluorofenil)aurato(I) y terpiridinaplomo(II) en la unidad trinuclear, se observan diferencias dignas de ser comentadas en relación a las distancias intermetálicas. Así, en lo referente a las interacciones Au...Pb, se observa claramente cómo las estructuras de los compuestos 16 y 19, que contienen una o dos moléculas de disolvente, respectivamente, coordinadas a plomo, son las que muestran distancias Au-Pb algo más largas [2.965(3) Å en el compuesto 16 y 2.9263(3) y 2.9645(3) Å en el compuesto 19] que

las encontradas en las estructuras de los derivados 17 (2.8446(15) y 2.8878(11) Å) y 18 (2.8401(7) y 2.8680(6) Å), si bien todas ellas son comparables a las distancias Au-Pb descritas para el compuesto 8 o en el complejo descrito por el grupo del profesor Fackler $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{PH}_2)_4]$ (2.896(1) y 2.963(2) Å).^[44] Parece claro que las diferencias encontradas en estas cuatro estructuras se pueden relacionar con el número de coordinación del centro de plomo, aumentando éstos con dicho número. Así, en los compuestos 17 y 18 es de 5, de 6 en el compuesto 19 y aumenta hasta 7 en el derivado 16, que es el que muestra distancias heterometálicas más largas.

Además, en las estructuras de los compuestos 16-19, las unidades trinucleares Au-Pb-Au están conectadas entre ellas a través de interacciones aurofilicas, aunque también de diferente longitud. De entre ellas, los compuestos 17 y 18 presentan las distancias Au-Au más cortas (2.9315(15) y 2.8990(7) Å, respectivamente), mientras que el compuesto 16 muestra una distancia algo mayor (3.397(3) Å). En todos los casos su existencia da lugar a un polímero unidimensional (ver figuras 2.3.4–2.3.6); por el contrario, en el compuesto 19, la distancia entre los centros de Au(I) adyacentes (5.818 Å) es demasiado larga como para poder considerarla como interacción aurofilica,^[45] de modo que hay que considerar este compuesto como uno constituido por unidades trinucleares discretas, tal como se muestra en la figura 2.3.7.

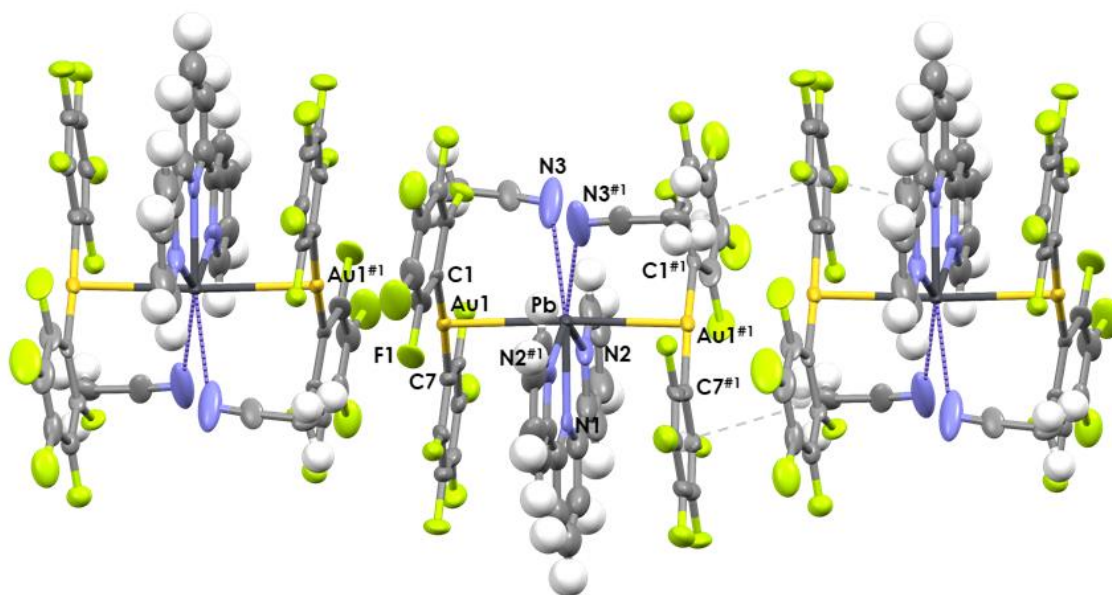


Figura 2.3.4. Estructura extendida del compuesto 16.

Tabla 2.3.5. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos 16-19.

	Compuesto 16	Compuesto 17	Compuesto 18	Compuesto 19
Au-Pb	2.965(3)	2.8446(15), 2.8878(11)	2.8401(7), 2.8680(6)	2.9263(3), 2.9645(3)
Au-Au	3.397(3)	2.9315(15)	2.8990(7)	-
Au-C	2.043(13), 2.045(14)	2.00(2)–2.06(3)	2.037(13)– 2.061(14)	2.046(4)– 2.057(4)
Pb-N _{terpiridina}	2.481(8), 2.501(17)	2.454(19), 2.48(2), 2.50(2)	2.457(12), 2.483(6), 2.511(7)	2.513(3), 2.516(3), 2.566(3)
Pb-N _{disolvente}	3.361(1)	-	-	-
Pb-O _{disolvente}	-	-	-	2.787(3)
C-Au-C	173.0(5)	175.8(11)	177.6(6)	177.09(18)
N-Pb-N	65.6(3), 131.2(5)	66.4(7)– 130.6(7)	64.2(5)– 130.2(7)	64.47(11)– 129.52(11)
Au-Pb-Au	177.15(3)	160.21(4)	157.12(2)	163.965(7)
Au-Au-Pb	157.65(2)	168.07(4), 176.98(5)	170.32(2), 176.05(2)	-

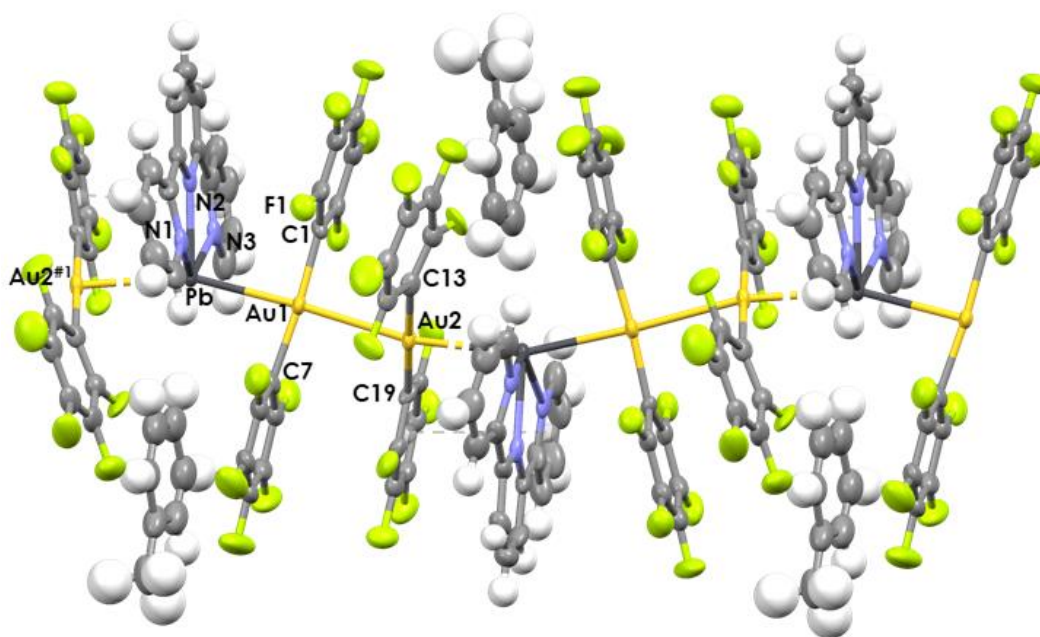


Figura 2.3.5. Estructura extendida del compuesto 17.

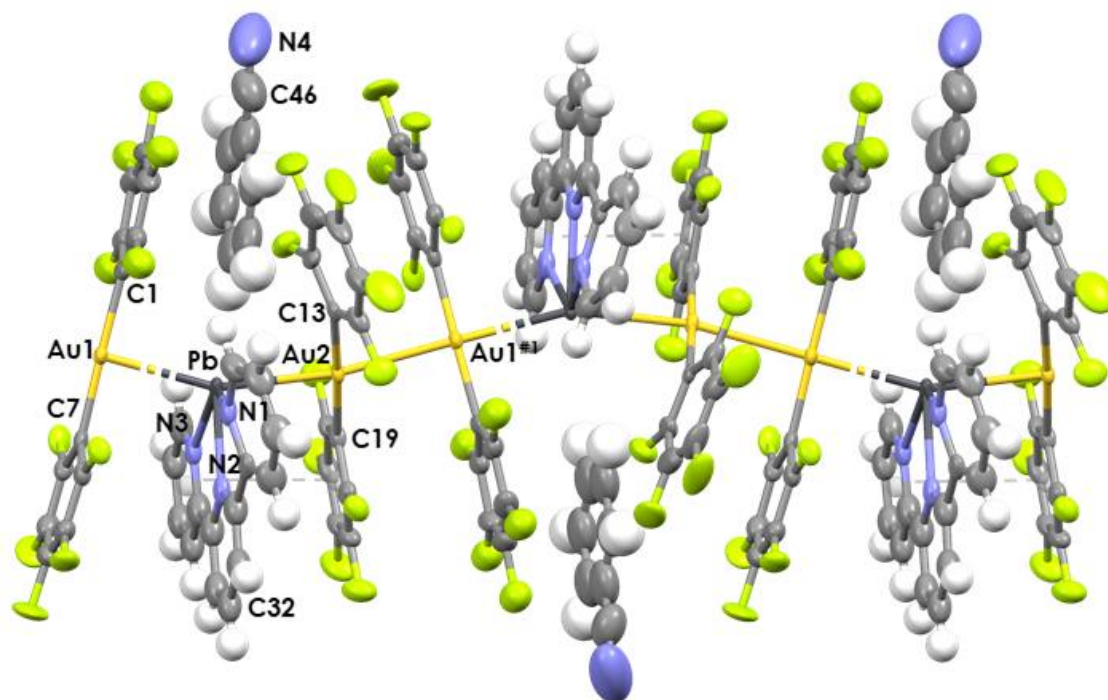


Figura 2.3.6. Estructura extendida del compuesto 18.

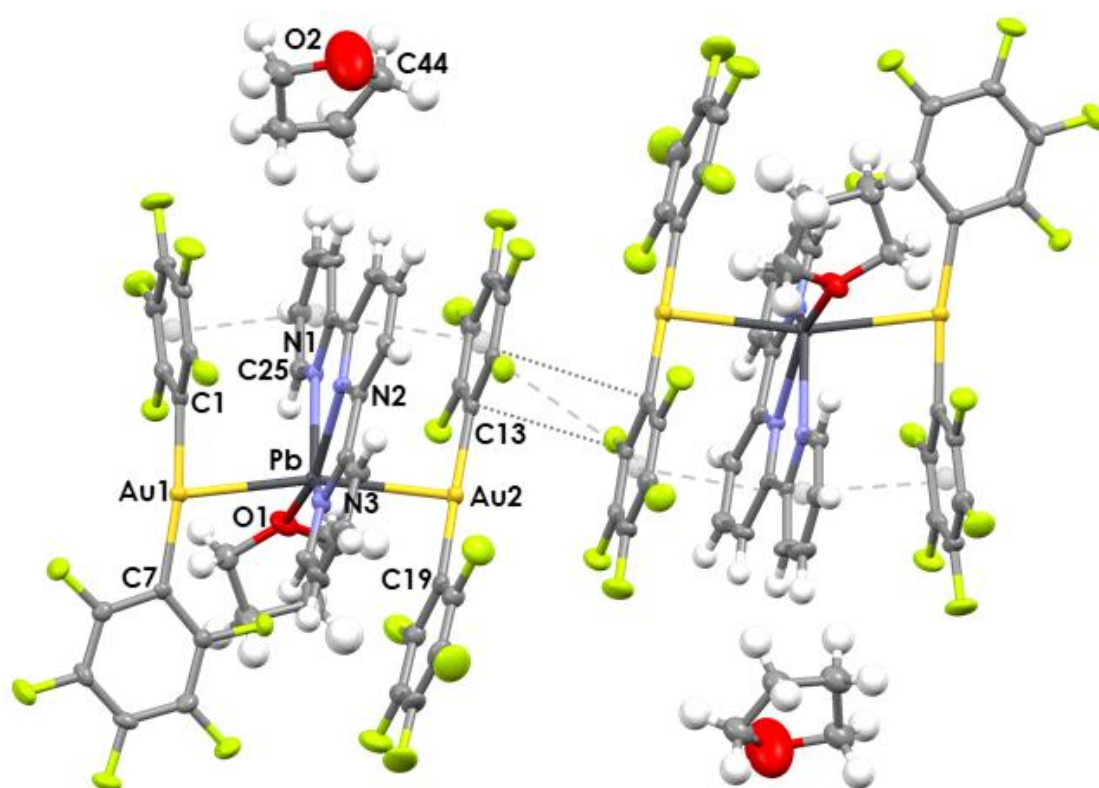


Figura 2.3.7. Estructura cristalina del compuesto 19.

Como puede observarse en las figuras 2.3.4–2.3.6, también se encuentran interacciones π - π que refuerzan los contactos intermetálicos y podrían ayudar a estabilizar la estructura cristalina. Estas interacciones aparecen entre anillos pentafluorofenilo adyacentes (en el caso del compuesto 16, con una distancia entre centroides de 3.487 Å) o entre un anillo perhalofenilo y un anillo de piridina del ligando neutro (compuestos 17 y 18), con una distancia entre los centroides comprendidos en el rango 3.586–3.760 Å).

Con respecto a las interacciones π - π que se encuentran en la estructura cristalina del compuesto 19 (ver figura 2.3.7), nuevamente aparece esta interacción entre los anillos perhalofenilo y uno de los anillos de piridina del ligando, con unas distancias entre los centroides de 3.550 y 3.620 Å. Además, esta unidad trinuclear interacciona débilmente con otra unidad Au₂Pb mediante una interacción entre los anillos perhalofenilo, con una distancia entre los centroides ligeramente larga, 4.646 Å, que se ve reforzada con dos interacciones C...C de los anillos aromáticos (3.397 Å).

Por otro lado, también cabe destacar la diferencia encontrada en los ángulos Au-Pb-Au y Au-Au-Pb en las cadenas heterometálicas de los diferentes compuestos. Así, como se puede observar en la figura 2.3.8 y en la tabla 2.3.5, el ángulo Au-Pb-Au en la estructura del compuesto 16 es prácticamente lineal (177.15(3)°), mientras que el ángulo Au-Au-Pb es de 157.65(2)°. En cambio, en las estructuras de los compuestos 17 y 18 sucede lo contrario, mostrando valores de ángulos Au-Pb-Au de 160.21(4)° en 17 y 157.12(2)° en 18 y ángulos Au-Au-Pb de 168.07(4) y 176.98(5)° en 17 y 170.32(2) y 176.05(2)° en 18, es decir, estos últimos más próximos a la linealidad. En estos dos últimos casos, los ángulos a lo largo de la cadena intermetálica son semejantes a los descritos anteriormente para el precursor 8 dentro de la unidad hexanuclear (Au-Pb-Au de 160.20(2) y 164.42(1)° y Au-Au-Pb de 171.82(2) y 175.97(2)°).

Por su parte, el ángulo Au-Pb-Au en la unidad trinuclear del compuesto 19 tiene un valor de 163.965(7)°, mostrando el átomo de plomo un entorno de coordinación *hemidirigido*.

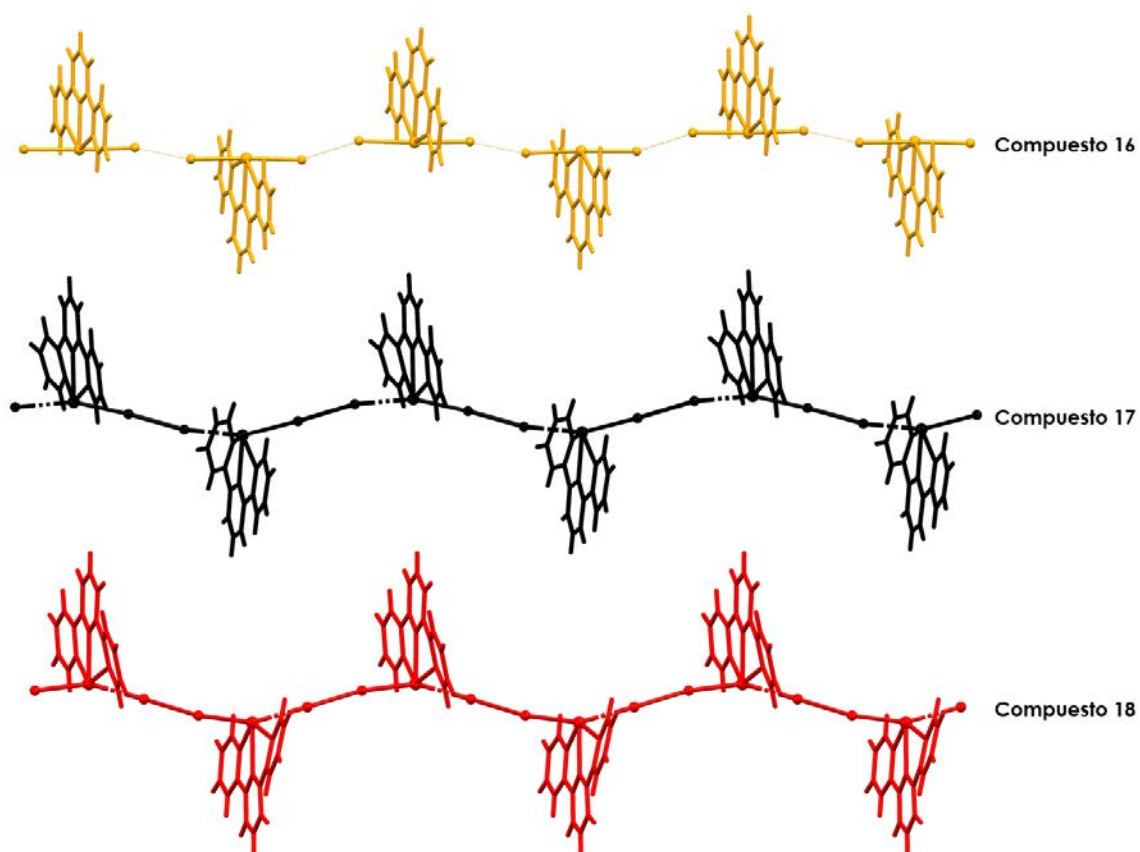


Figura 2.3.8. Esqueleto de la cadena metálica de los compuestos 16-18.

Por último, también puede observarse cómo, al igual que ocurre en el compuesto 8, los ligandos terpiridina se colocan alternativamente arriba y abajo a lo largo de la cadena metálica en los compuestos 16-18 (ver figura 2.3.8).

2.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos 16-19.

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción UV-vis de disoluciones diluidas de los cuatro compuestos en DMSO. Estos espectros muestran en todos los casos patrones similares, con cuatro bandas que aparecen a 263, 280, 315 y 335 nm, que son muy parecidas al del precursor 8. La banda que aparece a mayor energía está presente también en el espectro del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, por lo que es probable que se deba a transiciones dentro de los fragmentos bis(aril)aurato(I). Las otras tres absorciones se asemejan bastante a las del ligando terpiridina, por lo que pueden ser asociadas a transiciones internas del ligando neutro.

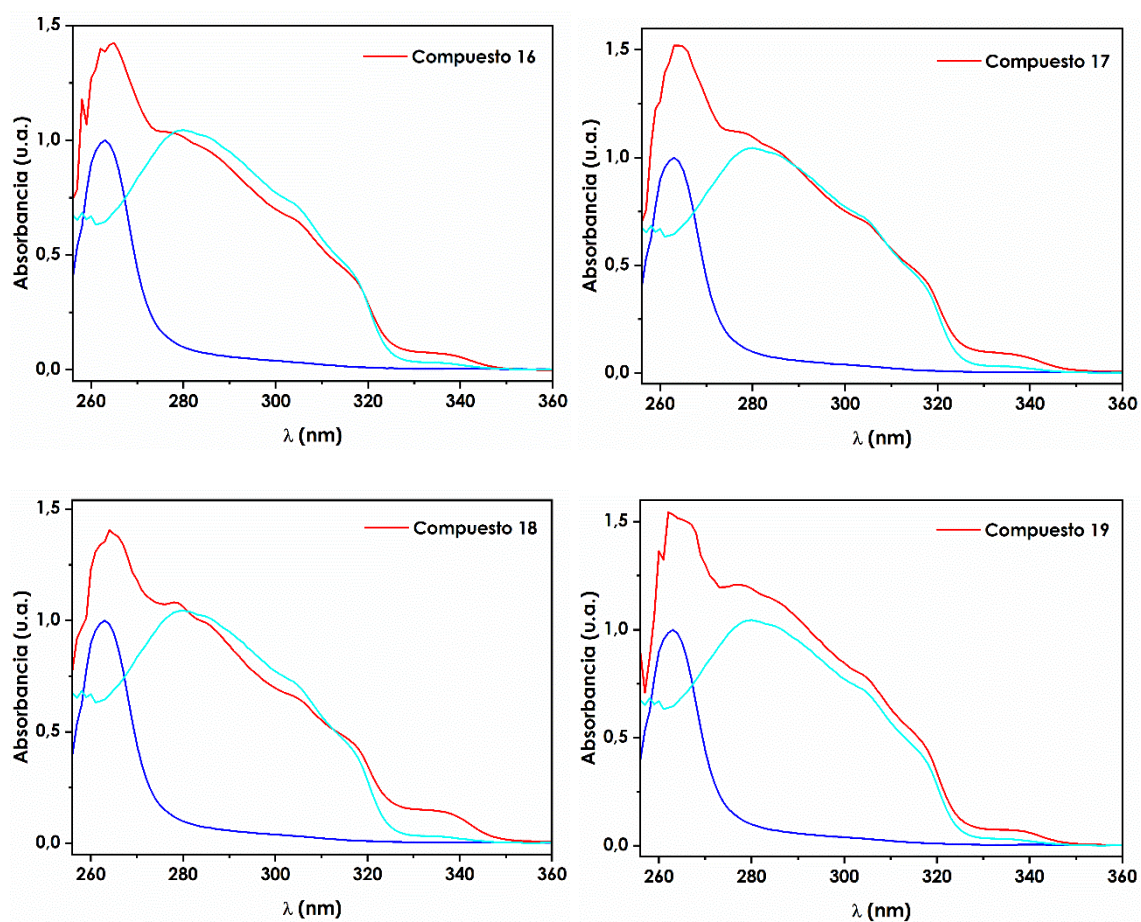


Figura 2.3.9. Espectro de absorción UV-vis de los compuestos 16-19, del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y del ligando terpiridina en DMSO.

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-visible en estado sólido de los nuevos derivados de Au(I)/Pb(II) 16-19, en los que se observa un patrón estructurado que va desde los 200 hasta los 700 nm (ver figura 2.3.10).

La banda de mayor energía, a 285 nm para todos los compuestos se debe a una transición en los anillos perhalofenilicos, ya que esta misma banda aparece en el precursor de oro(I), mientras que la zona de menor energía se podría relacionar con transiciones que involucran a los centros metálicos que mantienen interacción, ya que estas bandas no aparecen en los espectros del precursor de oro ni del ligando terpiridina.

Además, como puede observarse en la figura 2.3.10, la banda de menor energía se desplaza en función del compuesto, siendo en el espectro del compuesto 18, que es el que presenta distancias Au-Au y Au-Pb más cortas en su estructura cristalina, en el que esta absorción se localiza a mayor longitud de onda.

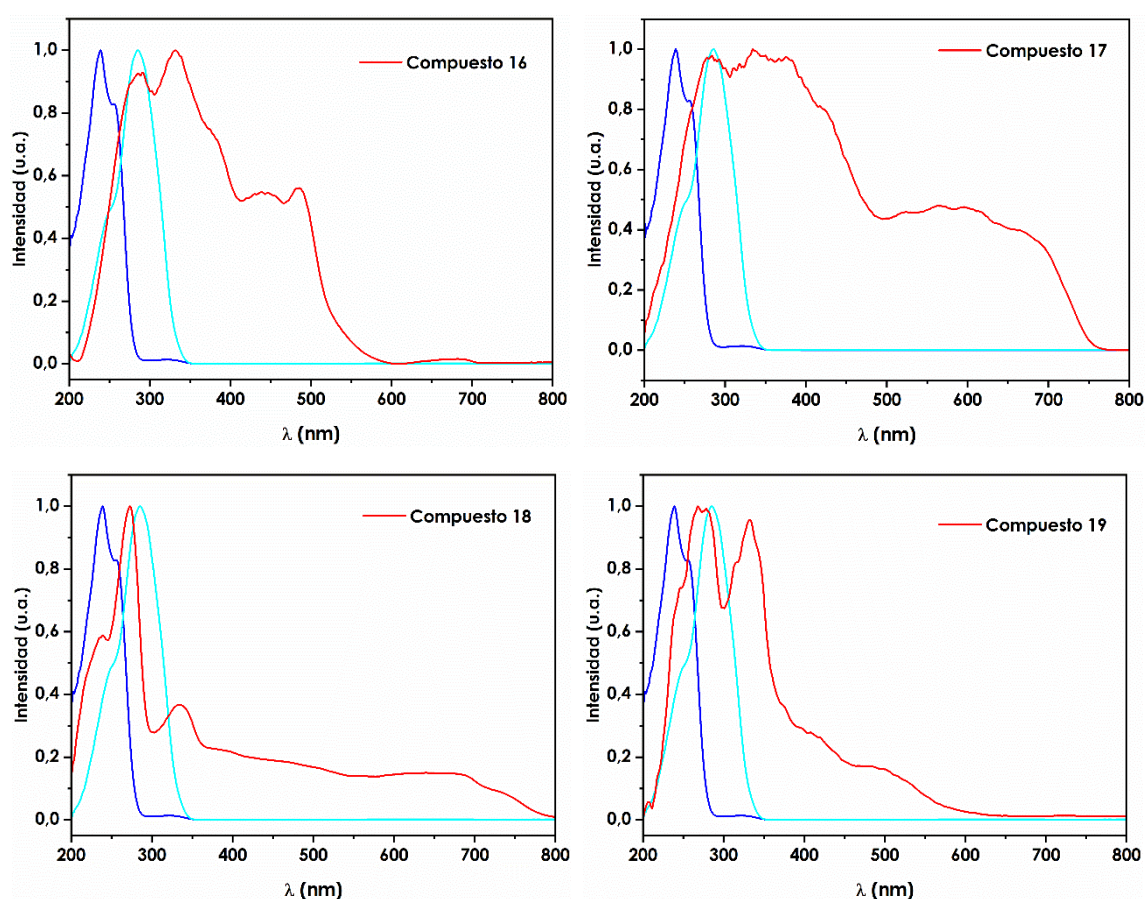


Figura 2.3.10. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los compuestos 16-19, del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y del ligando terpiridina en DMSO.

Siguiendo con el estudio de las propiedades ópticas de los compuestos 16-19, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido de los diferentes derivados estudiados, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Como puede apreciarse en la figura 2.3.11, los compuestos 8, 16 y 19 presentan una luminiscencia de gran intensidad, mientras que la de los compuestos 17 y 18 apenas es perceptible.



Figura 2.3.11. Fotografía de los compuestos 8 y 16-19 bajo luz ultravioleta.

Los espectros de emisión de los compuestos 16 y 19 a temperatura ambiente presentan una única banda de emisión en la región verde del espectro visible a 540 y 530 nm, respectivamente, que se desplazan 40 y 20 nm, respectivamente, hacia el rojo al descender la temperatura (ver figura 2.3.12). Ambos compuestos exhiben tiempos de vida en el rango de los microsegundos, entre 0.853 y 2.592 μs , además de rendimientos cuánticos con valores del 43 y 98 %, respectivamente (ver tabla 2.3.6).

Por su parte, los espectros de los compuestos 17 y 18 a temperatura ambiente muestran bandas de emisión próximas a la zona del infrarrojo, por lo que su luminiscencia es prácticamente invisible para el ojo humano. Así, a temperatura ambiente presentan una única banda a 770 y 780 nm, respectivamente, que se desplazan al disminuir la temperatura hasta 845 nm en el compuesto 17 y 940 nm en el compuesto 18. Estos dos compuestos presentan tiempos de vida en el rango de los nanosegundos, entre 226 y 285 ns, respectivamente, además de rendimientos cuánticos con valores del 26 y 25 %, respectivamente (ver figura 2.3.12 y tabla 2.3.6).

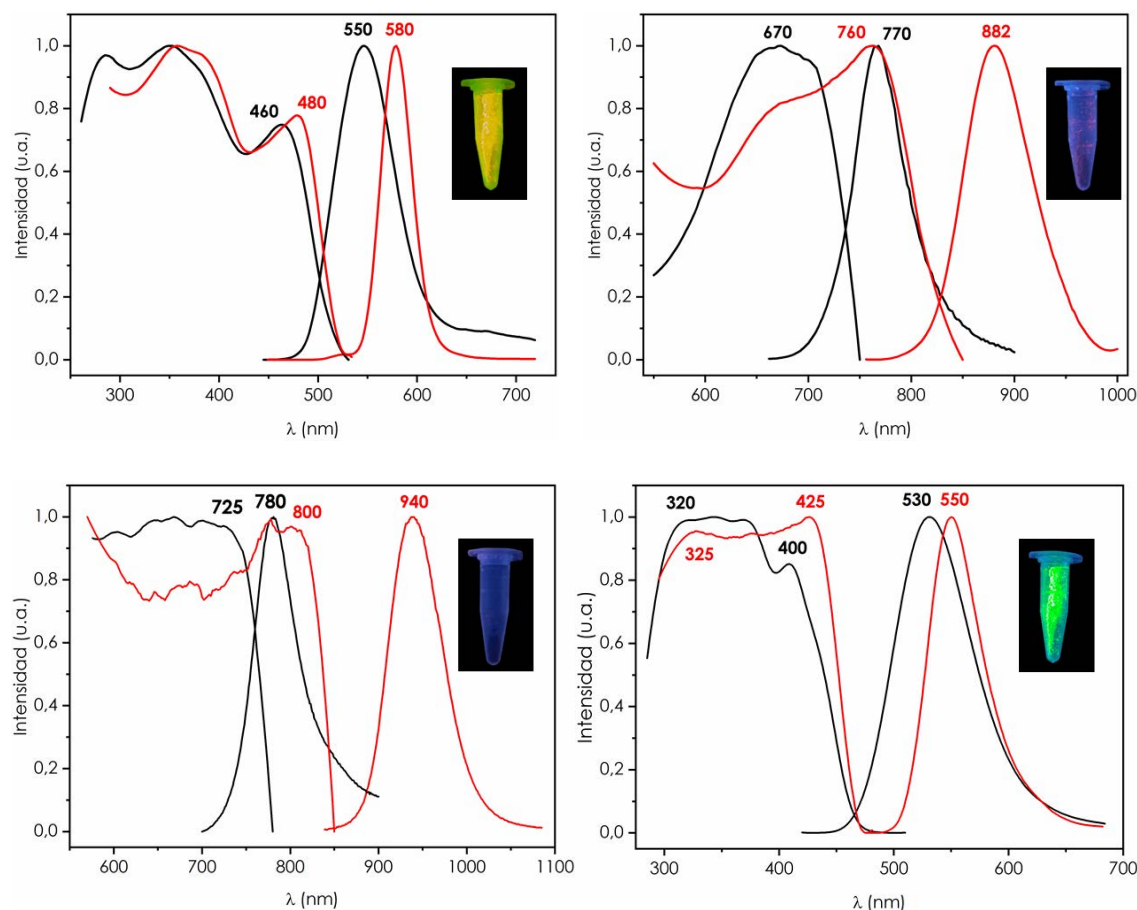


Figura 2.3.12. Espectros de excitación y emisión de los compuestos 16 (arriba, izquierda), 17 (arriba, derecha), 18 (abajo, izquierda) y 19 (abajo, derecha) en estado sólido a temperatura ambiente (negro) y a 77 K (rojo).

Tabla 2.3.6. Propiedades fotofísicas de los compuestos 16-19 en estado sólido.

	16	17	18	19
Em (ex)/nm (RT)	540 (460)	770 (720)	780 (750)	530 (400)
Em (ex)/nm (77 K)	580 (480)	845 (760)	645 (620)	550 (425)
τ (μ s) (RT)	0.85	0.23	0.29	2.59
ϕ (RT)	43	26	25	98

De manera muy interesante, los compuestos 16-19 sufren una transformación inmediata de color y de luminiscencia, revertiendo al compuesto 8 tras ser sometidos a vapores de metanol, presentando, por tanto, un comportamiento vapocrómico.

Es por ello que llevamos a cabo un estudio de difracción de rayos X de polvo con el fin de analizar la reversibilidad del proceso de intercambio de los diferentes disolventes en el compuesto 8 al ser sometido a vapores de éstos.

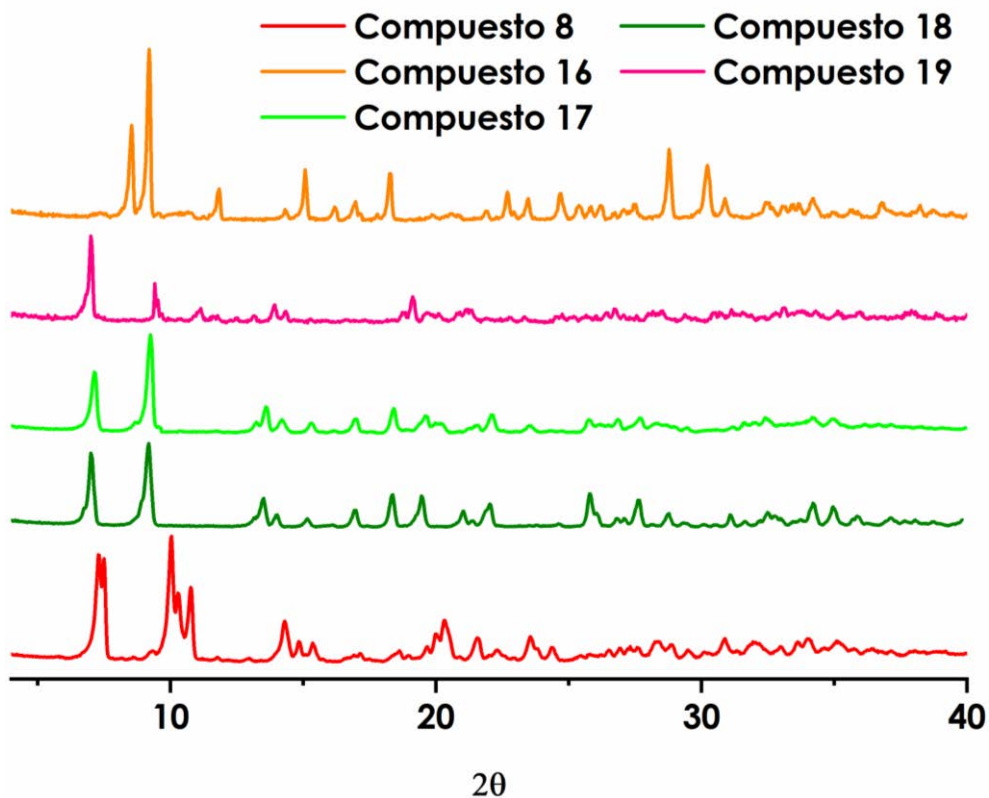


Figura 2.3.13. Espectros de difracción de rayos X de polvo obtenidos por tratamiento del compuesto 8 (rojo) con vapores de acetonitrilo (naranja), tolueno (verde claro), benzonitrilo (verde oscuro) y tetrahidrofurano (rosa).

Como puede observarse en la figura 2.3.13, los patrones de difracción de polvo de los derivados 16-19 difieren del obtenido para el compuesto de partida 8, lo que indica que se produce la completa inserción de los VOCs en el complejo, ya sea coordinado o no, y confirma, de manera inequívoca, la capacidad del derivado 8 de reaccionar en fase sólido-gas con estos disolventes cuando actúan como VOCs, y demostrándose que se produce un cambio en la estructura del complejo.

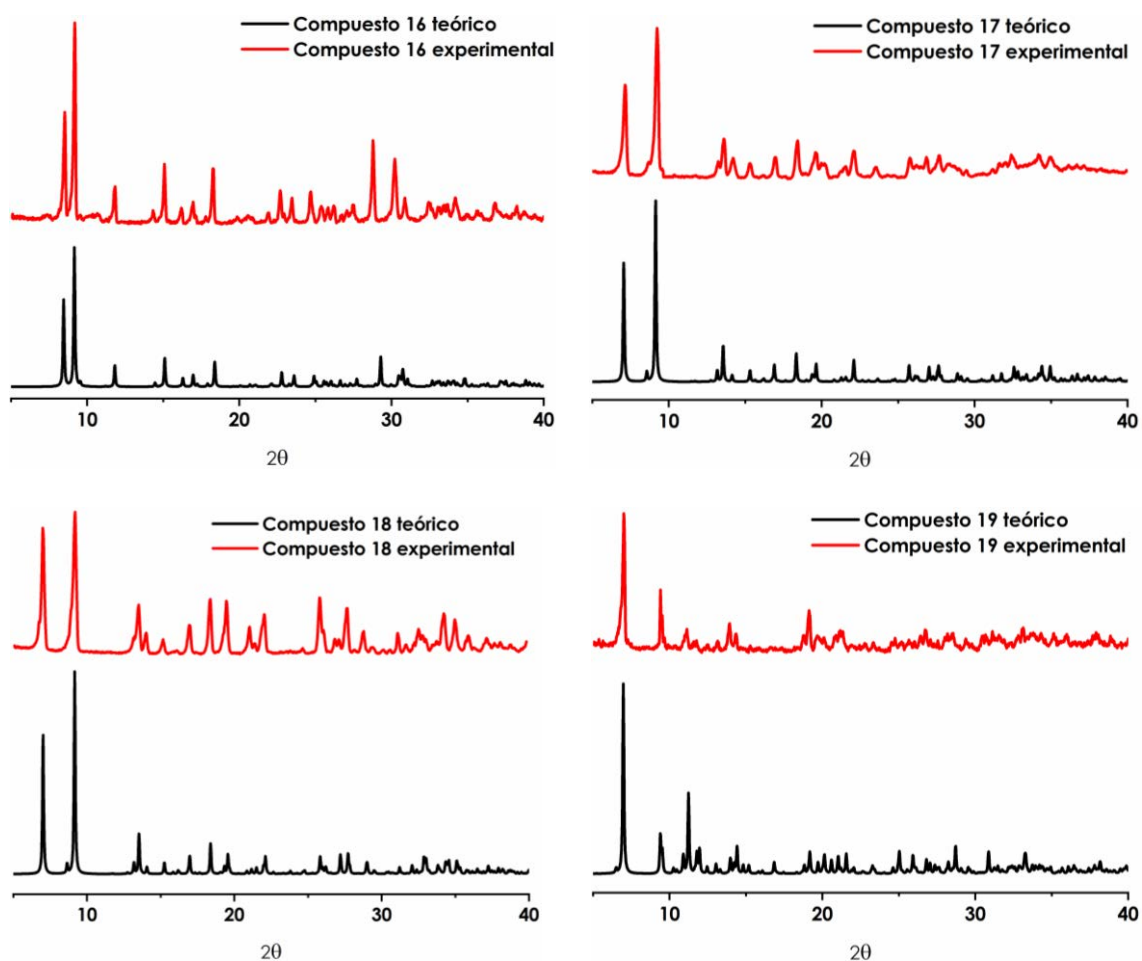


Figura 2.3.14. Espectros de difracción de rayos X de polvo de los compuestos 16-19 teóricos (negro) y experimentales (rojo).

Así, al someter a cualquiera de estos compuestos a vapores de metanol durante unos segundos, todos ellos cambian a un color rojizo y una luminiscencia roja intensa, lo que indica que se produce la completa transformación en el compuesto 8. Para confirmar esta transformación y que ésta es completa, se registraron los difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos 16-19 puros y se compararon sus patrones de difracción con los de los mismos derivados tras someterlos a los vapores de metanol, así como con el patrón de difracción del compuesto 8. Efectivamente, como se puede apreciar en la figura 2.3.15, en todos los casos, los patrones de difracción de los compuestos tratados con metanol coinciden con el compuesto 8.

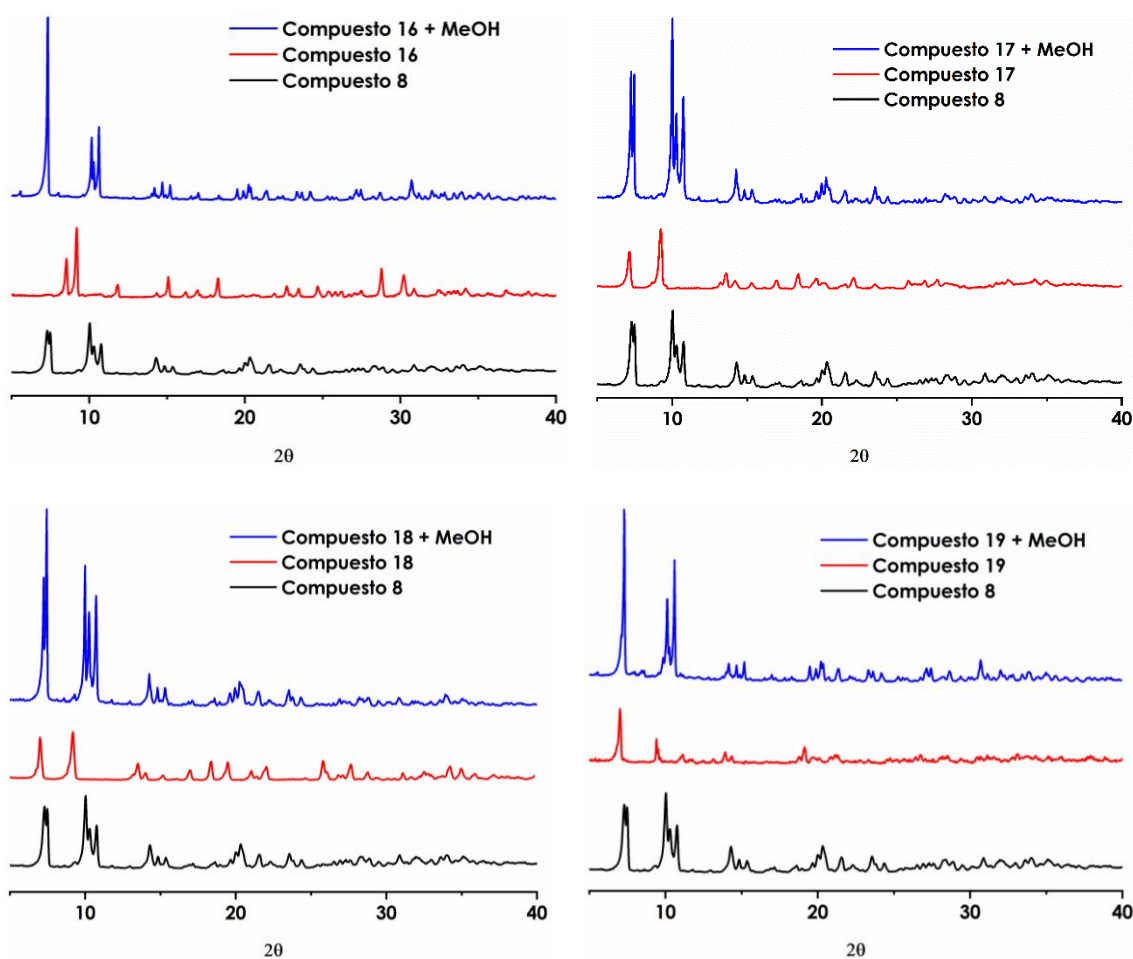


Figura 2.3.15. Espectros de difracción de rayos X de polvo del compuesto 8 sin manipular (negro), de los compuestos 16-19 puros (rojo) y de los mismos tras someterlos a vapores de metanol (azul).

Además, como se ha comentado anteriormente, la exposición al aire de los compuestos 16, 17 y 19 durante un periodo no muy largo de tiempo conduce a la pérdida de los disolventes incorporados anteriormente, regenerando todos ellos el derivado de partida 8. Este proceso puede acelerarse mediante la aplicación de presión manual en un mortero sobre estos compuestos, consiguiéndose el cambio total en pocos segundos, como confirman los difractogramas de rayos X de polvo de estos tres compuestos antes y después de ser sometidos a presión y su comparación con el del precursor 8 (ver figura 2.3.16).

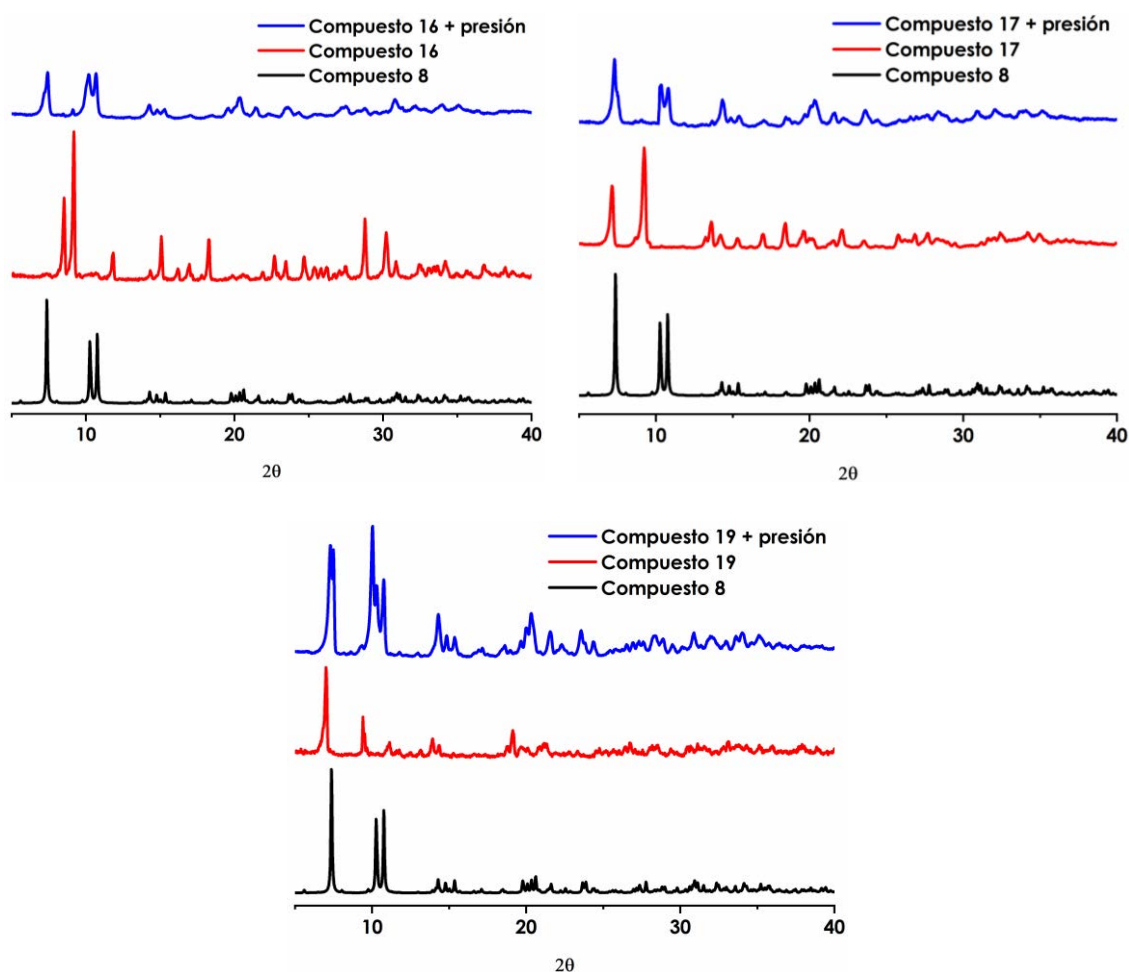


Figura 2.3.16. Espectros de difracción de rayos X del compuesto 8 (negro) y de los compuestos 16, 17 y 19 puros antes (rojo) y después de ser sometidos a presión (azul).

Por último, cabe destacar que cualquiera de estos compuestos puede interconvertirse en otro sin necesidad de pasar por el compuesto 8, de modo que la simple adición del disolvente deseado sobre cualquiera de ellos desplaza al antiguo disolvente y se consigue el nuevo pseudopolimorfo, por lo que, con un único sólido de cualquiera de ellos, se pueden obtener el resto de los compuestos (ver figura 2.3.18).

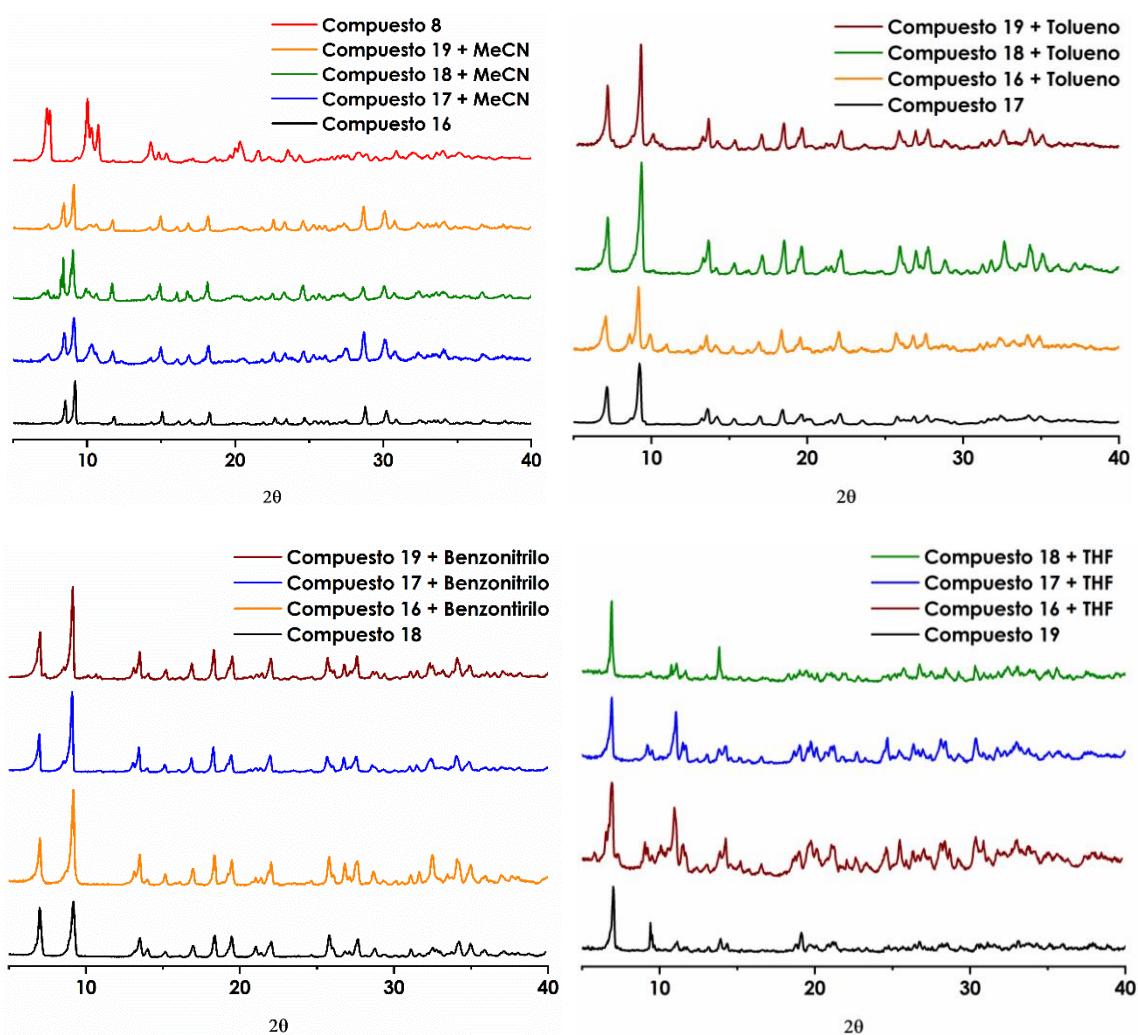


Figura 2.3.17. Espectros de difracción de rayos X de polvo de la conversión entre los compuestos 16-19.

Como puede observarse en la figura 2.3.17, si a cualquiera de los compuestos 16-19 se les somete a vapores de acetonitrilo, tolueno, benzonitrilo o THF, éstos desplazan al anterior disolvente, convirtiéndose en otro pseudopolimorfo, demostrando así en todos los casos la posibilidad de interconversión que tienen estos derivados. En el caso de la adición de acetonitrilo (ver figura 2.3.17 arriba, izquierda), se observa en todos los casos que existe una mezcla entre el compuesto 16 y el precursor de éste, el compuesto 8, ya que como se ha comentado anteriormente, este compuesto no es estable al aire durante largos periodos de tiempo, perdiendo poco a poco el disolvente y revirtiendo al compuesto de partida 8.

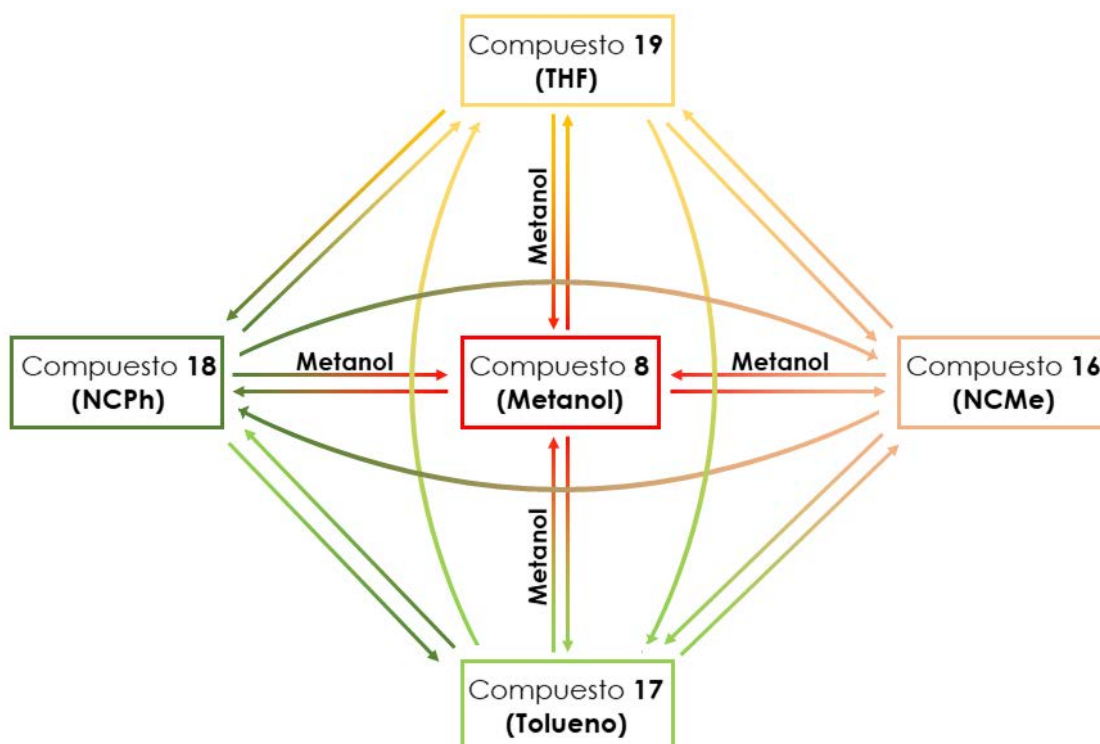


Figura 2.3.18. Esquema de la reversibilidad de los compuestos 8, 16-19 a través de vapores de los diferentes disolventes.

A modo esquemático, en la figura 2.3.19 se observa el cambio que se produce en la luminiscencia de los compuestos al ser sometidos a los diferentes disolventes en comparación con la del compuesto 8, lo que podría ser de interés para una posible aplicación como sensor químico de dichos disolventes.

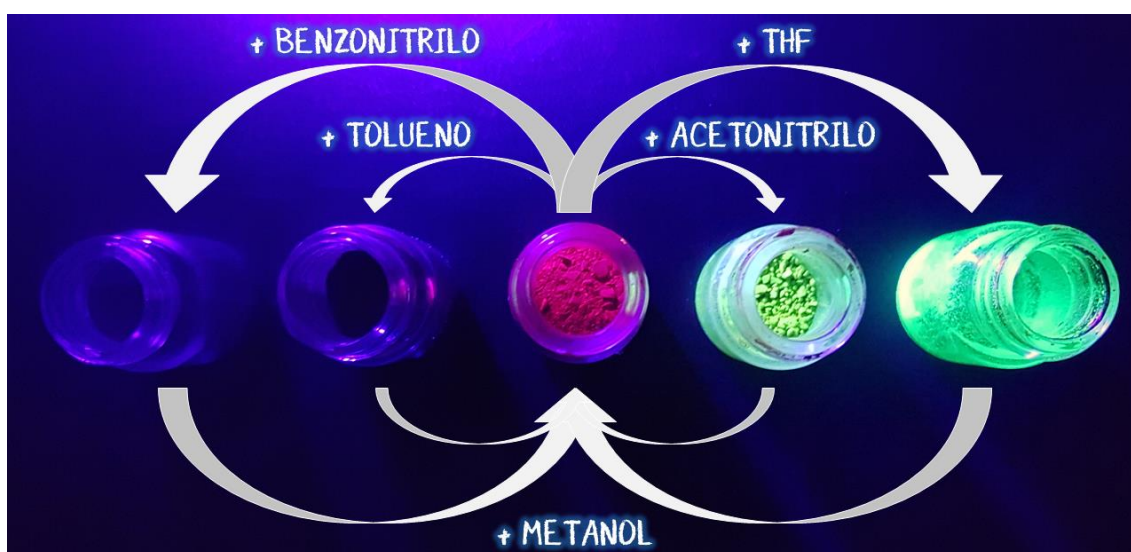


Figura 2.3.19. Modificación de la luminiscencia del compuesto 8 al ser sometido a vapores de diferentes disolventes.

2.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos 16-19.

Con el objetivo de explicar la estructura electrónica y las excitaciones teóricas que puedan asociarse a las propiedades ópticas de estos compuestos se han llevado a cabo cálculos teóricos TD-DFT sobre sistemas representativos contruidos a partir de las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal de dichos compuestos.

En el caso de los compuestos 16-18 se han utilizado como modelo dos unidades trinucleares Au₂Pb para poder estudiar no sólo la interacción heterometálica Au(I)-Pb(II), sino también el papel que juega la interacción aurofílica en las propiedades emisivas de estos compuestos. Por su parte, el modelo empleado para el compuesto 19, aunque no presenta la interacción aurofílica, también se ha construido empleando dos unidades adyacentes, ya que entre ellas se observa una **interacción de tipo π -stacking** entre dos anillos perhalofenilo, como ya hemos comentado anteriormente.

En primer lugar, se calcularon a nivel DFT las estructuras electrónicas de todos los modelos, recogiendo los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas a nivel TD-DFT, y los análisis de población de dichos orbitales. A partir de estos datos, se puede anticipar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados de más alta energía (HOMO) y los orbitales vacíos de menor energía (LUMO).

Tabla 2.3.7. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 16a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ F ₅	Pb	Terpiridina
16a	LUMO+1	4	8	8	80
	LUMO	12	12	20	54
	HOMO	62	24	10	2
	HOMO-8	8	86	2	4
	HOMO-9	4	86	0	4
	HOMO-14	54	22	12	8

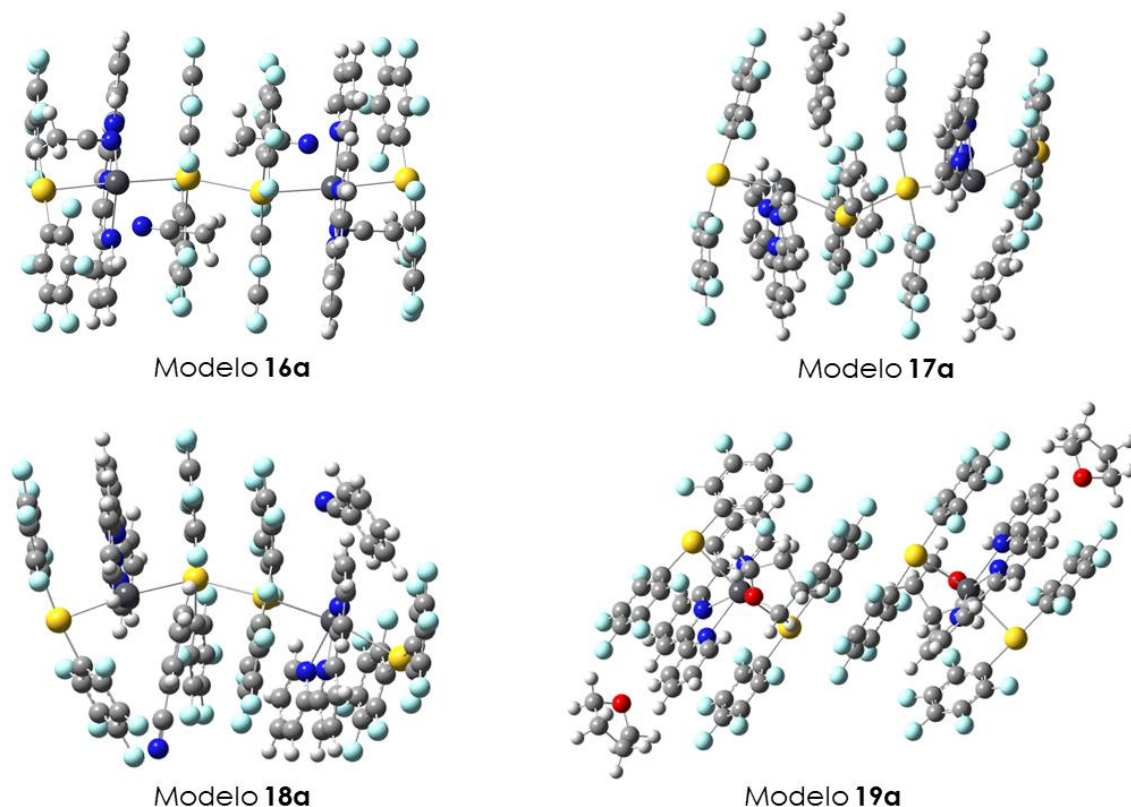


Figura 2.3.20. Sistemas modelo teóricos $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(NCMe)_2\}]_2$ 16a (arriba, izquierda), $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}] \cdot tolueno$ 17a (arriba, derecha), $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}] \cdot NPh_3$ 18a (abajo, izquierda), $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(THF)\}] \cdot THF$ 19a (abajo, derecha).

En el caso del modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(NCMe)_2\}]_2$ 16a, el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) se centra en los átomos de oro(I) (62 %) con una pequeña contribución de los anillos pentafluorofenilo que están coordinados a los átomos de oro que dan lugar a la interacción aurofílica del modelo (24 %). Esta misma tendencia se observa en el orbital HOMO-14, con una contribución de los centros de oro(I) del 54 %. Sin embargo, los orbitales HOMO-8 y HOMO-9 están centrados mayoritariamente en los cuatro anillos perhalofenilo unidos a los centros de oro que interactúan a través de la interacción homometálica $Au(I) \cdots Au(I)$ (86 % en ambos orbitales). Por otro lado, el orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) está centrado en la parte catiónica de la molécula (74 %), con una mayor contribución de los ligandos terpiridina (54 %) que del átomo de plomo (20 %), mientras que el orbital LUMO+1 se centra mayoritariamente en el ligando terpiridina (80 %) (ver figura 2.3.21 y tabla 2.3.7).

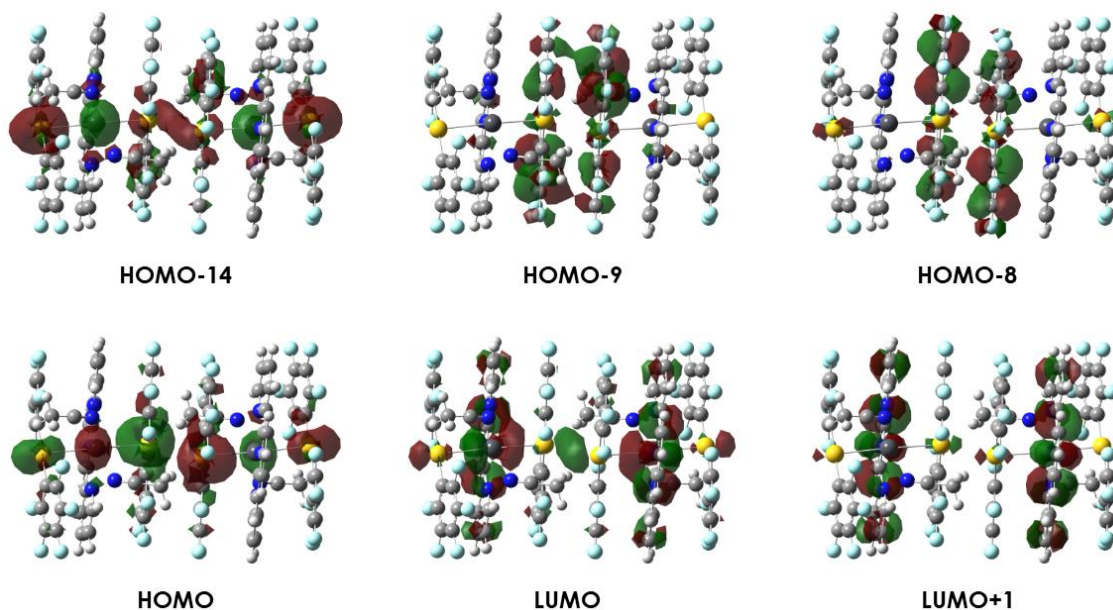


Figura 2.3.21. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 16a.

Tabla 2.3.8. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 17a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ F ₅	Pb	Terpiridina
17a	LUMO+4	19	16	31	35
	LUMO+1	7	6	8	78
	LUMO	8	9	12	72
	HOMO	49	28	8	2

Por su parte, el modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot \text{tolueno}\}_2$ 17a muestra el HOMO localizado en el fragmento aniónico $[Au(C_6F_5)_2]^-$ (77 %), mientras que los orbitales LUMO y LUMO+1 están localizados principalmente en la parte catiónica de la molécula, especialmente en el ligando terpiridina (72 y 78 %, respectivamente). Por su parte, en orbital LUMO+4, la contribución de la parte catiónica está más deslocalizada entre el centro de plomo (31 %) y el ligando terpiridina (35 %) (ver figura 2.3.22 y tabla 2.3.8).

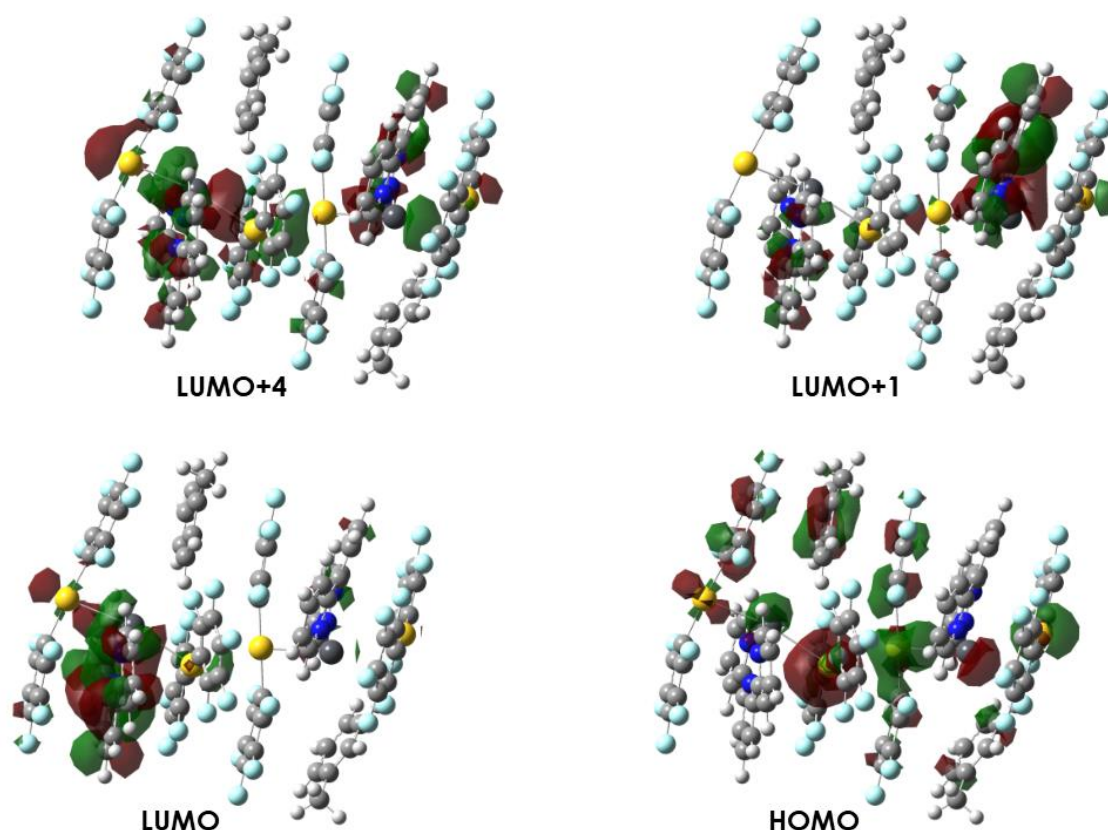


Figura 2.3.22. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 17a.

Tabla 2.3.9. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 18a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ F ₅	Pb	Terpiridina
18a	LUMO+1	5	5	6	83
	LUMO	10	8	14	69
	HOMO	60	26	10	3

En cuanto al modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot NCPH_2$ 18a, al igual que ocurre en los modelos anteriores, el orbital HOMO está localizado en el fragmento aniónico de oro(I) (86 %), dentro del cual es mayoritaria la contribución de los átomos de oro (60 %). Por otra parte, tanto el orbital LUMO como el orbital LUMO+1 se localizan en el fragmento catiónico (83 y 89 %, respectivamente), siendo mayoritaria la contribución en ambos casos del ligando terpiridina (69 y 83 %, respectivamente).

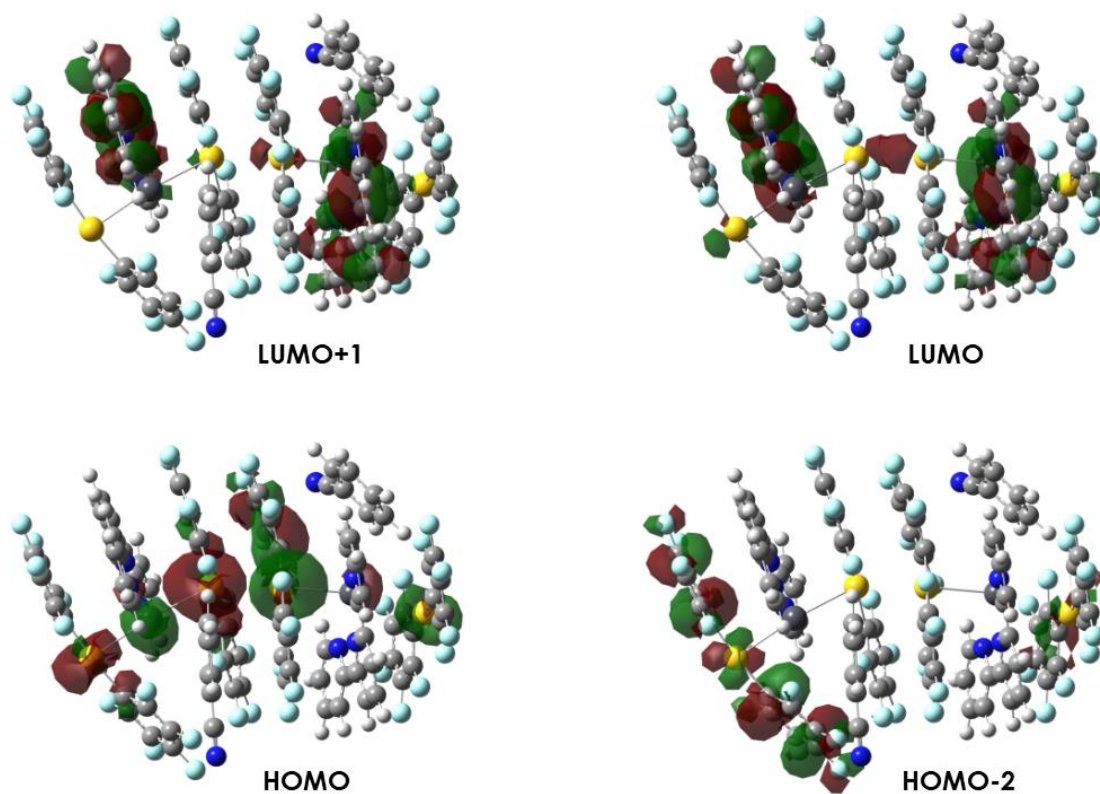


Figura 2.3.23. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 18a.

Tabla 2.3.10. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 19a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ F ₅	Pb	Terpiridina
19a	LUMO+1	6	9	13	73
	LUMO	8	8	13	70
	HOMO	10	84	1	3
	HOMO-1	29	62	4	3
	HOMO-5	40	48	7	3

Por último, el modelo $\{[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(THF)\}]\cdot THF\}_2$ 19a muestra el orbital HOMO localizado en los anillos perhalofenilo de las dos unidades trinucleares adyacentes que mantienen entre sí una interacción π -stacking (84 %). En cambio, los orbitales HOMO-1 y HOMO-5 están deslocalizados a lo largo de los dos fragmentos $[Au(C_6F_5)_2]$ adyacentes (91 y 88 %, respectivamente) repartido entre los anillos perhalofenilo (62 y 48 %, respectivamente) y una

pequeña contribución de los dos centros de oro(I) (29 y 40 %, respectivamente). Por su parte, en los orbitales LUMO y LUMO+1 se observa una localización sobre el fragmento $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$ (83 y 86 %, respectivamente), sobre todo sobre el ligando terpiridina (70 y 73 %, respectivamente).

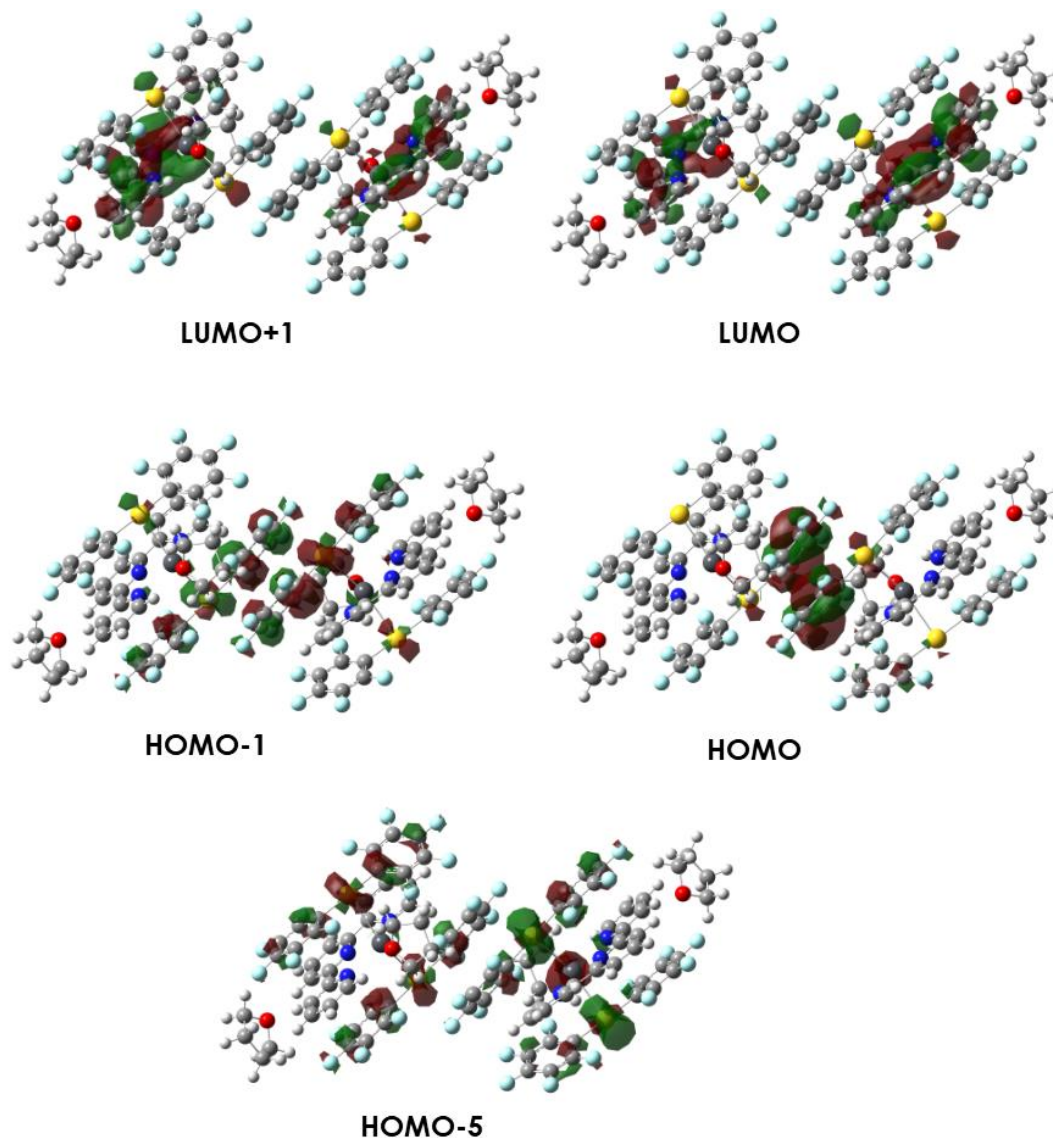


Figura 2.3.24. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo 19a.

El siguiente paso en el estudio teórico fue el cálculo de las 50 primeras energías de excitación singlete-singlete mediante cálculos teóricos TD-DFT. Además, ya que el tiempo de vida de los compuestos 16 y 19 está en el rango de los microsegundos y, por tanto, una transición fosforescente para estos dos compuestos, también se calculó la primera excitación singlete-triplete para estos dos modelos (ver tabla 2.3.11).

Tabla 2.3.11. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos 16a, 17a, 18a y 19a y de la primera excitación singlete-triplete de los modelos 16a y 19a.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}} / \text{nm}$	f / s	Contribución
16a	$S_0 \rightarrow S_1$	455.13	0.4703	HOMO \rightarrow LUMO (97 %)
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	393.94	0.0776	HOMO-9 \rightarrow LUMO (41 %) HOMO-8 \rightarrow LUMO (42 %)
	$S_0 \rightarrow S_{36}$	350.66	0.1067	HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 (65 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	499.84		HOMO \rightarrow LUMO (91 %)
17a	$S_0 \rightarrow S_1$	502.30	0.1931	HOMO \rightarrow LUMO (96 %)
	$S_0 \rightarrow S_3$	458.38	0.1011	HOMO \rightarrow LUMO+1 (87 %)
	$S_0 \rightarrow S_{50}$	353.91	0.4339	HOMO \rightarrow LUMO+4 (80 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	729.18		HOMO \rightarrow LUMO (99 %)
18a	$S_0 \rightarrow S_1$	478.59	0.2563	HOMO \rightarrow LUMO (95 %)
	$S_0 \rightarrow S_2$	451.68	0.0440	HOMO \rightarrow LUMO+1 (93 %)
	$S_0 \rightarrow T_1$	691.79		HOMO \rightarrow LUMO (99 %)
19a	$S_0 \rightarrow S_3$	413.01	0.1405	HOMO-1 \rightarrow LUMO (23 %) HOMO \rightarrow LUMO+1 (50 %)
	$S_0 \rightarrow S_1$	397.72	0.0489	HOMO-5 \rightarrow LUMO (31 %) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (38 %)
	$S_0 \rightarrow S_{40}$	333.97	0.0459	HOMO-19 \rightarrow LUMO+1 HOMO-9 \rightarrow LUMO+3
	$S_0 \rightarrow T_1$	450.42		HOMO-5 \rightarrow LUMO (16 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO (22 %) HOMO \rightarrow LUMO (8 %)

El análisis TD-DFT para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})(\text{NCMe})_2\}]_2$ 16a indica que la transición singlete-singlete más intensa aparece a 455 nm con una transición HOMO \rightarrow LUMO lo que, teniendo en cuenta el carácter de los orbitales involucrados, nos permite asignar esta excitación electrónica con una transferencia de carga desde el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ al fragmento $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$. Sin embargo, hay otras dos excitaciones de alta intensidad a 351

y 394 nm, la primera de las cuales consiste en una transición HOMO-14 \rightarrow LUMO+1, pudiendo asignarse esta transición a una transferencia de carga desde los centros de oro(I) hacia el ligando terpiridina (MLCT). Por su parte, la excitación a 394 nm consiste en una mezcla de dos transiciones desde los orbitales HOMO-8 y HOMO-9 hacia el orbital LUMO que, al igual que en el caso de la excitación a 455 nm, se podría asignar a una transferencia de carga desde los ligandos perhalofenilo al ligando neutro (LLCT). En este caso, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente de la emisión, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, la cual aparece a 500 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación de mayor intensidad.

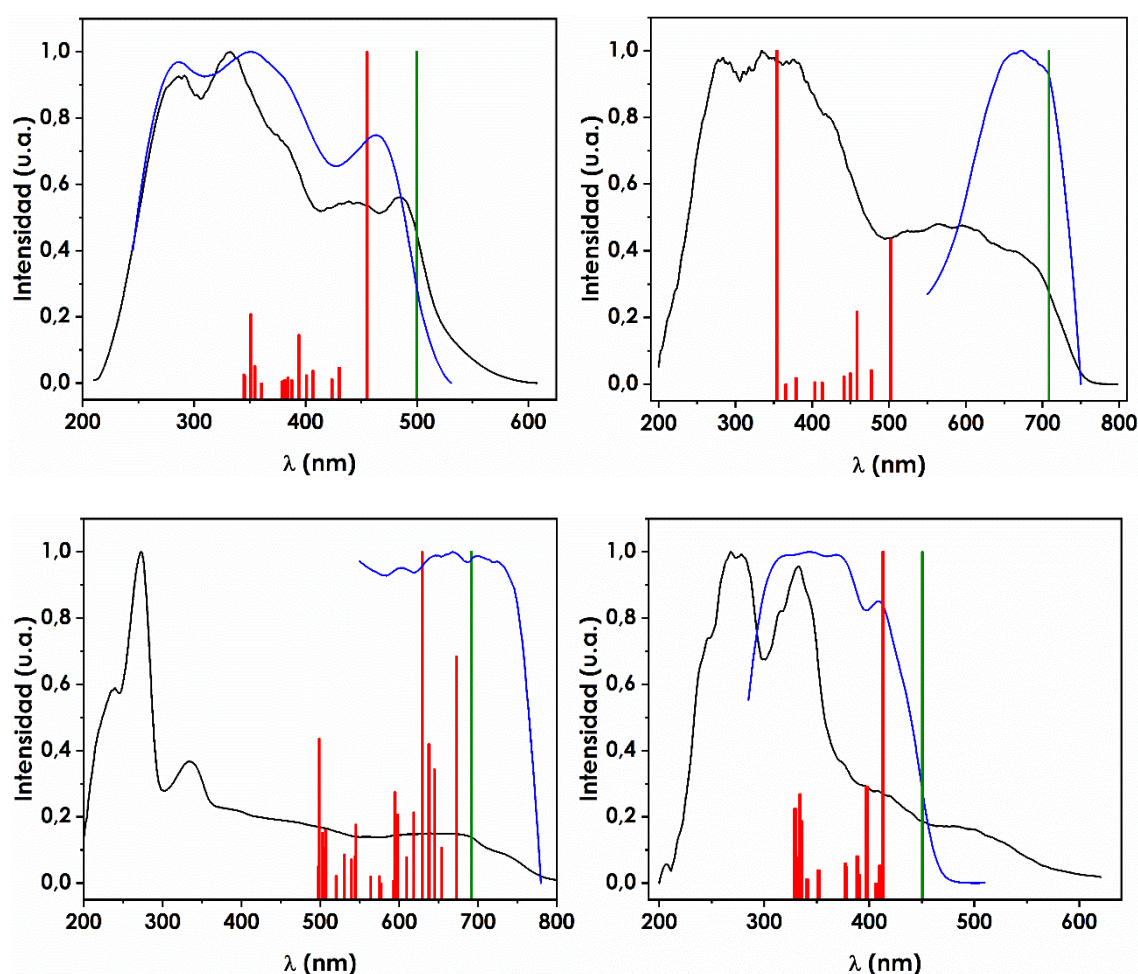


Figura 2.3.25. Comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido (negro), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) calculadas a partir del modelo 16a (arriba, izquierda), 17a (arriba, derecha), 18a (abajo, izquierda) y 19a (abajo, derecha).

En el caso del modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot \text{tolueno}\}_2$ 17a, la excitación más intensa aparece a mayor energía, concretamente a 354 nm, consistiendo en una transición HOMO \rightarrow LUMO+4, lo que permite sugerir que esta excitación electrónica es debida a una transferencia de carga desde los centros de oro(I) al ligando terpiridina de manera mayoritaria (MLCT). Además, aparecen otras excitaciones intensas a 502 y 458 nm, que consisten en una transición HOMO \rightarrow LUMO y HOMO \rightarrow LUMO+1, que pueden asignarse a una transferencia de carga desde el fragmento $[Au(C_6F_5)_2]^-$ hacia el fragmento $[Pb(terpy)]^{+2}$ de la molécula en ambos casos. Además, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente comentada anteriormente de este compuesto, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 729 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete menos energética.

Para el modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot \text{NPh}\}_2$ 18a, la excitación más intensa aparece a 479 nm, consistiendo en una transición HOMO \rightarrow LUMO, que de nuevo sugiere que la transición se debe a una transferencia de carga desde la parte negativa a la parte positiva de la molécula. Nuevamente, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete que aparece a 692 nm y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete más intensa. Por lo tanto, a la vista de las transiciones responsables de la luminiscencia de este compuesto, se pueden asignar a una transferencia de carga desde orbitales π de los grupos perhalofenilo a los orbitales π^* del ligando nitrógeno dador (LLCT).

Por último, el modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)(THF)]\} \cdot \text{THF}\}_2$ 19a muestra una excitación muy intensa a 413 nm, la cual consiste en la suma de las interacciones HOMO-1 \rightarrow LUMO y HOMO \rightarrow LUMO+1, observándose en ambas el mismo comportamiento, por lo que esta excitación puede asignarse a una transferencia de carga desde los centros de oro(I) hacia el ligando nitrógeno dador (MLCT). Además, al igual que en modelo 16a, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, que aparece a 450 nm, dando lugar a una mezcla de transiciones HOMO-5 \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO y HOMO \rightarrow LUMO. Estas transiciones pueden asignarse nuevamente a una transferencia de carga desde la parte aniónica hacia la parte catiónica de la molécula.

A la vista de los resultados obtenidos a lo largo de este apartado, se puede concluir que el compuesto 8 presenta un comportamiento vapocrómico mediante el cual aloja pequeñas moléculas orgánicas de disolvente en los huecos que presenta en su estructura cristalina, con un cambio evidente tanto en el color del compuesto como en su luminiscencia. Estos cambios también afectan a las distancias homo- y heterometálicas que presentan sus estructuras cristalinas. Además, el estudio teórico realizado sobre todos ellos revela que el origen de la emisión no se ve afectado en ningún caso por las moléculas de disolvente que se alojan en su interior, si no por transferencias de carga que van desde los centros de oro y/o los ligandos perhalofenilo al ligando neutro terpiridina.

2.4. CRISTALOGRAFÍA A ALTA PRESIÓN

El comportamiento observado bajo presión manual de los compuestos 16 y 18 en los que, como se ha comentado en el apartado anterior, al aplicar presión revierte al compuesto inicial 8, en el caso del compuesto 16, o se mantiene inalterado, como sucede en el caso del derivado 18, nos llevó a plantearnos el realizar un estudio más concienzudo y detallado de los cambios estructurales que puedan sufrir éstos al ser sometidos a presiones elevadas. Para poder realizar este estudio es necesario disponer de monocristales suficientemente estables y que puedan soportar presiones elevadas sin romperse de manera que pueda determinarse su estructura cristalina a diferentes presiones. Elegimos por ello monocristales de los compuestos 16 y 18 para realizar este estudio y comprobar si cumplen estos dos requisitos.

Para la realización de estos experimentos a alta presión, es necesario disponer de un difractor adaptado para acomodar la celda de yunque de diamante de alta presión (DAC).^[46-48] Además, este difractor tiene que incluir un colimador más corto que en los difractómetros de rutina, y una mayor distancia al *beam-stopper* (ver figura 2.4.1). Este estudio se realizó en el instituto de investigación Paul Scherrer, en Suiza, bajo la dirección del doctor Nicola Casati.

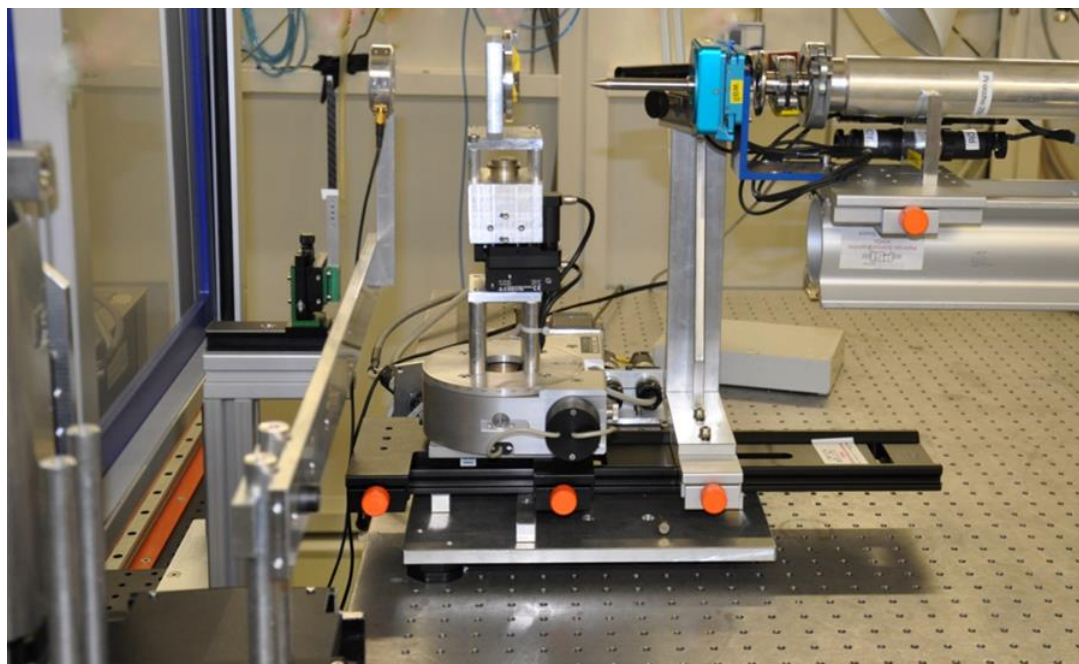


Figura 2.4.1. Difractor utilizado a lo largo de este estudio.

En el interior de la DAC se coloca el monocristal a estudiar junto con un pequeño rubí esférico para poder medir la presión aplicada dentro de la DAC y, por lo tanto, sobre el monocristal, ya que la emisión fluorescente del rubí es linealmente dependiente de la presión (ver figura 2.4.2).^[49]

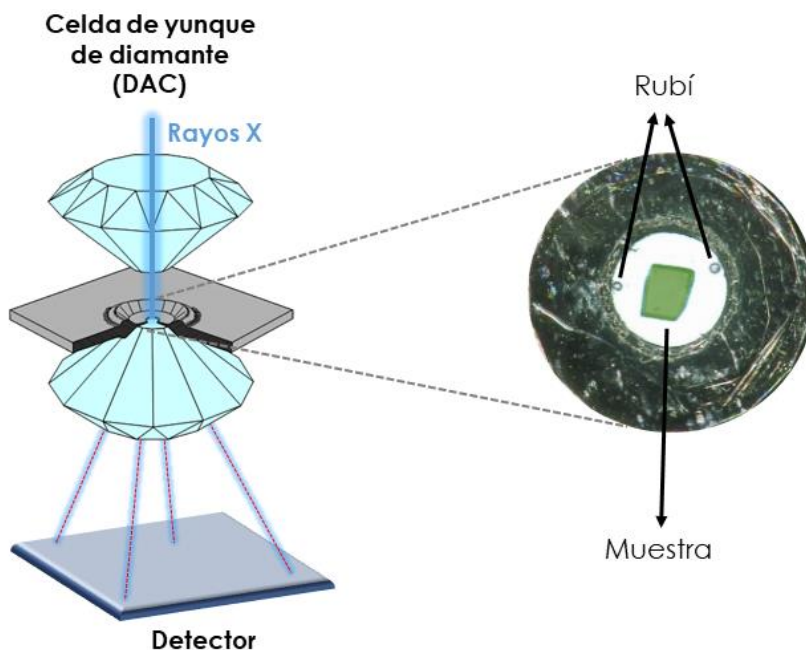


Figura 2.4.2. Esquema de una celda de yunque de diamante (izquierda), e imagen de un monocristal del compuesto 18 junto con dos esferas de rubí (derecha).

En el interior de la DAC, además de las esferas de rubí y el monocristal a estudiar, se añade un medio de transmisión de la presión (PTM), que ayuda a transmitir la presión de forma isotrópica a la muestra. El PTM empleado en los estudios que se detallarán a continuación es *Daphne oil*, ya que los monocristales seleccionados son insolubles en este medio. Todo ello se coloca sobre una junta que se introduce en la DAC, en la cual previamente se hace un orificio en el centro de aproximadamente 200 μm de diámetro.

2.4.1. Estudio cristalográfico a alta presión del complejo 16.

Los monocristales del compuesto 16 adecuados para el estudio estructural por difracción de rayos X a diferentes presiones se obtuvieron por evaporación lenta de una solución del complejo en acetonitrilo. Aunque los cristales son inicialmente amarillos, van perdiendo disolvente lentamente y se vuelven rojos, por lo que se mantuvieron en aceite Daphne hasta colocarlos en el DAC.

El complejo 16 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/c$, con dos moléculas de acetonitrilo por unidad trinuclear, que están relacionadas por un eje doble que pasa a través del átomo de plomo, y que en este caso se encuentran débilmente coordinados a este centro metálico.

La distancia entre los centros de oro en el compuesto 16 a presión ambiente (3.593 Å) es demasiado larga como para poder considerar la presencia de interacciones aurofílicas entre unidades trinucleares Au_2Pb . En la tabla 2.4.1 y en la figura 2.4.4 puede observarse cómo los metales se acercan a medida que aumenta la presión, aunque este efecto de presión es más notorio en la distancia Au-Au, que disminuye desde 3.593 Å a presión ambiente hasta 3.175(6) a 1.7 GPa. De hecho, uno de los principales efectos del aumento de presión en el compuesto 16 es la formación de una cadena polimérica paralela al eje c cristalográfico como consecuencia de la aparición de contactos aurofílicos entre 0.4 y 1.0 GPa (ver figura 2.4.3). La interacción $Au \cdots Pb$ es más fuerte que la $Au \cdots Au$ en todo el rango de presiones estudiadas, si bien ambas distancias se hacen más parecidas al aumentar la presión, ya que el acortamiento de las distancias Au-Au es más pronunciado (11.7 %) que el de la distancia Au-Pb (2.8 %) (ver figura 2.4.4).

En cuanto al ángulo Au-Pb-Au, éste sufre una disminución a medida que aumenta la presión de manera regular y sin ningún punto de inflexión.

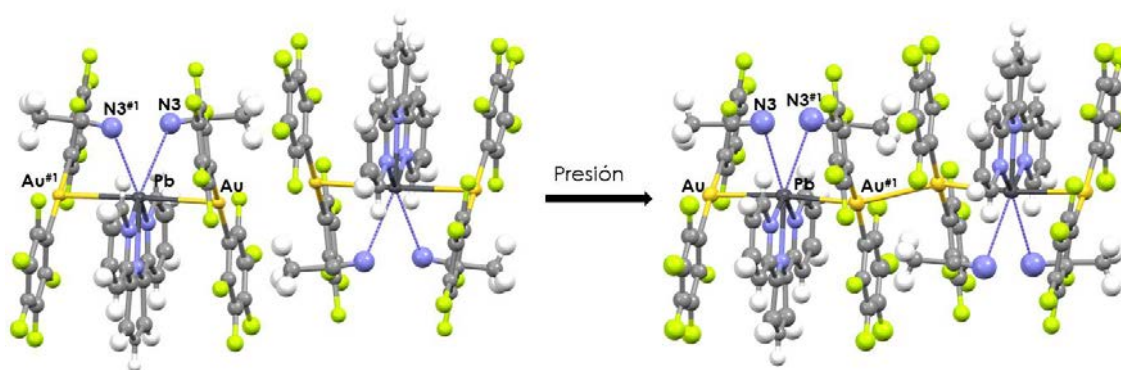


Figura 2.4.3. Efecto de la presión en la estructura cristalina de 16 a presión ambiente (izquierda) y a 1.7 GPa (derecha). Los átomos de hidrógeno de terpiridina se han omitido para mayor claridad. # 1 $-x + 1, y, -z + 3/2$; # 2 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; # 3 $x, -y + 1, z + 1/2$, # 4 $-x + 1, -y + 1, -z + 2$.

Las moléculas de acetonitrilo están conectadas al átomo de plomo a través de contactos $\text{Pb}\cdots\text{N}$ de 3.305 Å a presión ambiente y 3.384 Å a 1.7 GPa, y no se detecta una influencia clara de la presión en la distancia $\text{Pb}-\text{N}_{\text{NCMe}}$. De manera similar, no hay un efecto evidente de que el aumento de la presión afecte a las distancias de enlace $\text{Pb}-\text{N}_{\text{terpy}}$ (2.52(3) y 2.48(3) Å a presión ambiente y 2.48(4) y 2.49(2) Å a 1.7 GPa), que son marcadamente más cortas que la distancia $\text{Pb}-\text{N}_{\text{NCMe}}$.

Tabla 2.4.1. Distancias intermetálicas y ángulos a diferentes presiones en el compuesto 16.

P (GPa)	Au-Au (Å)	Au-Pb (Å)	Au-Pb-Au (°)	Pb-Au-Au (°)
0.0	3.593	3.007(4)	177.88(6)	157.29
0.4	3.409	2.997(3)	177.14(9)	157.72
1.0	3.259(5)	2.966(3)	175.49(5)	158.17(7)
1.4	3.195(5)	2.950(3)	175.03(8)	157.68(15)
1.7	3.175(6)	2.922(3)	174.68(7)	157.10(8)

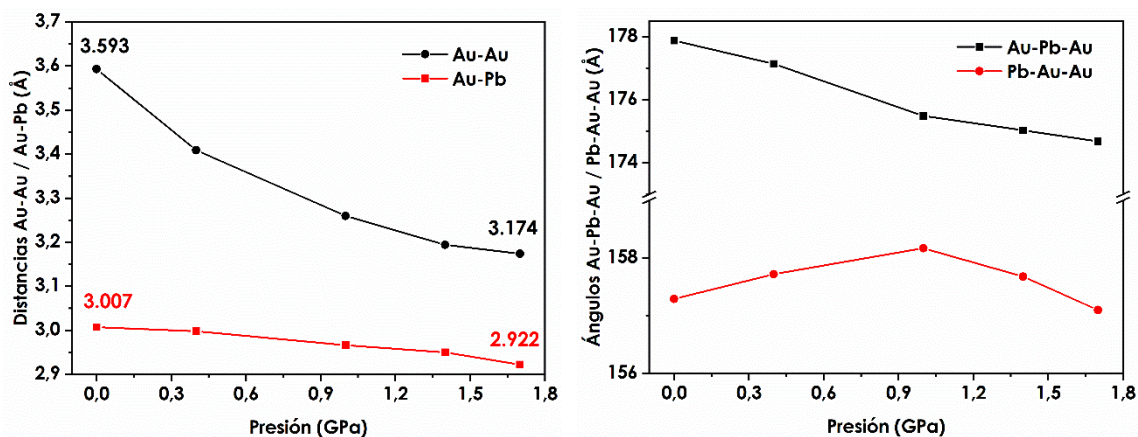


Figura 2.4.4. Representación de la modificación de las distancias Au-Au y Au-Pb (izquierda) y los ángulos Au-Pb-Au y Pb-Au-Au (derecha) frente a la presión en el compuesto 16.

También se ha estudiado el efecto de la presión en la simetría y en los parámetros de la celdilla unidad. El aumento de presión no cambia el grupo espacial para el compuesto 16, pero afecta en las dimensiones y el volumen de la celdilla unidad (ver tabla 2.4.2 y figura 2.4.5).

Tabla 2.4.2. Parámetros de la celdilla unidad a diferentes presiones para el compuesto 16.

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0.0	24.623(12)	11.0854(12)	18.809(16)	120.70(9)	4415(6)
0.4	24.134(14)	10.9237(12)	18.433(11)	119.92(8)	4212(5)
1.0	23.402(5)	10.8012(8)	18.038(5)	119.99(3)	3949(2)
1.4	23.151(12)	10.7592(11)	17.837(11)	118.78(8)	3894(4)
1.7	22.918(10)	10.7693(12)	16.670(6)	119.62(5)	3791(3)

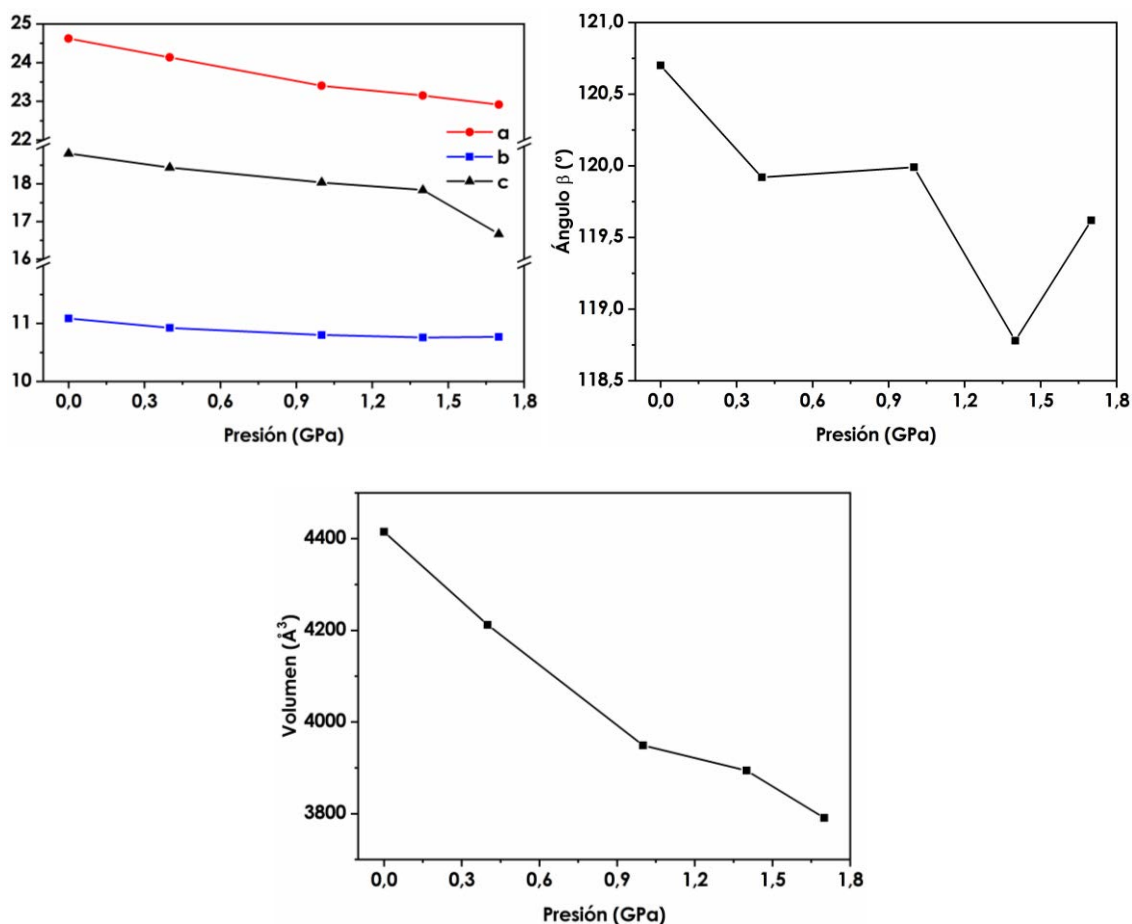


Figura 2.4.5. Representación de la modificación de los ejes a , b y c (arriba, izquierda), ángulo β (arriba, derecha) y volumen de la celdilla unidad (abajo) en función de la presión para el compuesto 16.

En último lugar, no se observan diferencias significativas en el entorno de coordinación del átomo de plomo con el aumento de presión (ver figura 2.4.6). Así, el complejo 16 muestra un entorno *holodirigido*, en el que los átomos de oro y nitrógeno que rodean el centro de plomo(II) describen una bipirámide pentagonal distorsionada (N-Pb-N: 64.9(6)–81.6(11)°, Au-Pb-N: 81.3(13)–96.1(8)°, Au-Pb-Au: 177.88(6)–174.68(7)°) en todo el rango de presiones estudiado). Además, se observa el mismo número de coordinación y geometría sin variaciones significativas en las longitudes y ángulos de enlace en todo el rango de presiones estudiadas.

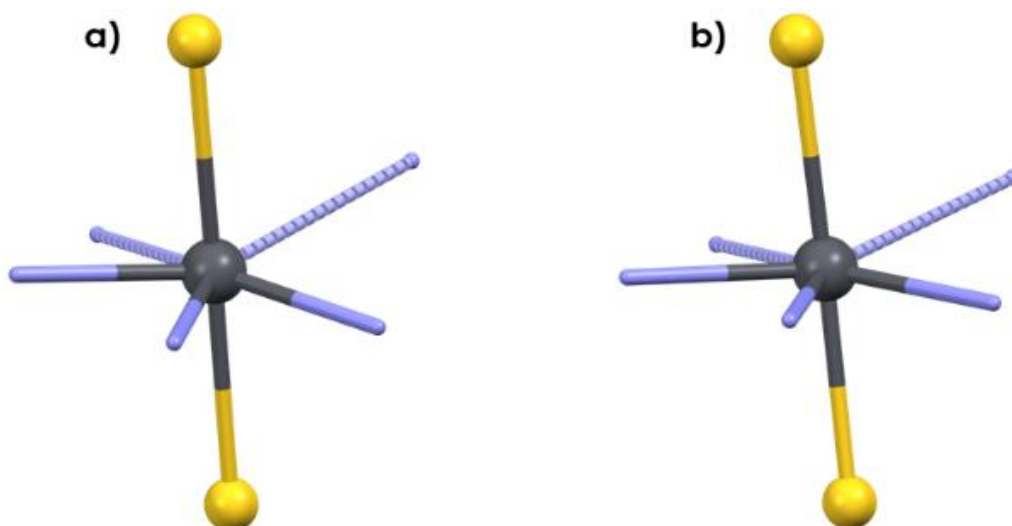


Figura 2.4.6. Entorno de coordinación del centro de plomo(II) para el compuesto 16 a presión ambiente (a) y a 1.7 GPa (b).

2.4.2. Estudio cristalográfico a alta presión del complejo 18.

En este caso, para completar el estudio ha sido necesario emplear tres monocristales diferentes, pero con tamaño y formas parecidas (1: 0.06 x 0.06 x 0.025 mm, 2: 0.07 x 0.06 x 0.03 mm, 3: 0.08 x 0.07 x 0.03 mm). Los tres cristales han sido obtenidos por medio de la evaporación lenta de una disolución de este compuesto en benzonitrilo.

En este experimento se ha ido aumentando la presión de forma gradual llevando a cabo los experimentos a 0.0, 0.8, 0.9, 1.0, 1.3 y 2.1 GPa de presión.

El compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico Cc , como ya se ha comentado anteriormente, y muestra una disposición similar de metales y ligandos que la que muestra el compuesto 16. Su estructura cristalina consiste en unidades trinucleares Au_2Pb en las cuales un catión $[Pb(terpy)]^{+2}$ es rodeado por dos aniones $[Au(C_6F_5)_2]^-$, manteniéndose los iones unidos entre sí a través de interacciones $Au(I)\cdots Pb(II)$ no soportadas. Las interacciones aurofilicas entre unidades trinucleares adyacentes permiten el crecimiento de la cadena intermetálica, dando lugar a la formación de un polímero unidimensional. El ligando quelato terpiridina está enlazado al centro de plomo a través de sus tres átomos de nitrógeno con distancias $Pb-N$ en el rango de 2.34(2) a 2.60(5) Å en todo el rango de presiones estudiado, siendo todas ellas distancias comunes para el rango de compuestos de plomo(II) que se encuentren enlazados a ligandos terpiridina o de tipo terpiridina. También aparece en la red cristalina una molécula de benzonitrilo por cada unidad Au_2Pb , pero ésta a presión ambiente no presenta ningún tipo de interacción con los átomos metálicos de la cadena.

A presión ambiente, el cristal es verde y muestra una distancia entre los centros de oro de 2.970 (3) Å, pero a medida que incrementa la presión, el cristal se va oscureciendo y la interacción aurofilica se acorta, siendo el valor de la distancia más corta de 2.775(3) Å a 2.1 GPa. A lo largo de todo el rango de presiones estudiado, la distancia $Au-Au$ desciende un 6.5 % (ver tabla 2.4.3 y figura 2.4.7).

Al contrario, las interacciones $Au\cdots Pb$, que muestran dos distancias diferentes dentro de la unidad trinuclear, no presentan el mismo

comportamiento. Así, como puede verse en la tabla 2.4.3 y en la figura 2.4.7, aunque esta interacción sufre una contracción inicial al incrementar la presión (de presión ambiente a 0.9 GPa), las distancias Au-Pb aumentan entre 0.9 y 1.0 GPa, y disminuyen de nuevo al aumentar la presión de 1.0 a 2.1 GPa.

Tabla 2.4.3. Distancias intermetálicas y ángulos a diferentes presiones en el compuesto 18.

P (GPa)	Au-Au (Å)	Au ₁ -Pb (Å)	Au ₂ -Pb (Å)	Au ₁ -Pb-Au ₂ (°)	Pb-Au ₁ -Au ₂ (°)	Pb-Au ₂ -Au ₁ (°)
Compresión						
0.0	2.970(3)	2.870(3)	2.893(2)	158.1(2)	177.3(1)	170.2(2)
0.8	2.863(4)	2.789(4)	2.831(3)	157.0(4)	175.1(2)	168.5(4)
0.9	2.848(5)	2.772(6)	2.815(5)	155.8(5)	175.1(2)	168.4(5)
1.0	2.823(3)	2.895(4)	2.832(3)	136.1(2)	163.8(2)	166.0(1)
1.3	2.805(3)	2.884(3)	2.815(2)	136.7(2)	163.2(1)	164.4(1)
2.1	2.775(3)	2.875(3)	2.805(2)	131.3(2)	163.1(1)	161.0(1)
Descompresión						
0.0	2.9694(16)	2.8597(17)	2.8998(14)	157.40(6)	177.19(5)	171.07(6)

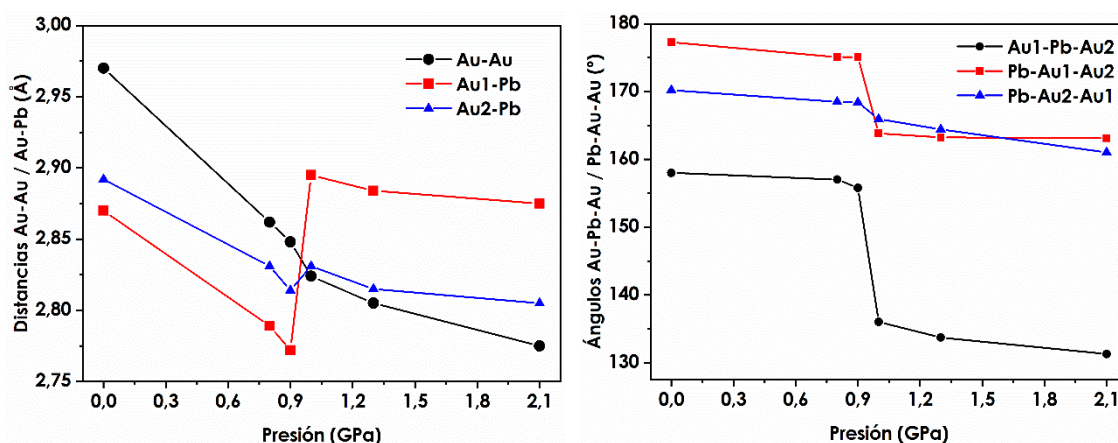


Figura 2.4.7. Representación de la modificación de las distancias Au-Au y Au-Pb (a) y los ángulos Au-Pb-Au y Pb-Au-Au (b) en función de la presión para el compuesto 18.

Las dos distancias Au-Pb siguen la misma tendencia, pero sufren un alargamiento muy diferente en el cambio de presión de 0.9 a 1.0 GPa, siendo un 4.4 % en la Au1-Pb y sólo un 0.6 % en la Au2-Pb. Este comportamiento diferente de ambas distancias Au-Pb con la presión lleva a que, en el rango total de presiones estudiado, mientras que la distancia Au1-Pb apenas se modifica (2.870(3) Å a presión ambiente y 2.875(3) Å a 2.1 GPa), la distancia Au2-Pb disminuye en aproximadamente 0.09 Å (de 2.893(2) Å a presión ambiente a 2.805(2) Å a 2.1 GPa).

Cabe señalar que, en el primer rango de presiones, las distancias Au1-Pb y Au2-Pb (2.870(3) y 2.893(2) Å a presión ambiente y 2.772(6) y 2.815(5) Å a 0.9 GPa, respectivamente) son más cortas que la distancia Au-Au (2.970(3) Å a presión ambiente y 2.848(5) Å a 0.9 GPa), a pesar de que el átomo de oro tiene un radio menor que el de plomo. Además, ambas distancias Au-Pb a 0.9 GPa son incluso más cortas que la suma de los radios covalentes del oro y el plomo ($r_{\text{cov,Au}} = 1.36 \text{ \AA}$, $r_{\text{cov,Pb}} = 1.46 \text{ \AA}$),^[50] y representan las distancias Au-Pb más cortas descritas hasta el momento.

Sin embargo, el cambio más sorprendente que se puede observar de 0.9 a 1.0 GPa involucra a la molécula de disolvente, que a presión ambiente no está conectada a la cadena metálica (la distancia más corta Pb-N que se encuentra es de 8.425 Å) y muestra el átomo de nitrógeno orientado opuesto a la cadena metálica (ver figura 2.4.8 izquierda), mientras que a 1.0 GPa se reorienta para coordinarse al átomo de plomo a través del átomo de nitrógeno de la molécula de benzonitrilo (ver figura 2.4.8 derecha), mostrando una distancia de enlace Pb-N de 2.77(7) Å a 2.1 GPa. Aunque ya se han descrito en la bibliografía algunos ejemplos de formación de enlaces inducidos por la presión, tal reorientación y formación de enlaces, que se produce sin ninguna transición de fase, nunca se había descrito hasta la fecha.^[51,52] Por tanto, es probable que la coordinación de la molécula de disolvente sea la responsable del marcado alargamiento observado en las interacciones Au...Pb y de la repentina disminución del ángulo Au-Pb-Au que también se observa al pasar de 0.9 a 1.0 GPa (ver tabla 2.4.3 y figura 2.4.7). Aunque el ángulo Au-Pb-Au disminuye al aumentar las presiones en todo el rango de presiones estudiadas, al igual que en la estructura cristalina del compuesto 18, de la disminución total, que es de aproximadamente 27°, disminuye aproximadamente 20° entre 0.9 y

1.0 GPa. El mismo efecto con la presión se observa en los ángulos Au-Au-Pb, aunque la disminución tan drástica entre 0.9 y 1.0 GPa no es tan notoria en este caso.

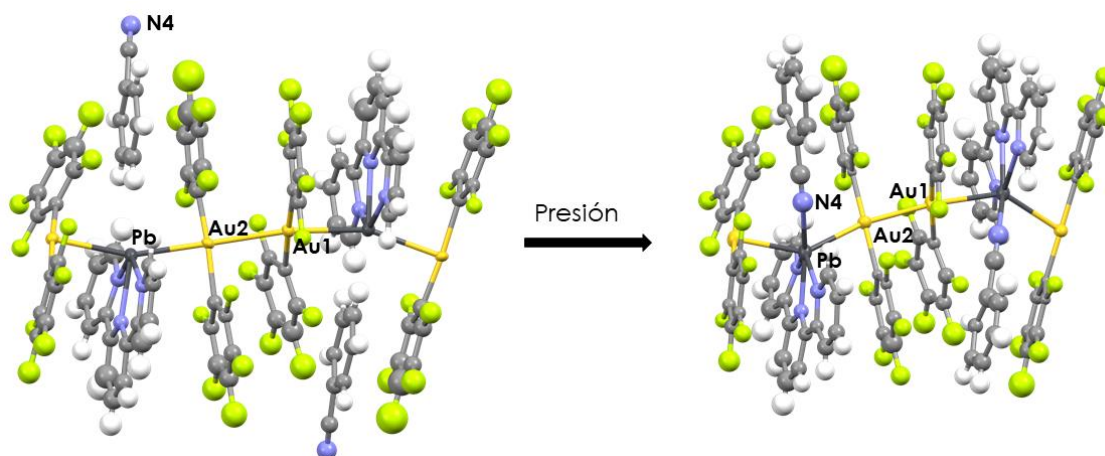


Figura 2.4.8. Efecto de la presión en la estructura cristalina del compuesto 18 a presión ambiente (izquierda) y a 2.1 GPa (derecha). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. #1 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; #2 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

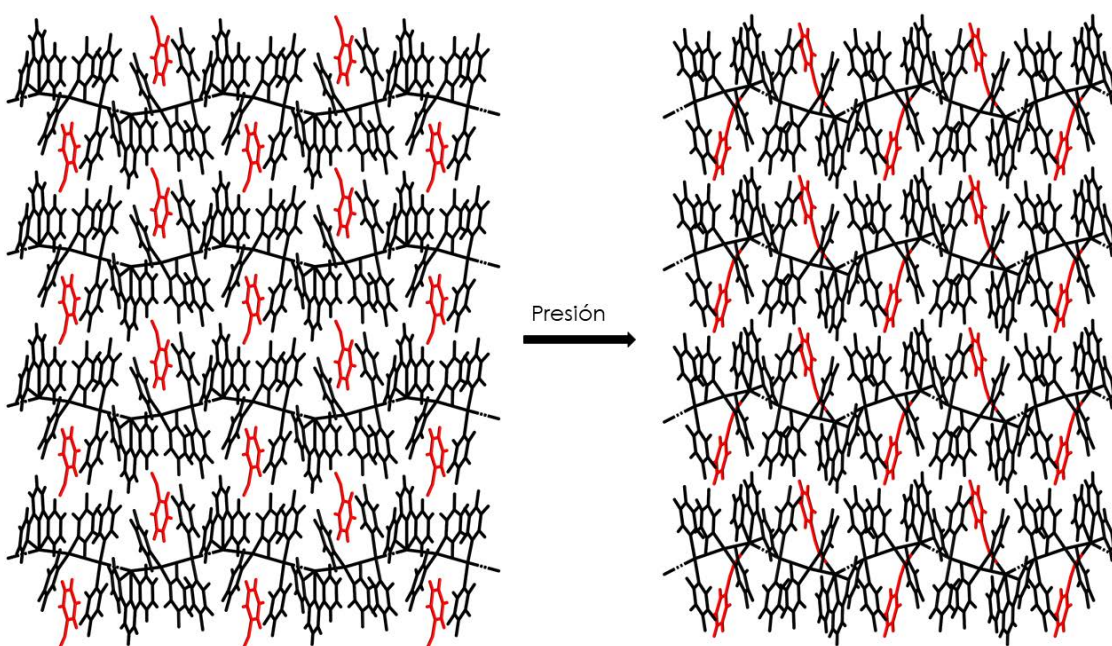


Figura 2.4.9. Comparación entre el empaquetamiento del compuesto 18 a presión ambiente (izquierda) y a 2.1 GPa (derecha). La cadena metálica y la molécula de benzonitrilo están coloreados en negro y rojo, respectivamente.

Por otro lado, aunque la simetría en el cristal no varía al aumentar la presión y no se detecta ningún cambio en el grupo espacial, los cambios en la presión externa afectan en las dimensiones y el volumen de la celdilla unidad (ver tabla 2.4.4). Por lo tanto, mientras que el volumen sufre una contracción casi regular a medida que aumenta la presión, el ángulo β aumenta ligeramente desde la presión ambiente a 2.1 GPa, pero más significativamente entre 0.9 y 1.0 GPa, que es cuando se produce el cambio comentado de un giro de la molécula de benzonitrilo y su unión al átomo de plomo. En cuanto a los ejes de la celdilla unidad a , b y c , en general todos sufren una reducción al aumentar las presiones. Sin embargo, entre 0.9 y 1.0 GPa la reducción en a es más significativa que en el resto de intervalos de aumento de presión, mientras que b y c aumentan en lugar de disminuir, alargamiento que se nota más en b que en c .

Finalmente, también es digno de mención que el efecto de la presión es reversible tras la descompresión, ya que si revertimos el efecto de la presión, los valores de la celdilla unidad, así como los valores de distancias y ángulos de enlace vuelven a ser prácticamente los mismos que a presión ambiente.

Tabla 2.4.4. Parámetros de la celdilla unidad a diferentes presiones en el compuesto 18.

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Compresión					
0.0	11.6663(4)	25.344(9)	15.8702(7)	105.282(3)	4526.4(16)
0.8	11.4740(6)	24.883(12)	15.3066(9)	105.612(5)	4209(2)
0.9	11.3931(12)	24.85(2)	15.2236(17)	105.695(11)	4150(3)
1.0	10.9626(4)	25.416(7)	15.3273(5)	107.416(4)	4078.8(11)
1.3	10.8530(3)	25.557(8)	15.1439(6)	107.531(3)	4005.4(13)
2.1	10.7511(5)	25.377(9)	14.9000(6)	107.645(5)	3873.9(14)
Descompresión					
0.0	11.6611(4)	25.3744(11)	15.8872(5)	105.402(3)	4532.1(3)

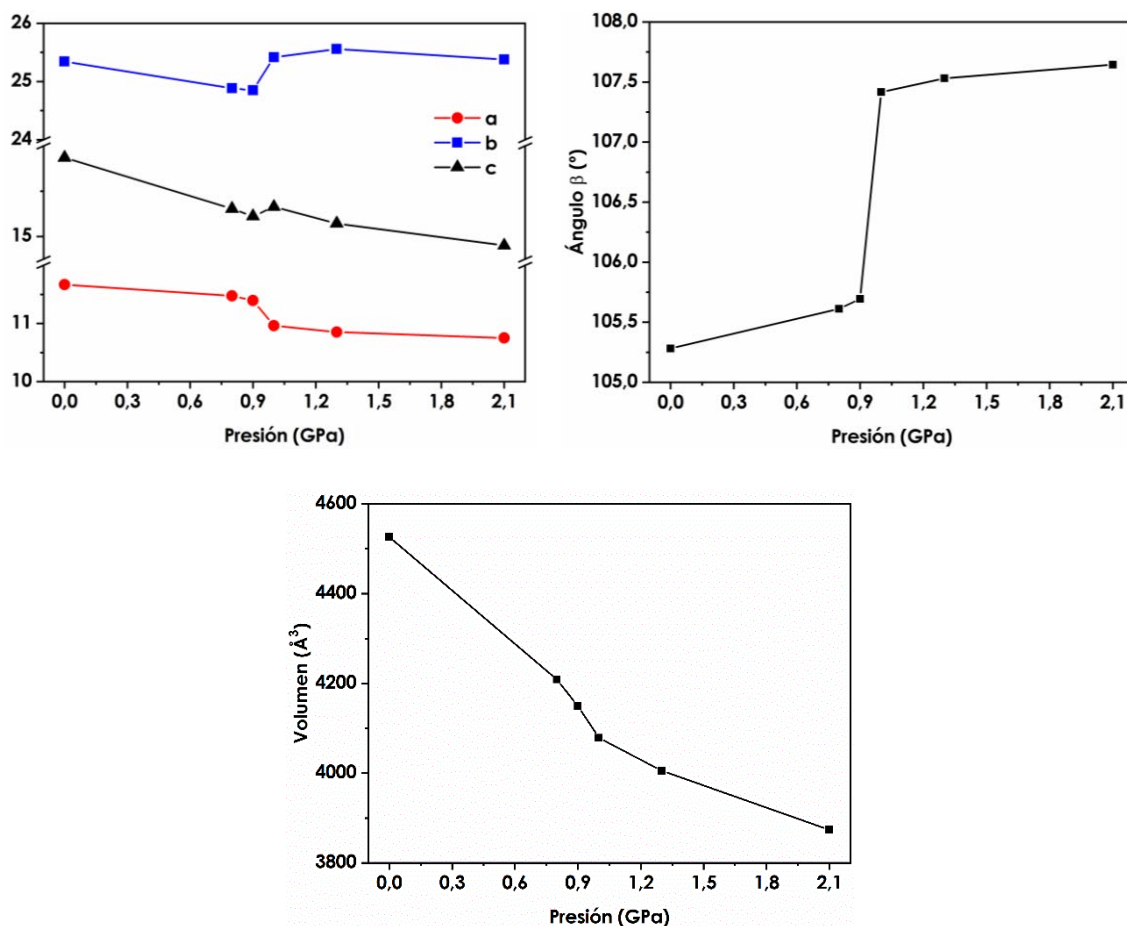


Figura 2.4.10. Representación de la modificación de los ejes *a*, *b* y *c* (arriba, izquierda), ángulo β (arriba, derecha) y volumen de la celdilla unidad (abajo) en función de la presión en el compuesto 18.

Finalmente, cabe destacar las diferencias observadas en el entorno de coordinación del centro de plomo en función del aumento de la presión. Así, el átomo de plomo muestra un entorno *hemidirigido* con una posición que se asignaría al par de electrones solitarios del centro de Pb(II) en todo el rango de presión estudiado (ver figura 2.4.11). Además, la coordinación de la molécula de benzonitrilo entre 0.9 y 1.0 GPa provoca un aumento en el número de coordinación de plomo de cinco a seis, que conlleva una evidente distorsión del ángulo Au-Pb-Au de 155.8(5)° a 0.9 GPa a 136.1(2)° a 1.0 GPa (ver figura 2.4.11).

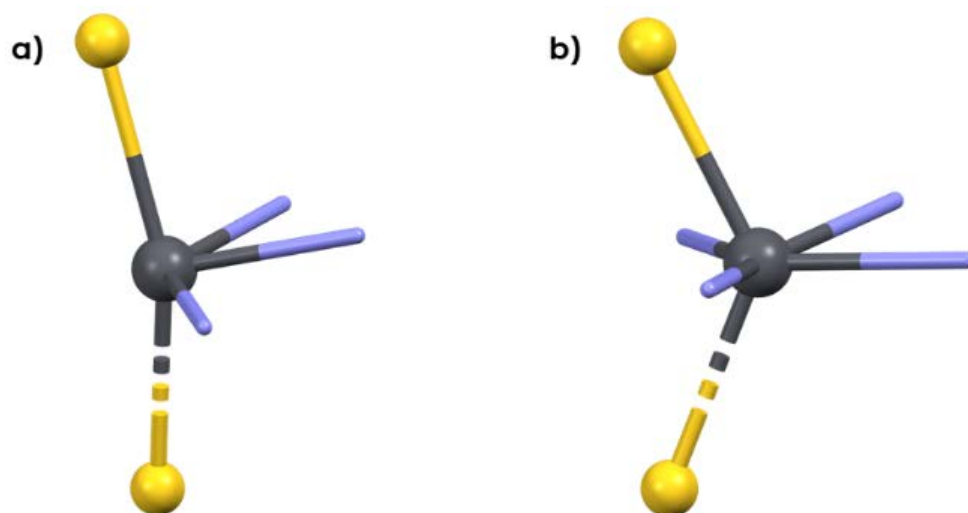


Figura 2.4.11. Entorno de coordinación del centro de plomo(II) para el compuesto 18 a 0.9 (a) y 1.0 GPa (b).

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 597–636.
- [2] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, 30, 604–605.
- [3] A. J. Blake, R. Donamaría, V. Lippolis, J. M López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, A. Seal, J. A. Weinstein, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 4954–4961.
- [4] K. Y. Zhang, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 319, 180–195.
- [5] X. M. He, V. W. W. Yam, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 2111–2123.
- [6] T. Zou, C. T. Lum, S. S. Chui, C. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 2930–2933.
- [7] Q. Liu, M. Xie, X. Chang, Q. Gao, Y. Chen, W. Lu, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 12844–12847.
- [8] L. Saghatforoush, K. Adil, E. Sahin, S. Babaei, S. J. Musevi, *J. Coord. Chem.*, 2011, 64, 4421–4433.
- [9] L. S. Hollis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 2116–2117.
- [10] C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 530–532.
- [11] C. Ma, T. Li, Q. Zhao, X. Yang, J. Wu, Y. Luo, T. Xie, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 5665–5669.
- [12] X. Zhang, B. Li, Z. H. Chen, Z. N. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 11427–11441.
- [13] W. C. McCrone, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, ed. D. Fox, M. M. Labels and A. Weissberger, Interscience, London, 1965, vol.2, 725–767.
- [14] A. Nangia, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 1999, 605–606.
- [15] W-S. Chang, Y-F. Lin, B. Sarkar, Y-M. Chang, L-K. Liu, C. W. Liu, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 2821–2830.
- [16] O. S. Wenger, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 3686–3733.

- [17] A. Katrusiak, *Acta Cryst.*, 2008, A64, 135–148.
- [18] K. W. Galloway, S. A. Moggach, P. Parois, A. R. Lennie, J. E. Warren, E. K. Brechin, R. D. Peacock, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, S. Parsons, M. Murrie, *CrystEngComm.*, 2010, 12, 2516–2519.
- [19] P. J. Byrne, P. J. Richardson, J. Chang, A. F. Kusmartseva, D. R. Allan, A. C. Jones, K. V. Kamenev, P. A. Tasker, S. Parsons, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 7738–7748.
- [20] O. Elbjeirami, M. W. A. Gonser, B. N. Stewart, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, T. R. Cundari, M. A. Omary, *Dalton Trans.*, 2009, 1522–1533.
- [21] Y. Okano, B. Zhou, H. Tanaka, T. Adachi, Y. Ohishi, M. Takata, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7169–7174.
- [22] S. R. Madsen, J. Overgaard, D. Stalke, B. B. Iversen, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 9038–9043.
- [23] M. Bujak, R. J. Angel, *J. Solid State Chem.*, 2007, 180, 3026–3024.
- [24] S. A. Moggach, K. W. Galloway, A. R. Lennie, P. Parois, N. Rowantree, E. K. Brechin, J. E. Warren, M. Murrie, S. Parsons, *CrystEngComm.*, 2009, 11, 2601–2604.
- [25] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 11099–11112.
- [26] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 1501–1512.
- [27] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 3231–3238.
- [28] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 10523–10534.
- [29] K. Y. Zhang, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 319, 180–195.

- [30] L. Saghatforoush, K. Adil, E. Sahin, S. Babaei, S. J. Musevi, *J. Coord. Chem.*, 2011, 64, 4421–4433.
- [31] D. Guan, J. R. Thompson, D. B. Leznoff, *Can. J. Chem.*, 2017, 96, 226–234.
- [32] L. Saghatforoush, F. Marandi, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, 635, 1523–1526.
- [33] N. Noshiranzadeh, A. Ramazani, A. Morsali, A. D. Hunter, M. Zeller, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 738–742.
- [34] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 7287–7293.
- [35] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 2022–2026.
- [36] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, 1030, 53–58.
- [37] R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 305–315.
- [38] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerweg, M. L. Kahn, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 345, 150–181.
- [39] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 5397–5403.
- [40] R. D. Rogers, A. H. Bond, D. M. Roden, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 6964–6973.
- [41] M. Kadarkaraisamy, D. Mukherjee, C. C. Soh, A. G. Skeyes, *Polyhedron*, 2007, 26, 4085–4092.
- [42] N. L. Bell, P. L. Arnold, J. B. Love, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 15902–15909.
- [43] M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 9965–9978.
- [44] S. Wang, G. Garzón, C. King, J.-C. Wang, J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 4623–4629.
- [45] <https://www.webelements.com/>.
- [46] L. Merrill, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, 45, 290–294.

- [47] C. H. Polsky, E. V. Valkenburg, C. Reber, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 2192–2197.
- [48] S. A. Moggach, D. R. Allan, S. Parsons, J. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, 41, 249–251.
- [49] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, 1986, 91, 4673–4676.
- [50] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 21, 2832–2838.
- [51] R. van Eldik, H. Cohen, D. Meyerstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, 30, 1158–1160.
- [52] G. Bastien, G. Garbarino, R. Yadav, F. J. Martinez-Casado, R. Beltrán Rodríguez, Q. Stahl, M. Kusch, S. P. Limandri, R. Ray, P. Lampen-Kelley, D. G. Mandrus, S. E. Nagler, M. Roslova, A. Isaeva, T. Doert, L. Hozoi, A. U. B. Wolter, B. Büchner, J. Geck, J. van den Brink, *Phys. Rev. B*, 2018, 97, 241108(R).

Sistemas supramoleculares
host-guest

CAPÍTULO 3



3.1. INTRODUCCIÓN

Así como la química molecular se basa en los enlaces covalentes, la química supramolecular se puede definir de una forma sencilla como la química basada en las interacciones no covalentes. Es éste un área de la química que ha experimentado un gran auge en las últimas décadas, si bien no fue hasta finales de los años 80 cuando se desarrollaron los primeros polímeros supramoleculares, en los que los enlaces covalentes que sirven de unión entre los monómeros en un polímero tradicional, fueron reemplazados por interacciones débiles no covalentes.^[1]

La naturaleza de las interacciones que podemos encontrar en una supramolécula o en un polímero supramolecular es muy diversa, abarcando desde interacciones de carácter iónico a fuerzas de Van der Waals y de empaquetamiento cristalino, pasando por las interacciones π - π (π -stacking), por las interacciones entre iones de capa cerrada y por los enlaces de hidrógeno.^[2-5] Estos últimos son de hecho una de las interacciones no covalentes más importantes en los sólidos cristalinos, ya que combinan direccionalidad y fuerza. Se ha observado también que en bastantes casos una entidad supramolecular puede presentar varios tipos de interacciones no covalentes, lo que refuerza la estabilidad de la misma y podría permitir evaluar la fortaleza relativa de cada una de ellas. En este sentido, nuestro grupo de investigación llevó a cabo hace unos años un estudio teórico que permitió establecer que las interacciones aurofílicas y los enlaces de hidrógeno son comparables en fortaleza cuando ambos aparecen simultáneamente en una misma supramolécula.^[6]

Por otro lado, unas de las supramoléculas mejor conocidas son aquellas que se forman por inclusión de una molécula anfitriona, *host*, en una molécula huésped, *guest*, dando lugar a los compuestos de inclusión o *host-guest*.^[7] Este campo de la química supramolecular ha dado lugar a lo largo de los últimos años a una amplia gama de sistemas sintéticos que son capaces de reproducir la encapsulación molecular natural.^[8]

De forma general, la molécula anfitriona, *host*, puede definirse como una molécula grande o un agregado que posee una cavidad central o una grieta

de un tamaño adecuado para alojar en ella a la molécula o ion que actúa como huésped, *guest* (ver figura 3.1).^[9-11] Además de un encaje estérico por tamaño y forma de *host* y *guest*, también debe de haber una complementariedad química, es decir, deben poderse establecer interacciones débiles entre ambas partes para que se forme la supermolécula, lo que hace que en estos sistemas haya una elevada selectividad.

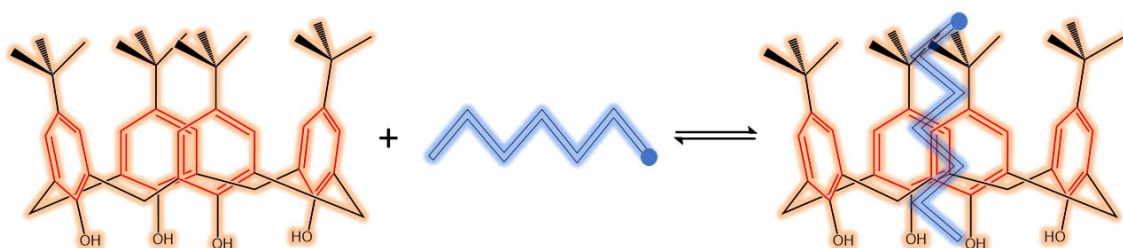


Figura 3.1. Representación de un sistema *host-guest*.

Los anfitriones en compuestos de inclusión pueden clasificarse en tres grandes grupos en función del tipo de cavidad que presentan para alojar al huésped:

- Compuestos en los que la cavidad tiene forma de canal, como en el caso de las zeolitas (ver figura 3.2 izquierda).^[12,13]
- Compuestos en los que la cavidad es la región del espacio comprendido entre planos de la red en el sólido, como en el grafito. Este tipo de anfitriones son los que forman los denominados compuestos de intercalación (ver figura 3.2 centro).^[14]
- Compuestos en los que la cavidad presenta una forma de jaula, como es el caso de las ciclodextrinas y los calixarenos (ver figura 3.2 derecha).^[15-17]

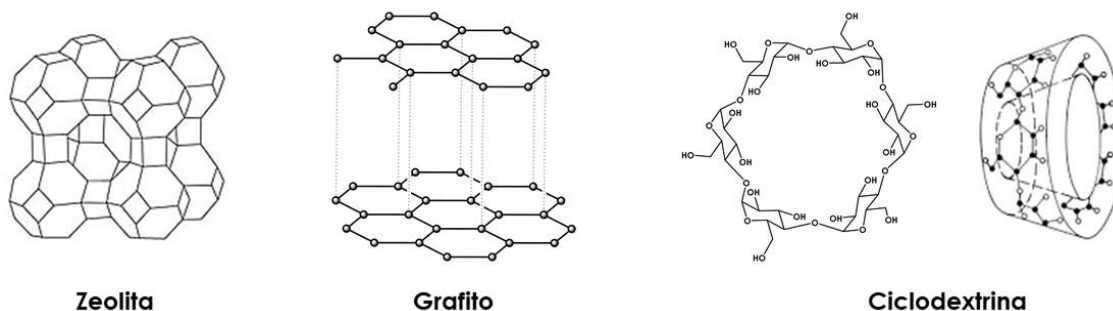


Figura 3.2. Ejemplos de diferentes compuestos de inclusión.

Las ciclodextrinas son oligosacáridos que tienen una estructura en forma de cono truncado, presentando por tanto una cavidad de carácter hidrofóbico y apolar, que permite alojar una gran variedad de moléculas huésped. Las ciclodextrinas más importantes, que son las que se muestran en la figura 3.3, están formadas por 6, 7 y 8 unidades de glucosa, siendo este número el que define el diámetro de la cavidad que presentan (0.57, 0.78 o 0.95 nm, respectivamente) y, por tanto, el tamaño del huésped que pueden alojar en su interior.^[18]

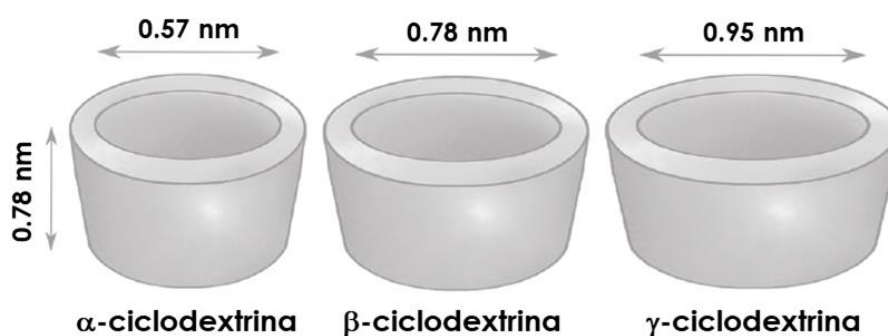


Figura 3.3. Esquema y dimensiones de los grandes tipos de ciclodextrinas.

También en el campo de la química organometálica existen algunos ejemplos de moléculas anfitrionas que contienen centros metálicos, como el compuesto trinuclear de oro(I) $[\text{Au}_3(1,2\text{-ciclo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{-3}$ con ligandos carborano mostrado en la figura 3.4, y que presenta una pequeña cavidad (distancia entre los centros metálicos de oro(I) de 3.78 Å) donde se consiguen encapsular moléculas neutras o pequeños cationes o aniones.^[19]

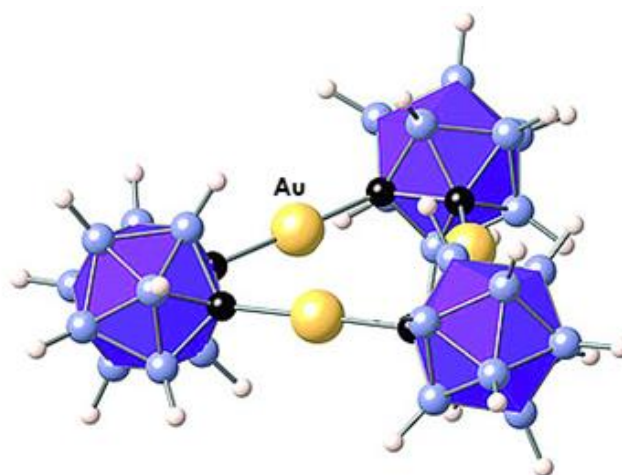


Figura 3.4. Estructura de la molécula *host* $[\text{Au}_3(1,2\text{-ciclo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{-3}$.

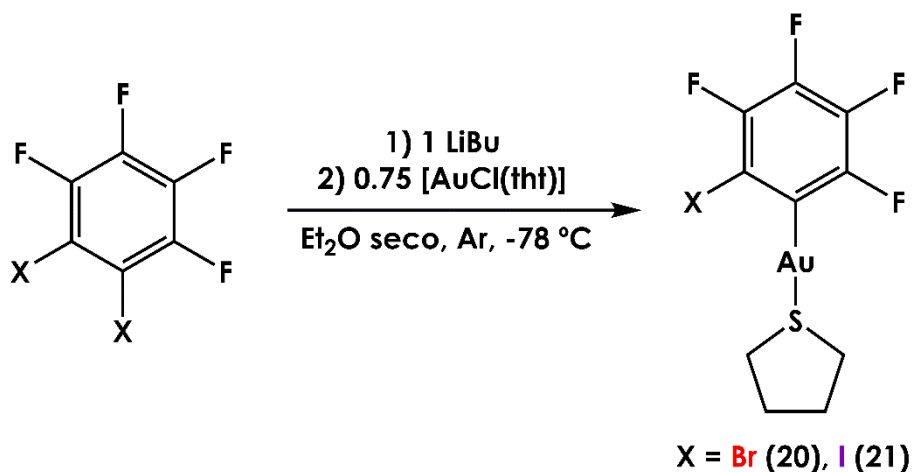
Por otro lado, nuestro grupo de investigación tiene una amplia experiencia en el campo de la química supramolecular que, si bien se ha centrado especialmente en las interacciones metal-metal no soportadas, también se ha dedicado en gran parte al estudio de otro tipo de interacciones débiles en compuestos homo- o heterometálicos de oro, como los enlaces de hidrógeno o las interacciones π - π , entre otras.^[20-21]

Teniendo en cuenta todo lo anterior, nos planteamos en este capítulo el objetivo de sintetizar moléculas de oro(I) susceptibles de actuar como anfitrionas y moléculas de plomo(II) que pudiesen comportarse como huésped para así formar compuestos de inclusión de oro(I) y plomo(II) en los que la fuerza motora de la encapsulación fuese principalmente la formación de interacciones Au...Pb.

3.2. DISEÑO DE MOLÉCULAS ANFITRIONAS DE ORO(I) Y MOLÉCULAS HUÉSPED DE PLOMO(II)

3.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 20-26.

Como hemos comentado en la introducción, nuestro objetivo en este capítulo es obtener sistemas *host-guest* heterometálicos de oro(I) y plomo(II), para lo que comenzamos por el diseño y síntesis del anfitrión de oro(I). Para ello pensamos en la utilización de un ligando polidentado como el tris(pirazolil)borato (HBpz₃) que pudiese actuar como nexo de unión de tres fragmentos parhalofeniloro(I) para que juntos conformasen la molécula huésped. Como producto de partida de oro(I) elegimos derivados neutros de tipo perhalofeniltetrahidrotiofenooro(I). Así, los compuestos [Au(o-C₆F₄X)(tht)] (X = Br (20), I (21)) se obtienen mediante la reacción de litación de los compuestos 1,2-C₆Br₂F₄ o 1,2-C₆F₄I₂, respectivamente, con LiBu_n en dietiléter a baja temperatura y posterior adición de [AuCl(tht)], tal como se indica en la ecuación 3.1. Tras la evaporación parcial del disolvente y posterior precipitación con *n*-hexano, los compuestos 20 y 21 se aíslan como sólidos blancos con un 77 y 72 % de rendimiento, respectivamente. Estos productos son inestables a temperatura ambiente, por lo que han de conservarse a baja temperatura. Ambos presentan buena solubilidad en disolventes comunes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y dietiléter, mientras que son insolubles en *n*-hexano. Además, los datos analíticos y espectroscópicos de los derivados 20 y 21 están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.



Ecuación 3.1. Síntesis de los compuestos 20 y 21.

En primer lugar, se registró el espectro de infrarrojo de estos compuestos, confirmándose la presencia de los grupos *o*-bromotetrafluorofenilo y *o*-tetrafluoroyodofenilo unido a oro(I), dada la presencia de las bandas características de estas unidades a 1616, 1010 y 824 cm^{-1} para el bromo derivado (20) y a 1606, 1589, 1083 y 812 cm^{-1} para el derivado con yodo (21).

Por su parte, los espectros de RMN de ^1H de ambos compuestos se han medido en cloroformo deuterado. Estos espectros muestran dos resonancias correspondientes a los hidrógenos del anillo tetrahidrotiofeno unido a oro(I), con valores de desplazamientos químicos en torno a 3.43 y 2.23 ppm en ambos casos (ver tabla 3.2.1). En cuanto a sus espectros de RMN de ^{19}F , éstos muestran cuatro señales distintas correspondientes a los cuatro tipos de núcleos de flúor no equivalentes presentes en los grupos perhalofenilo, donde se observa cómo la señal correspondiente al átomo F_4 se desplaza a zonas de menor apantallamiento a medida que el halógeno sustituido se hace menos electronegativo y más voluminoso, al igual que ocurre en los compuestos 4 y 6 del capítulo 1 (ver tabla 3.2.1).

También se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF(+/-) de ambos derivados de oro(I), observándose en el caso de los espectros de MALDI(+) el pico correspondiente al fragmento $[\text{Au}(\text{tth})_2]^+$ a una relación $m/z = 373$ para ambos compuestos, mientras que el espectro de masas MALDI-TOF(-) muestra como pico base el correspondiente al fragmento $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ a $m/z = 653$ (20), 747 (21), además del pico asociado al anión $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_2]^-$ a $m/z = 885$ (20), 979 (21).

Por último, se llevaron a cabo las medidas de conductividad molar de los compuestos 20 y 21 en disolución de acetona, arrojando valores de 28 y 29 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, respectivamente; valores muy inferiores a un electrolito uni:univalente, siendo estos valores los propios de compuestos no conductores, lo que indica que ambos compuestos en disolución mantienen su estructura.

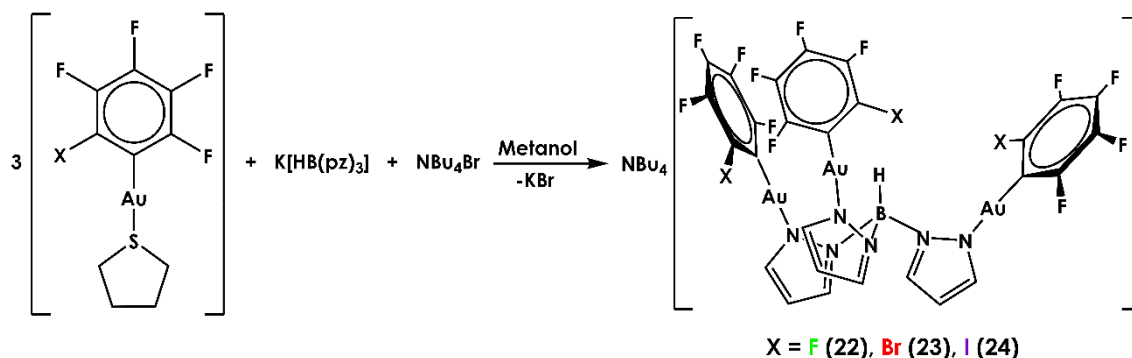
Tabla 3.2.1. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 20 y 21.

^1H RMN		^{19}F RMN				
	H_1	H_2	F_1 / F_o	F_2 / F_m	F_3 / F_p	F_4
20	3.43 (m, 4H)	2.23 (m, 4H)	-115.8 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_1\text{-F}_2) = 30.4$, $^5\text{J}(\text{F}_1\text{-F}_4) = 12.3$]	-156.5 (ddd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_1) = 30.4$, $^3\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_3) = 19.2$, $^4\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_4) = 1.6$]	-157.3 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_3\text{-F}_4) = 21.3$, $^3\text{J}(\text{F}_3\text{-F}_2) = 19.2$]	-126.7 (ddd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_3) = 21.3$, $^5\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_1) = 12.3$, $^4\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_2) = 1.6$]
21	3.42 (m, 4H)	2.23 (m, 4H)	-116.5 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_1\text{-F}_2) = 30.3$, $^5\text{J}(\text{F}_1\text{-F}_4) = 12.7$]	-155.3 (ddd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_1) = 30.3$, $^3\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_3) = 19.5$, $^4\text{J}(\text{F}_2\text{-F}_4) = 2.0$]	-157.3 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_3\text{-F}_4) = 21.9$, $^3\text{J}(\text{F}_3\text{-F}_2) = 19.5$]	-112.0 (ddd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_3) = 21.9$, $^5\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_1) = 12.7$, $^4\text{J}(\text{F}_4\text{-F}_2) = 2.0$]

Una vez preparados los precursores de oro(I), se hicieron reaccionar con $K[HBpz_3]$ en presencia de NBu_4Br en proporciones molares 3:1:1, conduciendo a la sustitución del ligando azufre dador de cada molécula de precursor de oro(I) por un anillo pirazolato para dar lugar a la formación de especies aniónicas trinucleares de tipo $[Au_3(o-C_6F_4X)_3(\mu-HBpz_3)]^-$, como se muestra en la ecuación 3.2. La reacción se produce con la simultánea precipitación de KBr que permite sustituir el catión potasio por tetrabutilamonio y así poder obtener especies más fácilmente cristalizables.

Estas reacciones se llevaron a cabo con diferentes grupos arilo unidos a oro(I) con objeto de estudiar la influencia de la naturaleza de los halógenos presentes en el mismo en el tamaño de la cavidad del anfitrión, así como en su capacidad de alojar moléculas huésped de plomo(II). Elegimos para ello como arilos los ligandos C_6F_5 , $o-C_6BrF_4$ y $o-C_6F_4I$, variando uno de los halógenos en posición *orto*, que es la que más podría afectar al tamaño del anión trimetálico.

Tal como habíamos previsto, estas reacciones, llevadas a cabo en metanol, condujeron a la obtención de los compuestos de fórmula $[NBu_4][Au_3(o-C_6F_4X)_3(\mu-HBpz_3)]$ ($X = F$ (22), Br (23), I (24)), en los que el anión adopta una forma de "cesta", como se confirmó mediante estudios de difracción de rayos X, que será comentado más adelante. Los nuevos complejos 22-24 se aíslan como sólidos de color blanco, estables al aire y la humedad durante largos periodos de tiempo, con rendimientos entre el 65 y el 70 %. Son solubles en metanol, acetona y éter dietílico e insolubles en *n*-hexano, y sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.



Ecuación 3.2. Síntesis de los compuestos 22, 23 y 24.

Así, los espectros de infrarrojo de los nuevos derivados trinucleares 22-24 confirman la presencia de los grupos arilo unidos a oro(I) al observarse las vibraciones características de éstos a 951 y 715 cm^{-1} en 22, 1616, 1009 y 827 cm^{-1} en 23 y 1614, 1080 y 815 cm^{-1} en 24. La presencia de bandas a 2459 (22), 2461 (23) o 2477 cm^{-1} (24) y a 1498 (22), 1483 (23) o 1476 cm^{-1} (24) debidas a las vibraciones de los enlaces B-H y B-N, respectivamente, indican la presencia en el sólido del ligando tris(pirazolil)borato. Además, la coordinación de este ligando a los centros de oro(I) se confirma también dada la aparición de una nueva banda a 350 (22), 370 (23) o 367 cm^{-1} (24), correspondientes a los enlaces Au-N.

Tabla 3.2.2. Datos espectroscópicos de los compuestos 22-24.

	IR			
	R	Au-N	B-H	B-N
22	951	350	2459	1498
	751			
23	1616	370	2461	1483
	1009			
	827			
24	1614	367	2477	1476
	1080			
	815			

En cuanto a sus espectros de RMN de ^1H , medidos en cloroformo deuterado, además de las resonancias debidas al catión NBu_4^+ a 0.93 (t, 3H), 1.3 (m, 2H), 1.5 (m, 2H) y 3.08 ppm (m, 2H), éstos muestran tres resonancias con la misma integración relativa, cada una de las cuales corresponde a uno de los tres tipos de hidrógeno aromático de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato (ver figura 3.2.1). Estos resuenan como singletes sin que la posición varíe apenas para los hidrógenos H_4 y H_5 en los tres compuestos, que aparecen aproximadamente a 6.4 y 7.7 ppm, respectivamente (ver tabla 3.2.3), mientras que el hidrógeno más cercano al átomo de oro(I) (H_3) se ve más afectado por la presencia de diferentes grupos perhalofenilo, lo que hace que su desplazamiento químico no sea constante, sino que a medida que disminuye

la electronegatividad del halógeno que varía en los arilos unidos a oro(I), la señal se desplaza hacia campos más bajos: 6.52 (22), 7.46 (23) y 7.23 ppm (24). Además, el hecho de que las tres resonancias aparezcan a diferentes desplazamientos químicos que en el espectro de la sal de partida [7.52 (s, 3H, H₃), 6.22 (s, 3H, H₄) y 7.49 ppm (s, 3H, H₅) (ver figura 3.2.2)] parece también confirmar la coordinación del ligando a los centros de oro(I).

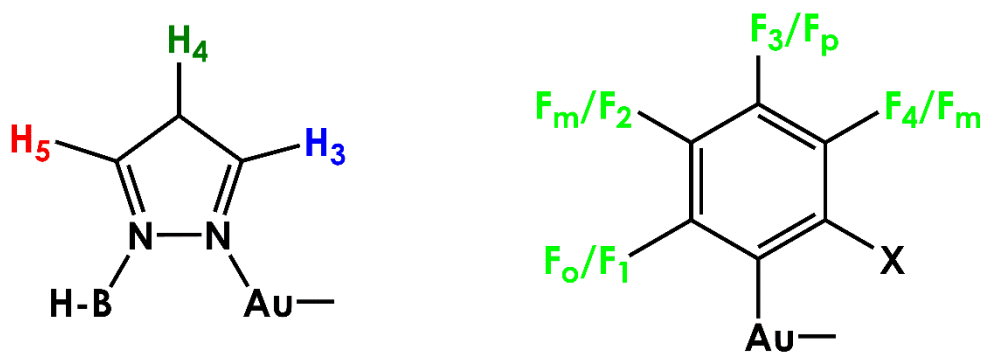


Figura 3.2.1. Asignación de los protones presentes en el ligando tris(pirazolil)borato (izquierda) y asignación de los átomos de flúor presentes en el ligando perhalofenilo *o*-C₆F₄X (derecha).

Por su parte, el espectro de RMN de ¹⁹F del complejo 22 muestra el patrón característico de grupos pentafluorofenilo, constituido por dos multipletes a -114.6 y -162.8 ppm y un triplete a -161.5 ppm con integraciones relativas 2:2:1 y que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*, respectivamente (ver tabla 3.2.3). En el caso de los derivados 23 y 24, la sustitución de los átomos de flúor *orto* de los arilos por bromo y yodo, respectivamente, hace inequivalentes a los cuatro átomos de flúor, de modo que sus espectros de RMN de ¹⁹F muestran tres dobletes de dobletes debidos a los átomos de flúor F₁, F₂ y F₄, y un pseudotriplete en el caso del compuesto 23 y un doblete de dobletes para el compuesto 24 debido a los átomos de flúor F₃ (en posición *para* respecto de oro), todos ellos con la misma integración relativa (ver tabla 3.2.3), con valores de desplazamientos químicos entre -114.0 y -159.5 ppm en 23 y entre -114.6 y -159.6 ppm en 24. Si nos fijamos en los desplazamientos de cada una de estas resonancias, se puede observar cómo, al igual que lo anteriormente comentado en el capítulo 1 para los complejos 1, 4 y 6, mientras que las posiciones de los átomos de flúor en *orto* y *para* respecto a oro apenas se modifica en los tres compuestos, la resonancia del átomo F₄, el más cercano

al átomo que cambia en el arilo, se desplaza a zonas de menor apantallamiento a medida que el halógeno sustituido se hace menos electronegativo y más voluminoso. Esta tendencia podría nuevamente justificarse atendiendo a la menor capacidad del halógeno que varía para que alguno de los orbitales que alojan sus pares de electrones no compartidos se solapen con orbitales π del arilo cuanto más grande es este halógeno (más lejos está del anillo), y más difusos son sus orbitales (peor solapamiento), por lo que el halógeno más cercano a éste (F_4) se encontrará más desapantallado.

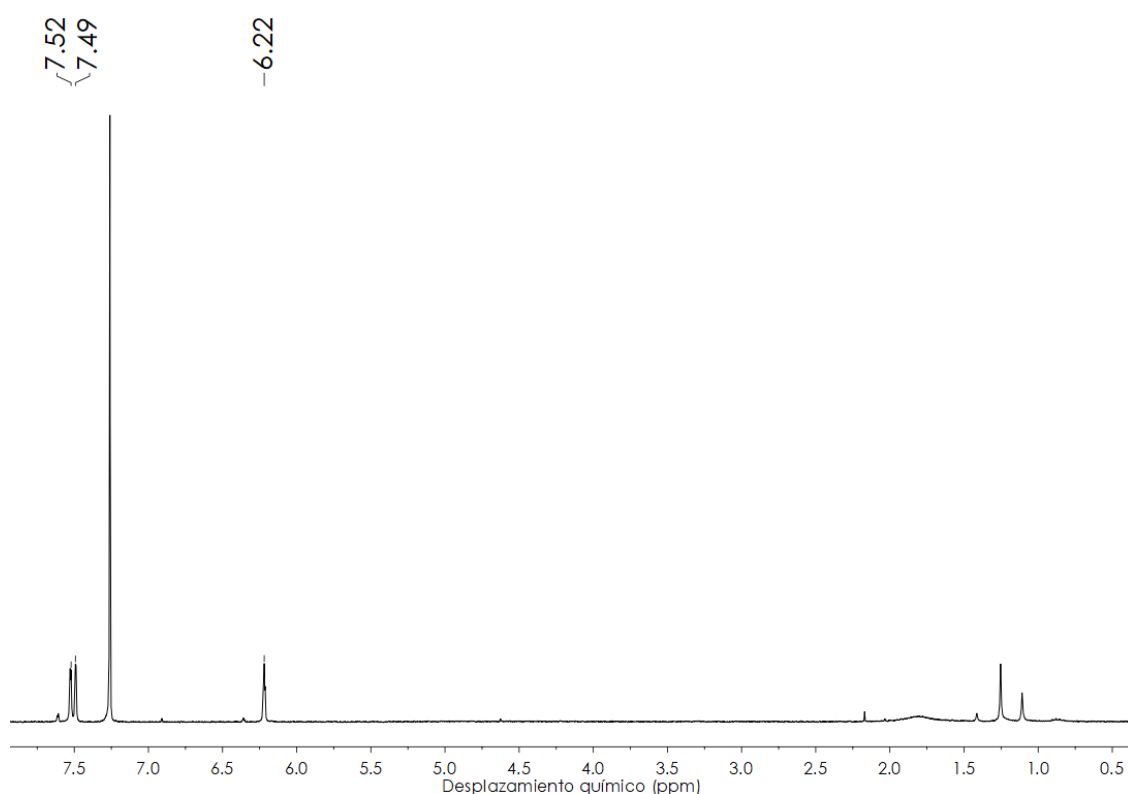


Figura 3.2.2. Espectro de RMN de 1H de la sal de partida $K[HBpz_3]$.

Por otro lado, mientras que los espectros de masas MALDI-TOF(-) de los tres compuestos muestran el pico correspondiente al anión complejo $[Au_3(o-C_6F_4X)_3(\mu-HBpz_3)]^-$ como pico base a $m/z = 1305$ (22), 1488 (23) o 1629 (24), en los espectros de masas MALDI-TOF(+) se observa como pico base el correspondiente al catión NBu_4^+ a $m/z = 242$.

Además, las medidas de conductividad molar de los compuestos 22-24 en acetona arrojan valores de 91, 88 y 107 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, respectivamente, algunos de ellos ligeramente bajos para electrolitos uni-univalentes, pero aun así de acuerdo con la naturaleza iónica de los tres complejos.

Tabla 3.2.3. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 22-24.

^1H RMN		^{19}F RMN					
	H_3	H_4	H_5	F_1 / F_o	F_2 / F_m	F_3 / F_p	F_4
22	6.52 (s, 1H)	6.40 (s, 1H)	7.65 (s, 1H)	-114.6 (m, 2F)	-162.8 (m, 2F)	-161.5 (t, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.3$]	-
23	7.46 (s, 1H)	6.38 (s, 1H)	7.77 (s, 1H)	-114.0 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.8$, $^5\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_4) = 11.5$]	-157.8 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.8$, $^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_3) = 19.9$]	-159.5 (pt, 1F)	-127.1 (dd, 1F) [$^3\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_3) = 20.8$, $^5\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_1) = 11.5$]
24	7.23 (s, 1H)	6.39 (s, 1H)	7.80 (s, 1H)	-112.9 (dd, 4F) [$^3\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_3) = 23.1$, $^5\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_1) = 12.6$]	-156.9 (dd, 4F) [$^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.4$, $^4\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.0$]	-159.6 (dd, 4F) [$^3\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_4) = 23.1$, $^4\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.0$]	-114.6 (dd, 4F) [$^3\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.4$, $^5\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_4) = 12.6$]

Tabla 3.2.4. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 22-24.

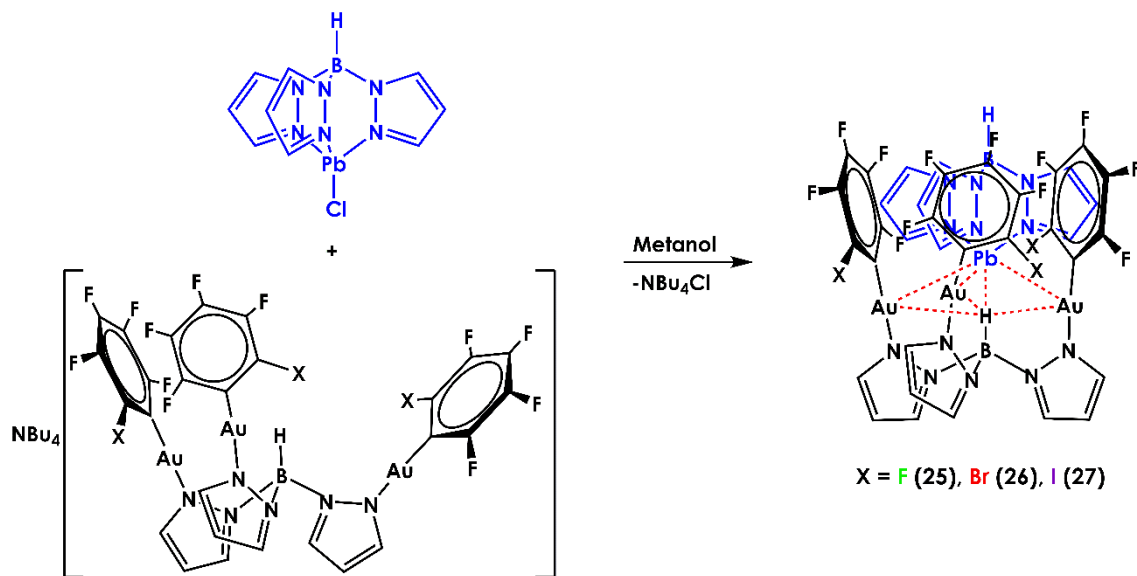
	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
22	242 (100 %) NBu_4^+	1305 (100 %) $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$	91
23	242 (100 %) NBu_4^+	1488 (100 %) $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$	88
24	242 (100 %) NBu_4^+	1629 (100 %) $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4)_3(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$	107

Finalmente, la determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 24, que se comentarán más detalladamente en el siguiente apartado, ponen de manifiesto su disposición en forma de “cesta” o cono truncado, que recuerdan a las estructuras ya comentadas en la introducción de este capítulo para las ciclodextrinas, moléculas orgánicas capaces de actuar como anfitrionas en compuestos *host-guest*.

Una vez obtenidos los nuevos complejos 22-24, que previsiblemente también podrían actuar como anfitriones organometálicos, buscamos las moléculas huésped que podrían ser adecuadas para interactuar con ellos. Teniendo en cuenta la naturaleza iónica de los derivados 22-24, así como la presencia de tres átomos de oro(I) en éstos que podrían intervenir en contactos metalofílicos, elegimos como precursor del posible huésped el cloro complejo de plomo(II) $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$,^[22] que contiene el mismo ligando tridentado nitrógeno dador que el presente en los derivados de oro(I) 22-24, si bien en este caso actuando como ligando quelato y no como ligando puente.

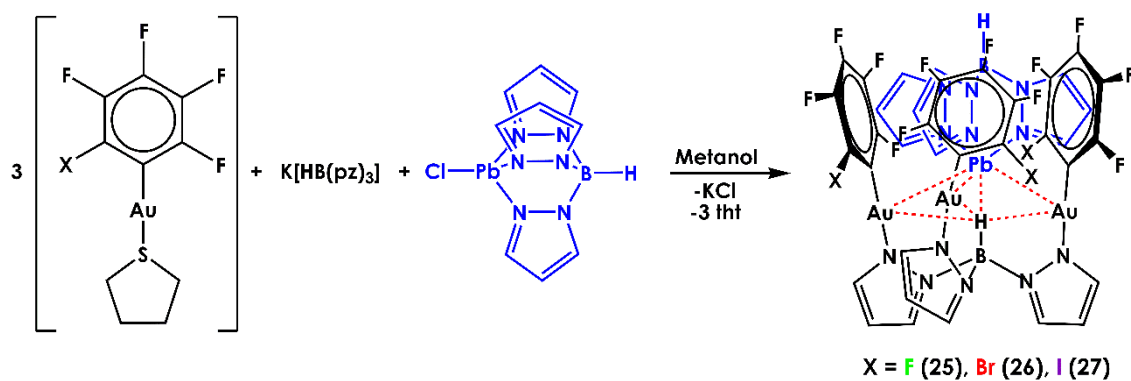
Tal como habíamos previsto, la reacción de los complejos aniónicos $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)]$ (X = F (22), Br (23), I (24)) con cantidades estequiométricas de $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$ en metanol conduce a la formación de los nuevos derivados tetranucleares $\{[\text{Pb}(\text{HBpz}_3)]\{[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)]\}$ (X = F (25), Br (26), I (27)) con la precipitación simultánea de $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$, que se separa por filtración sobre tierra de diatomeas (ver ecuación 3.3). De este modo, de la disolución se pueden obtener los nuevos complejos, que se aíslan como sólidos

blancos solubles en metanol, acetona y éter dietílico e insolubles en *n*-hexano, con rendimientos del 65 (25), 75 (26) o 67 % (27).



Ecuación 3.3. Síntesis de los compuestos 25, 26 y 27.

Alternativamente, estos mismos compuestos se pueden sintetizar sin necesidad de aislar previamente los complejos de oro(I) 22-24, a partir del correspondiente tetrahidrotiofeno (tht) derivado $[\text{Au}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})(\text{tht})]$, al cual se hizo reaccionar con la sal $\text{K}(\text{HBpz}_3)$ en presencia del precursor de plomo(II) $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$ en proporciones molares 3:1:1 en metanol. Estas reacciones tienen lugar con el rápido desplazamiento del ligando lábil azufre dador de los aniones complejos de oro(I) por un átomo de nitrógeno de un anillo pirazol, con la precipitación simultánea de KCl , generando así los correspondientes iones complejos $[\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$ y $[\text{Pb}(\text{HBpz}_3)]^+$ *in situ*, pudiéndose aislar de estas disoluciones los complejos tetranucleares 25-27 (ecuación 3.4).



Ecuación 3.4. Síntesis alternativa de los compuestos 25-27.

Los nuevos compuestos $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)\}]$ ($\text{X} = \text{F}$ (25), Br (26), I (27)) se obtienen así con rendimientos del 73, 75 y 70 %, respectivamente, y sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

En primer lugar, sus espectros de infrarrojo muestran, al igual que en el caso de los complejos 22-24, las absorciones asociadas a la presencia de los correspondientes grupos perhalofenilo unidos a oro(I) a frecuencias prácticamente idénticas a las observadas en los espectros de infrarrojo de los derivados 22-24 (ver tabla 3.2.5). El cambio más significativo en los espectros de infrarrojo de 25-27 es la aparición de dos bandas diferentes (en lugar de una, como sucede en 22-24) tanto para la vibración de tensión del enlace B-H (a 2445 y 2485 cm^{-1} en 25, a 2441 y 2490 cm^{-1} en 26 y a 2422 y 2475 cm^{-1} en 27), como para la del enlace B-N (a 1504 y 1443 cm^{-1} en 25, a 1485 y 1424 cm^{-1} en 26 y a 1476 y 1415 cm^{-1} en 27), de acuerdo con la presencia de dos grupos HBpz_3^- diferentes, uno actuando como puente a tres centros de oro(I) y otro como tridentado quelato unido a plomo(II). Además, el hecho de que la banda asociada a la vibración de tensión $\nu(\text{B-H})$ del tris(pirazolil)borato unido a oro aparezca a menor frecuencia [2445 (25), 2441 (26) y 2422 (27)] que la que corresponde al ligando unido a plomo [2485 (25), 2490 (26) y 2475 (27)] y también ligeramente inferior a la absorción en los infrarrojos de los derivados de oro de partida [2459 (22), 2461 (23) y 2477 (24)] está de acuerdo con el hecho de que el ligando HBpz_3^- unido a plomo no participa en la formación de enlaces de hidrógeno, mientras que el B-H del ligando actúa como dador de dos enlaces de hidrógeno B-H \cdots Au en 23 y 24, y en tres enlaces de hidrógeno B-H \cdots Au y uno B-H \cdots Pb en 25 y 26, como se comentará más adelante, que debilita el enlace Pb-H.

Además, la presencia de una banda de intensidad media a 353 (25), 370 (26) o 367 cm^{-1} (27) permite confirmar la coordinación de los ligandos nitrógeno dadores a los centros metálicos, dado que es en esta región del espectro en la que se encuentran las absorciones debidas a la vibración de tensión de enlaces M-N.

Tabla 3.2.5. Datos espectroscópicos de los compuestos 25-27.

	IR			
	R	M–N	B–H	B–N
25	953	353	2485 (Pb)	1504 (Au)
	726		2445 (Au)	1443 (Pb)
26	1617	370	2490 (Pb)	1485 (Au)
	1050		2441 (Au)	1424 (Pb)
	826			
	1614			
27	1080	367	2475 (Pb)	1476 (Au)
	816		2422 (Au)	1415 (Pb)

Por otro lado, la presencia de dos tipos de ligando tris(pirazolil)borato no equivalentes, uno unido a oro y otro a plomo, en los compuestos 25-27 también se hace patente a la vista de sus espectros de RMN de ^1H , ya que éstos muestran dos grupos de tres singletes cada uno, los seis con la misma integración relativa, en la zona correspondiente a protones aromáticos (ver tabla 3.2.6). Al igual que en el caso de los espectros tanto de la sal $\text{K}(\text{HBpz}_3)$ como de los precursores de plomo(II) $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$ u oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)]$ (22-24), el H_4 de cada anillo pirazol es el que más apantallado se encuentra y en el caso del ligando unido a plomo, su posición, que no varía en los tres nuevos compuestos (6.23 ppm) es prácticamente la misma que en el cloro complejo de partida (6.20 ppm). Tampoco en el ligando nitrógeno dador unido a oro la diferente naturaleza de los grupos perhalofenilo afecta al desplazamiento del H_4 , que resuena a 6.52 (25), 6.55 (26) o 6.53 ppm (27), es decir, se desplaza hacia campos ligeramente más bajos que en los productos de partida de oro 22-24 [6.40 (22), 6.38(23) o 6.39 (24)]. También al igual que en los derivados 22-24, las señales de los hidrógenos más cercanos a boro (H_5) son los que aparecen a mayor desplazamiento sin que su posición tampoco se vea apenas afectada por el cambio de halógeno en el arilo unido a oro (ver tabla 3.2.6), siendo los que más varían su posición en función de la naturaleza de este arilo los átomos de hidrógeno H_3 , más cercanos al metal (ver tabla 3.2.6).

En cuanto a los espectros de RMN de ^{19}F de los nuevos complejos 25-27, éstos son prácticamente idénticos a los registrados para los derivados aniónicos 22-24, sin que la encapsulación del fragmento de plomo parezca afectar a los desplazamientos químicos de ninguno de los átomos de flúor, tal como puede comprobarse en la tabla 3.2.6.

Por otro lado, se registraron también los espectros de masas MALDI-TOF(+) y (-) de los tres compuestos, mostrando los primeros como pico base el correspondiente al catión de plomo $[\text{Pb}(\text{HBpz}_3)]^+$ a $m/z = 421$, mientras que en los últimos se observa como pico base el asociado al anión complejo $[\text{Au}_3(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{X})(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$ a una relación masa/carga de 1305 en 25, 1488 en 26 y 1629 en 27, al igual que sucede en caso de los complejos 22-24.

Especialmente relevantes son los datos que arrojan las medidas de conductividad molar en disolución de acetona de 25-27, que presentan valores de 86 (25), 68 (26) y $79 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (27), ya que éstos son claramente inferiores a los que corresponderían para electrolitos uni-univalentes en este disolvente ($100\text{-}140 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), pero no son tan bajos como para considerar a estos compuestos como especies neutras en disolución. Estos datos están pues de acuerdo con la disociación sólo parcial de los nuevos derivados en sus iones constituyentes, lo que implica que las interacciones tanto metalofílicas como los enlaces de hidrógeno u otros de diferente naturaleza que se analizarán más adelante, se mantienen, al menos en parte, en disolución. Este resultado difiere del comportamiento habitual de compuestos que en estado sólido presentan interacciones no soportadas entre iones de capa cerrada que habitualmente se disocian totalmente en disolución, perdiendo así las propiedades asociadas a dichas interacciones metal-metal.

Tabla 3.2.6. Datos de RMN de ^1H y ^{19}F de los complejos 25-27.

		^{19}F RMN			
		F_1 / F_o	F_2 / F_m	F_3 / F_p	F_4
		^{19}F RMN			
		^{19}F RMN			
		^{19}F RMN			
		H_3	H_4	H_5	
25	Au	7.59 (s, 1H)	6.52 (s, 1H)	7.68 (s, 1H)	-114.6 (m, 2F)
	Pb	7.33 (s, 1H)	6.24 (s, 1H)	7.90 (s, 1H)	-163.9 (m, 2F) -161.3 (t, 1F) [$^3J(F_p-F_m) = 21.0$]
26	Au	7.65 (s, 1H)	6.55 (s, 1H)	7.78 (s, 1H)	-112.9 (m, 1F)
	Pb	7.19 (s, 1H)	6.23 (s, 1H)	7.95 (s, 1H)	-156.3 (dd, 1F) -157.5 (pt, 1F) [$^3J(F_2-F_1) = 29.9$, $^3J(F_2-F_3) = 20.4$]
27	Au	7.73 (s, 1H)	6.53 (s, 1H)	7.73 (s, 1H)	-111.8 (ddd, 4F)
	Pb	7.19 (s, 1H)	6.23 (s, 1H)	7.92 (s, 1H)	-155.3 (ddd, 4F) -157.6 (dd, 4F) [$^3J(F_3-F_4) = 22.6$, $^4J(F_3-F_2) = 19.3$, $^4J(F_2-F_4) = 2.1$]
					-126.3 (ddd, 1F) [$^3J(F_4-F_3) = 21.2$, $^5J(F_4-F_1) = 11.6$, $^4J(F_4-F_2) = 1.3$]
					-116.5 (dd, 4F) [$^3J(F_1-F_2) = 30.0$, $^5J(F_1-F_4) = 12.5$]

Finalmente, como se comentará en el próximo apartado, las estructuras cristalinas de los derivados 25 y 26 confirman la encapsulación del fragmento catiónico de plomo(II) en el hueco generado en el anión complejo de oro(I), tal como habíamos previsto, formando así un compuesto supramolecular organometálico de tipo *host-guest*.

Tabla 3.2.7. Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 25-27.

	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	(+)	(-)	
25	421 (100 %) [Pb(HBpz ₃)] ⁺	1305 (100 %) [Au ₃ (o-C ₆ F ₅) ₃ (μ -HBpz ₃)] ⁻	86
26	421 (100 %) [Pb(HBpz ₃)] ⁺	1488 (100 %) [Au ₃ (o-C ₆ BrF ₄) ₃ (μ -HBpz ₃)] ⁻	68
27	421 (100 %) [Pb(HBpz ₃)] ⁺	1629 (100 %) [Au ₃ (o-C ₆ F ₄) ₃ (μ -HBpz ₃)] ⁻	79

A diferencia de lo observado en todos los compuestos descritos anteriormente a lo largo de esta memoria, estos seis nuevos derivados no son luminiscentes ni a temperatura ambiente ni a 77 K ni siquiera en estado sólido, lo que puede deberse al hecho de que las interacciones metalofílicas en estos compuestos son bastante débiles en comparación con los anteriormente descritos, como comentaremos a continuación.

3.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos 23-26.

Las estructuras cristalinas de los complejos 23-26 se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristales obtenidos por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución saturada de cada uno de los compuestos en éter dietílico. Los complejos 23 y 24 cristalizan en el grupo espacial $P2_1/c$ del sistema monoclinico, mientras que los derivados tetranucleares de oro(I) y plomo(II) 25 y 26 lo hacen en el grupo espacial $P-3c1$ del sistema trigonal, conteniendo todos ellos 4 moléculas de compuesto por celdilla unidad.

Las estructuras cristalinas de los derivados 23 y 24 están constituidos por cationes NBu_4^+ y aniones trinucleares asimétricos $[Au_3(o-C_6F_4X)_3(\mu-HBpz_3)]^-$, cada uno de los cuales contiene tres fragmentos perhalofeniloro(I) conectados entre sí a través de un ligando tris(pirazolil)borato, que actúa como puente entre los tres centros metálicos, uniéndose a ellos a través del átomo de nitrógeno libre de cada anillo pirazolato (ver figura 3.2.3). De este modo, los centros metálicos presentan un entorno de coordinación lineal (ver tabla 3.2.8) mostrando distancias de enlace Au-C (2.000(8)–2.010(8) Å en 23 y 2.004(14)–2.020(7) Å en 24) iguales en ambos derivados, al igual que sucede con las distancias de enlace Au-N (entre 2.037(6) y 2.070(6) Å en 23 y entre 2.042(11) y 2.070(11) Å en 24). Además, las primeras son más cortas que las encontradas en el compuesto $\{NBu_4[Pt_2(AuR_2)_3]\}_n$ (R = *o*-C₆BrF₄, *o*-C₆F₄I), con distancias de enlace Au-C entre 2.027(10)–2.070(9) Å en el caso del bromo derivado, y entre 2.034(11) y 2.097(11) Å para el caso del yodo derivado, que contiene los mismos grupos arilo unidos a oro(I),^[23] mientras que las segundas son del mismo orden que la descrita en la estructura del compuesto $[HB(3,5-(CF_3)_2pz)_3]AuCNBu^t$, que contiene un átomo de oro(I) enlazado al ligando tris(pirazolil)borato a través de una distancia de enlace Au-N de 2.077(6) Å.^[24]

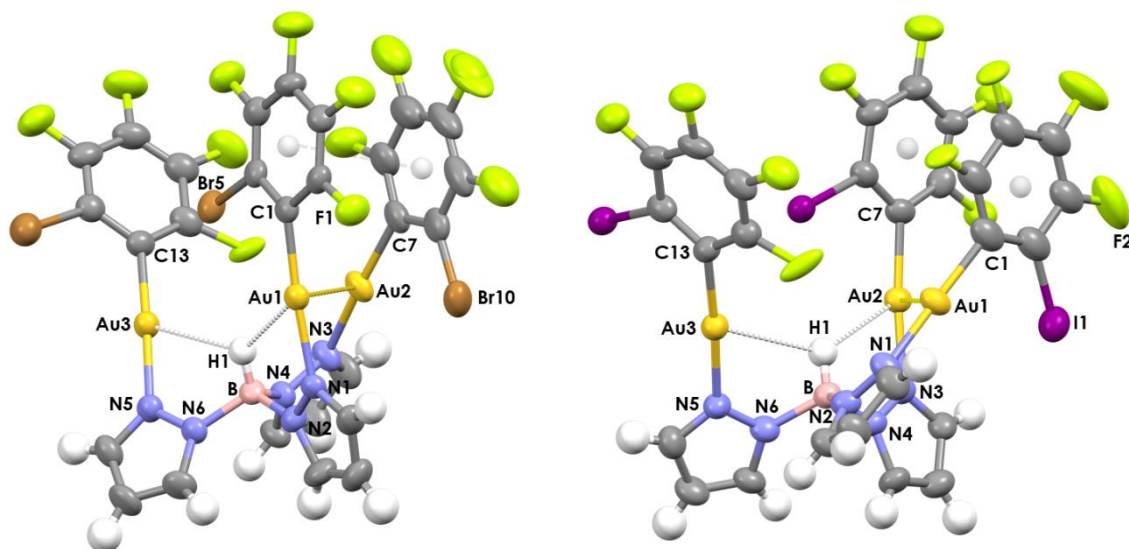


Figura 3.2.3. Estructuras cristalinas de los fragmentos aniónicos $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\text{HBpz}_3)]^-$ de los compuestos 23 y 24.

Como puede apreciarse en la figura 3.2.3, dos de los tres átomos de oro(I) mantienen una interacción aurofílica débil, de 3.3280(4) en 23 y 3.2952(8) Å en 24, que en el primer compuesto presenta una distancia Au-Au prácticamente idéntica al doble del radio de Van de Waals de oro (1.66 Å).^[25] Curiosamente, este contacto Au...Au tiene una distancia algo mayor en el bromo derivado (23) que en complejo con yodo (24), a pesar de lo que podría esperarse atendiendo al radio del halógeno en *orto* en los grupos perhalofenilo, lo que parece indicar que en esta interacción tienen mayor influencia los efectos electrónicos que los estéricos. Este contacto intermetálico se encuentra además reforzado por la presencia de una interacción π - π fuerte entre los anillos de los dos grupos perhalofenilo unidos a los átomos de oro que mantienen la interacción con una distancia entre centroides de 3.498 Å en 23 y de 3.479 Å en 24; es decir, nuevamente algo más corta en el compuesto 24, que presenta los halógenos en *orto* más voluminosos, pero menos electronegativos. Estos dos anillos se disponen prácticamente paralelos entre sí y son casi ortogonales al tercer perhalofenilo (ángulos de 79.00 y 80.59° en 23 y de 81.32 y 82.54° en 24), lo que pone de manifiesto la clara asimetría existente en estas estructuras, que también se observa en los ángulos Au-H-Au, que oscilan entre 68.47 y 133.99° en 23 y entre 68.12 y 141.20° en 24 (ver tabla 3.2.9).

Tabla 3.2.8. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 24.

	Compuesto 23	Compuesto 24
Au-Au	3.3280(4), 4.981, 5.334	3.2952(8), 5.023, 5.411
Au-C	2.000(8), 2.004 (8), 2.010(8)	2.004(14), 2.006(13), 2.020(7)
Au-N	2.037(6), 2.050(6), 2.070(6)	2.042(11), 2.053(12), 2.070(11)
C-Au-N	174.1(3), 175.8(3), 177.7(3)	173.6(5), 175.3(5), 176.4(5)
π - π	3.498	3.479
Au...X	3.372(4)-3.654(4)	3.5301(3)-3.8655(2)
X...X	3.2684(52) (F...Br)	3.1913(2) (F...I), 3.8783(2) (I...I)

Quizás la característica más destacable de ambas estructuras cristalinas es la presencia de dos enlaces de hidrógeno B-H...Au bastante inusuales, uno de ellos con el centro de oro que no participa en el contacto aurofilico, poniendo de manifiesto de nuevo la asimetría que presentan estas moléculas, y que muestran distancias H-Au de 2.779(1) y 2.934(1) Å en 23 y de 2.740(1) y 2.996(1) Å en 24 (ver tabla 3.2.9).

Tabla 3.2.9. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno en las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 24.

	Compuesto 23	Compuesto 24
B-H	0.98	1.00
H...Au	2.779(1), 2.934(1)	2.740(1), 2.996(1)
B...Au	3.282(9), 3.373(8)	3.302(1), 3.353(1)
B-H...Au	102.11, 119.61	98.86, 113.35
Au-H-Au	68.47–133.99	68.12–141.20
(C ₆ F ₄ X) ^{^(pz)}	19.53, 50.13, 73.83	17.07, 49.46, 68.01
(C ₆ F ₄ X) ^{^(C₆F₄X)}	79.00, 80.59, 80.59	81.32, 82.54, 82.54
(pz) ^{^(pz)}	48.76, 76.12, 84.25	51.92, 72.41, 79.44

En conjunto, la disposición de todos los componentes de estos aniones complejos y la presencia de las interacciones débiles mencionadas confieren a éstos una forma de “cesta” o “canasta”, que parece dispuesta para actuar como anfitrión para alojar en su cavidad al huésped adecuado. A pesar de que cabría esperar que el espacio de la cavidad en el yodo compuesto 24 fuese mayor que el del bromo derivado 23, se observan huecos de las mismas dimensiones aproximadamente en ambas estructuras, con distancias entre los centros de oro de entre 3.328 y 5.334 Å en 23 y de entre 3.295 y 5.411 Å en 24, así como separaciones entre los átomos de flúor *para* de los diferentes perhalofenilos de entre 4.124 y 10.413 Å en 23 y de entre 4.082 y 10.535 Å en 24 (ver figura 3.2.4).

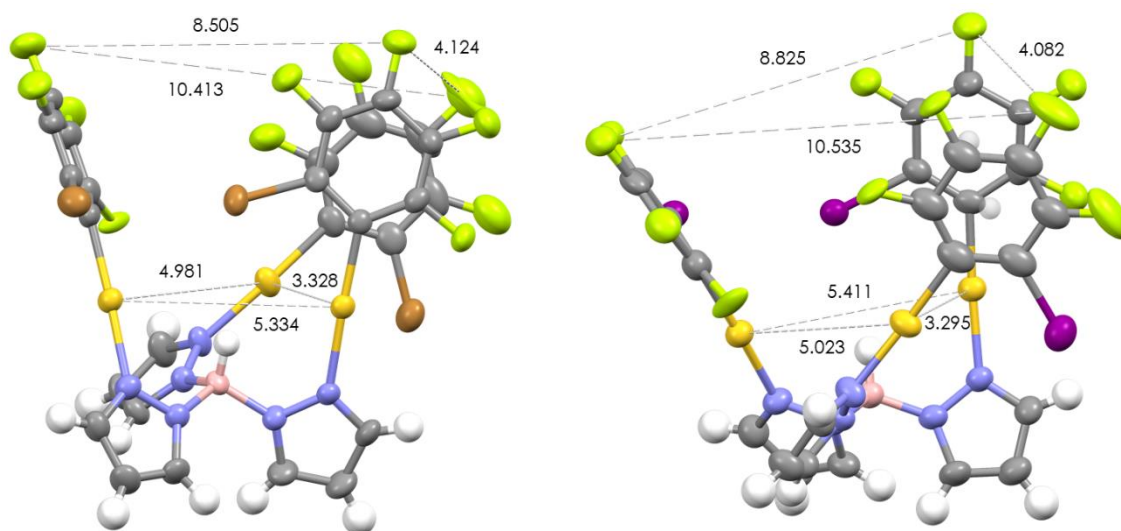


Figura 3.2.4. Dimensiones de las cavidades de las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 24.

Por último, la presencia de contactos halógeno...halógeno entre átomos de aniones adyacentes da lugar a la formación de un polímero mono- o bidimensional en el caso del compuesto 23 o 24, respectivamente. Así, en la primera de estas estructuras, se observan contactos F...Br de 3.2684(52) Å, que conducen a cadenas infinitas que se extienden paralelamente al eje cristalográfico *c* (ver figura 3.2.5, arriba), mientras que en la segunda, además de interacciones F...I de 3.1913(2) Å, que dan un polímero unidimensional semejante al anterior, contactos I...I adicionales de 3.8783(2) Å que conducen a la expansión de la estructura supramolecular en la dirección del eje

cristalográfico *b*, resultando en la formación de planos perpendiculares al eje cristalográfico *a* (ver figura 3.2.5, abajo).

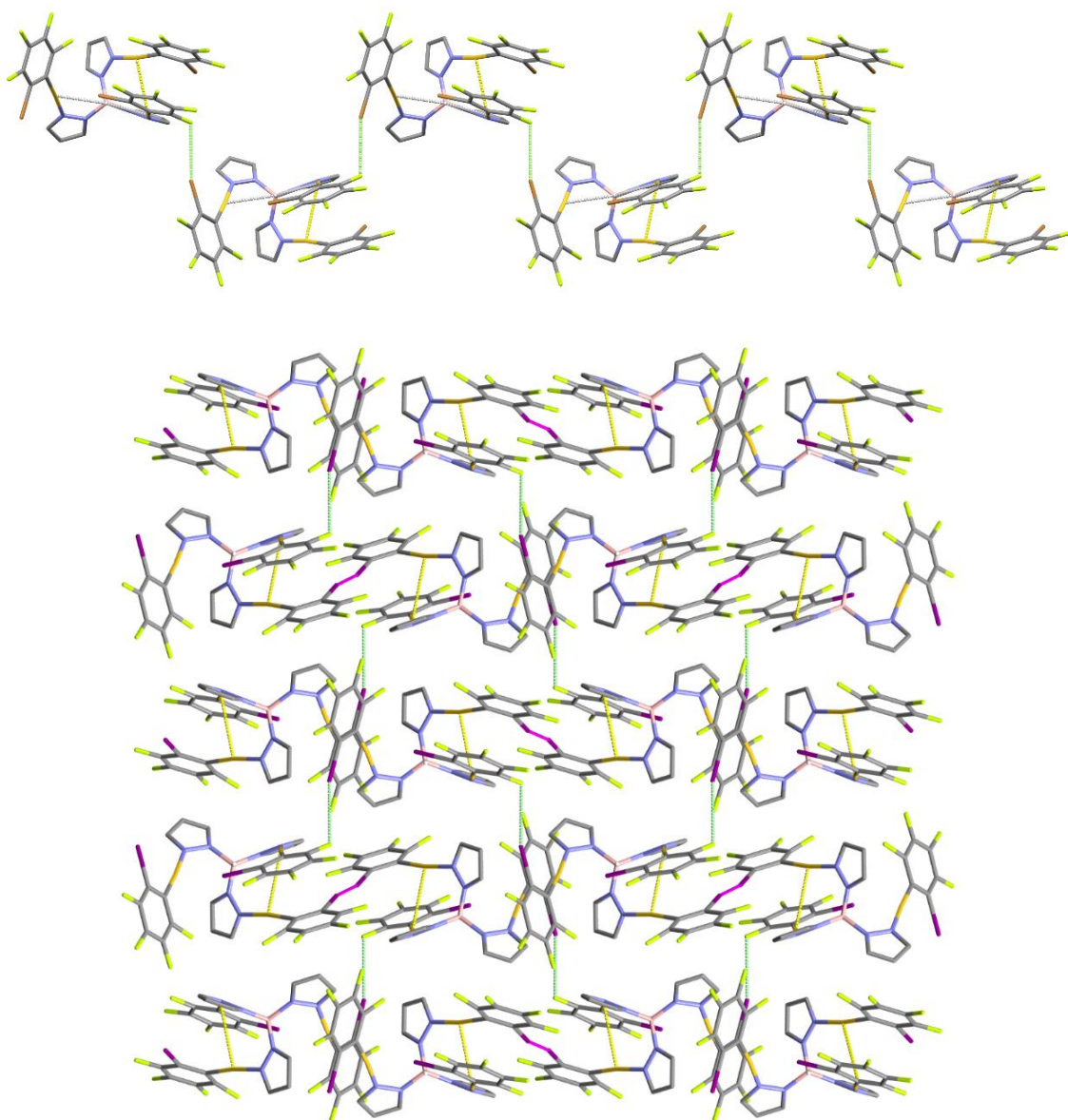


Figura 3.2.5. Expansión de la estructura cristalina de los compuestos 23 (arriba) y 24 (abajo) por contactos F...Br o F...I (línea discontinua verde) o por contactos I...I (línea discontinua rosa).

En cuanto a las estructuras cristalinas de los nuevos complejos 25 y 26, éstas están formadas por los mismos fragmentos aniónicos $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\mu\text{-HBpz}_3)]^-$ que los anteriores, que actúan como anfitrión de los cationes complejos huésped $[\text{Pb}(\text{HBpz}_3)]^+$, manteniéndose unidos ambos a través de una serie de interacciones débiles (ver figura 3.2.6).

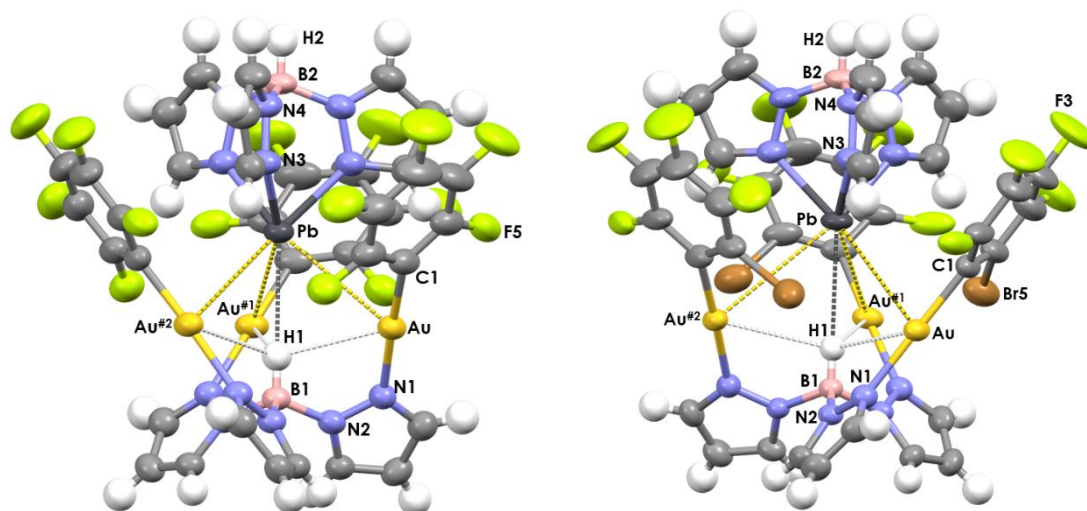


Figura 3.2.6. Estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26.

Ambas estructuras moleculares son perfectamente simétricas, dado que los dos enlaces B-H y el átomo de plomo de cada una de ellas coincide con el eje ternario, de modo que la parte asimétrica está constituida por la tercera parte de la molécula, generándose el resto por simetría, lo que deja a los tres átomos de oro de cada molécula situados en los vértices de un triángulo equilátero, como se aprecia en la figura 3.2.7.

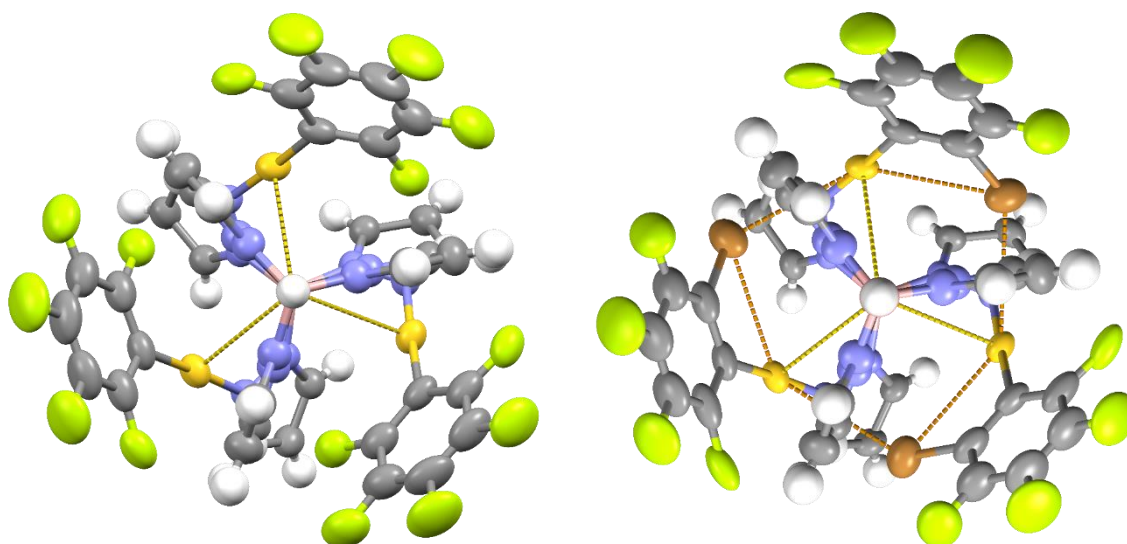


Figura 3.2.7. Estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26 vistas desde el eje cristalográfico c, en el que se aprecia el eje de simetría C_3 que divide a la molécula en tres partes idénticas.

Tabla 3.2.10. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26.

	Compuesto 25	Compuesto 26
Au-Au	4.878	5.116
Au-Pb	3.5784(3)	3.8570(7)
Au-C	2.005(6)	1.996(7)
Au-N	2.047(5)	2.063(5)
Pb-N	2.381(5)	2.361(6)
C-Au-N	177.4(2)	178.1(3)
N-Pb-N	78.85(19)	79.2(2)
$\pi-\pi$	4.279, 4.287	-
Au...X	-	3.4055(12), 3.5184(12)
X...X	2.9647(1)	2.9827(85)
Pb...X	-	4.001

La "cesta" aniónica presenta en estas dos estructuras cristalinas una disposición en conjunto algo más abierta que en las correspondientes a los compuestos 23 y 24 (ver figuras 3.2.4 y 3.2.8) y que se mantiene gracias a la presencia de tres enlaces de hidrógeno B-H...Au no clásicos [H...Au = 2.903(1), B...Au = 3.291(1) Å, B-H...Au = 104.0° en 25 y H...Au = 3.018(1), B...Au = 3.359(6) Å, B-H...Au = 101.9° en 26] y tres pares de contactos Au...Br en el caso del complejo 26 [Au-Br = 3.4055(12) y 3.5184(12) Å], si bien en la estructura de 25 no se observan contactos Au...F semejantes.

Tabla 3.2.11. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de hidrógeno en las estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26.

	Compuesto 25	Compuesto 26
B-H	1.00	0.98
H...Au	2.903(1)	3.018(1)
B...Au	3.291(1)	3.359(6)
B-H...Au	104.02	101.9
Au-H-Au	114.32	115.89
H...Pb	2.911(1)	3.101(1)
B...Pb	3.911(1)	4.081(1)
B-H...Pb	180.0	180.0
(C ₆ F ₄ X) ^(pz)	30.35	32.40
(C ₆ F ₄ X) ^(C₆F₄X)	88.84	87.00
(pz) ^(pz)	60.82 (Pb), 88.84 (Au)	60.53 (Pb), 82.30 (Au)

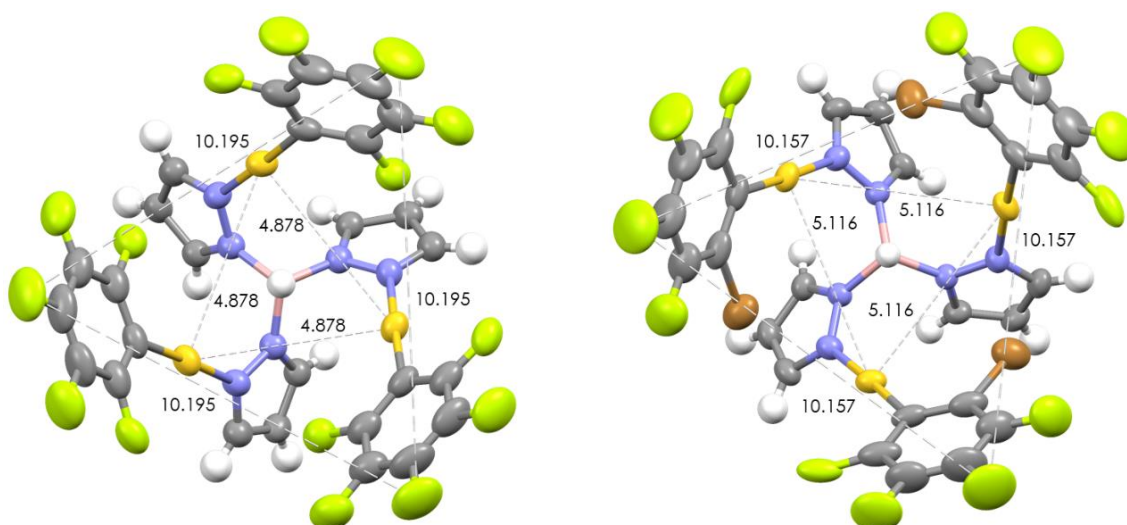


Figura 3.2.8. Dimensiones de las cavidades de las estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26.

Estos aniones trinucleares actúan como metaloligando pinza que capturan el fragmento catiónico de plomo a través de una serie de interacciones débiles, entre las que podemos destacar los contactos Au...Pb de 3.5784(3) Å en 25 y 3.8570(7) Å en 26, y enlaces de hidrógeno muy inusuales

B-H...Pb [H...Pb = 2.911(1), B...Pb = 3.911(1) Å, B-H...Pb = 180.0° en 25 y H...Pb = 3.101(1), B...Pb = 4.081(1) Å, B-H...Pb = 180.0° en 26]. Este tipo de enlace de hidrógeno hasta la fecha sólo había sido descrito en el compuesto [Tm^{Ph}]₂Pb (Tm^{Ph} = tris(2-mercaptoimidazolil)borato), en el que la distancia H...Pb es de 2.39 Å.^[26] Las distancias Au-Pb son en general más largas que las encontradas en los pocos compuestos que se han descrito hasta la fecha conteniendo este tipo de interacción, y que oscilan entre 2.896(1) y 3.7115(1) Å,^[27,28] si bien las más cortas descritas de éstos corresponden a interacciones soportadas por dos ligandos puente. Además, la distancia Au-Pb en 26 es la más larga también entre las encontradas en los compuestos descritos en esta memoria. Además de estas interacciones, la conexión entre los fragmentos de oro y plomo en 25 se ve reforzada por la presencia de interacciones C...C entre un átomo de carbono de un arillo y otro de un anillo pirazol de 3.286 y 3.299 Å, así como de enlaces de hidrógeno C-H...F [H...F = 2.539, C...F = 2.969 Å, C-H...F = 107.68°; H...F = 2.746, C...F = 3.378 Å, C-H...F = 124.73°]. En el caso del complejo 26, la presencia de contactos Pb...Br de 4.001 Å, interacciones C...C de 3.266(11) Å, así como de enlaces de hidrógeno C-H...Br [H...Br = 2.894(1), C...Br = 3.587(9) Å, C-H...Br = 132.6(6)°] y C-H...F [H...F = 2.615(4), C...F = 3.186(9) Å, C-H...F = 120.26(6)°], si bien todas ellas son interacciones débiles, sirven en conjunto para mantener la estabilidad de la estructura del compuesto de inclusión, reforzándose unos a otros.

En cuanto a los entornos de coordinación de los átomos metálicos, los centros de oro se encuentran linealmente coordinados (ver tabla 3.2.10) a un grupo perhalofenilo con distancias Au-C de 2.005(6) Å en 25 y 1.996(7) Å en 26 (iguales a las encontradas en 23 y 24) y al nitrógeno libre de un anillo pirazol del borato, con distancias Au-N también del mismo orden que en los complejos 23 y 24, de 2.047(5) y 2.063(5) Å en 25 y 26, respectivamente, encontrándose ambos anillos girados 30.35° en 25 y 32.40° en 26 uno respecto del otro.

En el caso del centro de plomo(II), éste se encuentra coordinado a los tres átomos de nitrógeno unidos a boro del mismo ligando tris(pirazolil)borato, que actúa como ligando quelato tridentado, con distancias Pb-N de 2.381(5) Å en 25 y 2.361(6) en 26. Estas distancias Pb-N son algo más cortas que las obtenidas para los compuestos descritos en la bibliografía [HB(pz)₃]Pb(μ-NCS)_n (distancias Pb-N comprendidas entre 2.410(11) y 2.455(10) Å),^[29] y

$[\{\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2\}\{\text{Pb}(\text{HBpz})_3\}]_2$ (bzq = 7,8-benzoquinolinil, distancias Pb-N de entre 2.464(6) y 2.527(7) Å).^[30] Si consideramos los contactos Au...Pb y el enlace de hidrógeno B-H...Pb, podemos definir el entorno de plomo como *holodirigido*, tal como puede apreciarse en la figura 3.2.9; es decir, el par inerte del átomo de plomo es estereoquímicamente inactivo.

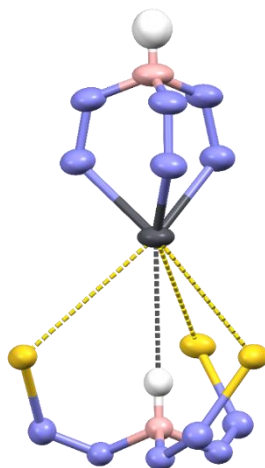


Figura 3.2.9. Entorno de coordinación del centro de plomo(II) en las estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26.

Por otro lado, comparando las distancias Au-Au y F_p-F_p de las cuatro estructuras cristalinas, podemos comprobar cómo, para que el catión de plomo (*guest*) pueda introducirse en la cavidad del anión de oro (*host*), este último debe de mostrar una disposición algo más abierta en los compuestos heteronucleares 25 y 26 que en los homonucleares 23 y 24. Así, mientras que el promedio de las distancias Au-Au en 23 y 24 son de 4.548 y 4.576 Å, respectivamente, en los complejos 25 y 26 las distancias Au-Au tienen valores de 4.878 y 5.116 Å, respectivamente. De igual forma, el promedio de las distancias entre los átomos de F en *para* de los perhalofenilos es de 7.681 Å en 23 y 7.814 Å en 24, esa misma distancia es bastante superior en 25 y 26, mostrando valores de 10.195 y 10.157 Å, respectivamente.

Parece claro, por tanto, que la sustitución del halógeno en *orto* en el grupo perhalofenilo unido a oro no afecta apenas a la apertura de la cavidad de la cesta, mientras que sí que lo hace la presencia de una especie compleja capaz de actuar como huésped. Estos son, por tanto, los primeros sistemas de reconocimiento molecular *host-guest* que se conocen en compuestos organometálicos de oro y plomo (ver figura 3.2.10).

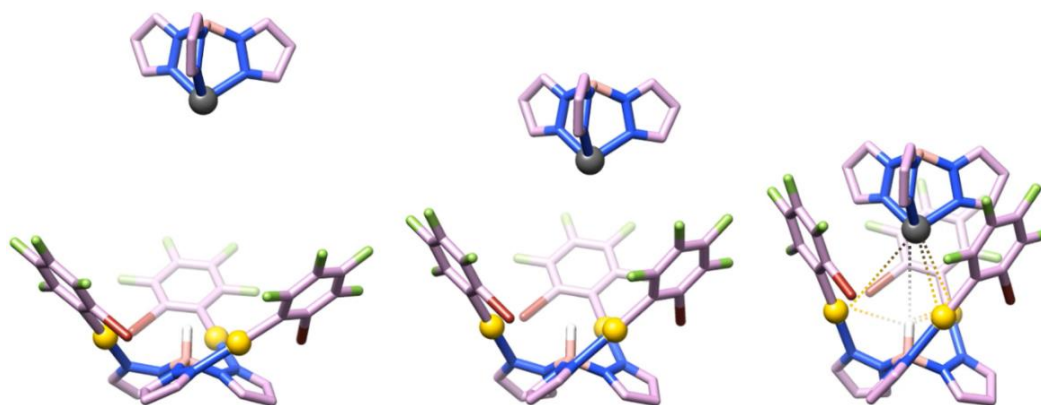


Figura 3.2.10. Reconocimiento molecular entre la molécula anfitriona $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]^-$ y la molécula huésped $[\text{Pb}(\text{Hbpz}_3)]^+$.

Finalmente, la presencia de contactos débiles $\text{F}\cdots\text{F}$ de 2.9647(1) Å en 25 y de 2.9827(85) Å en 26 entre átomos de flúor de moléculas vecinas conduce a la formación de redes bidimensionales infinitas perpendiculares al eje cristalográfico c (ver figura 3.2.11). Estas capas además se apilan a través de enlaces de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{F}$ [$\text{H}\cdots\text{F} = 2.569$, $\text{C}\cdots\text{F} = 3.334$ Å, $\text{C-H}\cdots\text{F} = 137.72^\circ$ en 25; $\text{H}\cdots\text{F} = 2.757$, $\text{C}\cdots\text{F} = 3.418$ Å, $\text{C-H}\cdots\text{F} = 128.77^\circ$ en 26], dando lugar a redes tridimensionales (ver figura 3.2.12), que muestran canales paralelos al eje cristalográfico c de 4.954 y 10.723 Å de diámetro, respectivamente, por lo que podrían alojar moléculas orgánicas pequeñas.

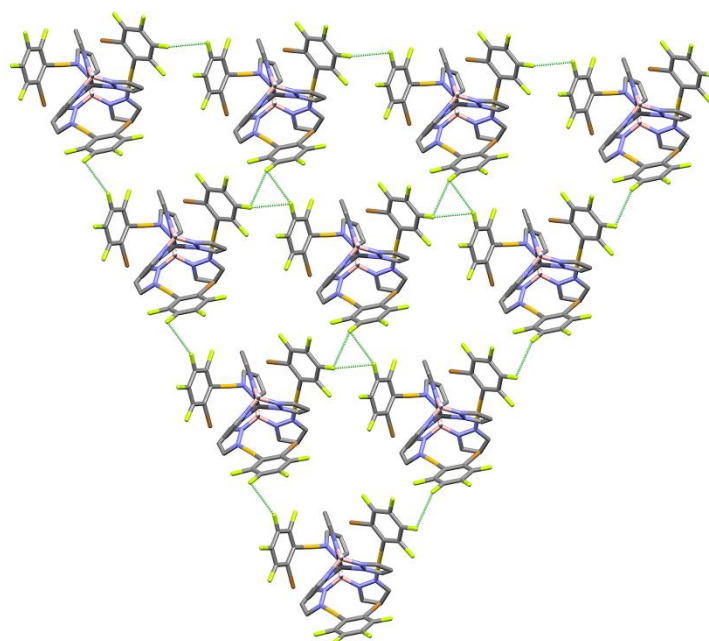


Figura 3.2.11. Expansión bidimensional de la estructura cristalina del compuesto 25 a través de contactos $\text{F}\cdots\text{F}$.

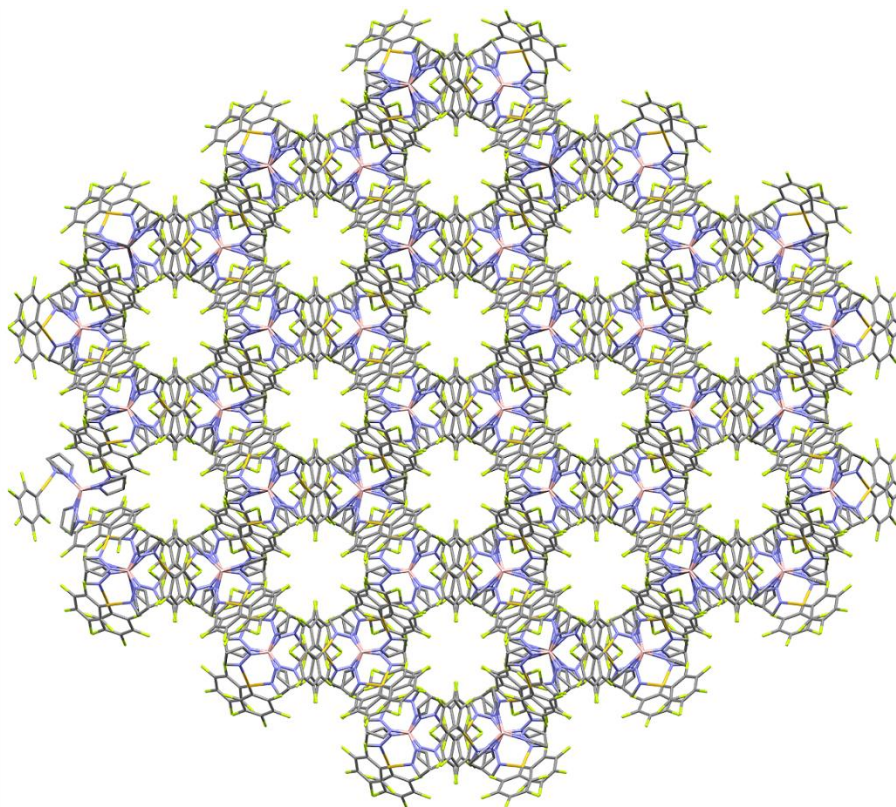


Figura 3.2.12. Expansión tridimensional de la estructura cristalina del compuesto 26 a través de contactos $F \cdots F$ y enlaces de hidrógeno $C-H \cdots F$.

3.2.3. Estudio teórico de los complejos 23 y 26.

A partir del análisis de las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 26 se pueden extraer dos conclusiones:

- En primer lugar, hay una clara atracción entre los fragmentos que permite el acercamiento del fragmento catiónico de plomo(II) dentro de la cesta de oro(I).

- En segundo lugar, la forma del fragmento aniónico trinuclear de oro(I) $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]^-$ en el compuesto 23 cambia al aproximarse el fragmento de plomo de modo que permite que se produzca un "pinzamiento" molecular de este fragmento de plomo(II) en el compuesto 26.

Uno de los aspectos más interesantes en el estudio teórico de compuestos heterometálicos de oro consiste en detallar la naturaleza de las interacciones intermetálicas entre los centros de oro(I) y otros metales de capa cerrada. Además, en los últimos años se ha comprobado cómo la presencia de otras interacciones débiles adicionales a las metalofílicas son determinantes para poder explicar las disposiciones estructurales encontradas en estado sólido. Este tipo de interacciones incluye enlaces de hidrógeno,^[6] interacciones metal-halógeno,^[31] $C_{\text{ipso-metal}}$,^[32] π -stacking,^[33] etc.

Para profundizar en la naturaleza de estas interacciones metalofílicas, se han llevado a cabo estudios computacionales mediante la optimización de modelos teóricos que representan a los compuestos sintetizados 23 y 26, tanto a nivel teórico DFT incluyendo la corrección de dispersión (ver detalles computacionales), como a nivel HF y a nivel MP2 (ver figura 3.2.13). El nivel de cálculo HF no incluye los efectos de correlación electrónica, entre los cuales están las fuerzas de dispersión o de van der Waals. Cuando se realizan los cálculos a nivel MP2, se incluyen los efectos de correlación electrónica, quedando mejor representada la interacción intermetálica, ya que se incluyen tanto la componente iónica como la dispersiva en el nivel de cálculo. Los cálculos DFT con dispersión permiten representar, de manera aproximada, los resultados MP2 con mucha menor demanda computacional.

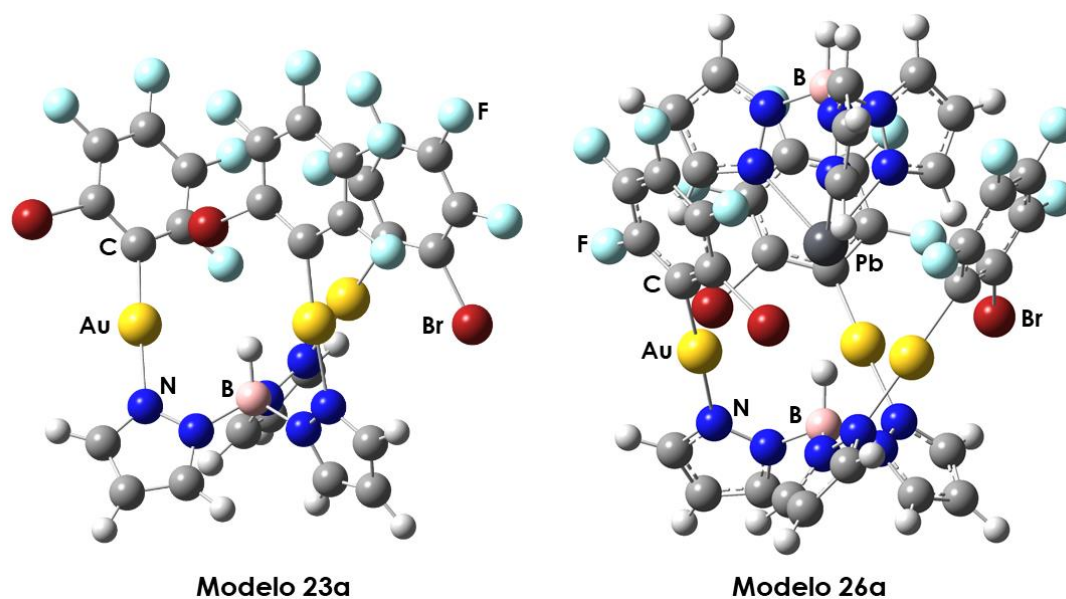


Figura 3.2.13. Sistemas modelo teóricos $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]$ 23a y $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)\}]$ 26a.

En la tabla 3.2.12 se recogen los valores de distancias y ángulos de enlace más importantes de la estructura obtenida por difracción de rayos X de monocristal del compuesto 23, que representa la cesta molecular formada por los tres centros de oro(I), así como de los modelos optimizados mediante cálculos teóricos a niveles DFT con corrección de dispersión, MP2 y HF. Lo que puede observarse a primera vista en los datos de la tabla 3.2.12 es que, al emplear el nivel HF, los tres extremos de la molécula se abren, perdiendo esa forma de cesta, como puede verse en las distancias obtenidas entre los centros de oro y entre el átomo de oro y el átomo de hidrógeno unido a boro, que son mucho mayores que las obtenidas experimentalmente. Otro valor que indica la pérdida de la estructura cerrada es la desaparición de la interacción π -stacking entre los dos grupos perhalofenilo unidos a los centros de oro(I) que mantienen la interacción aurofílica, de origen dispersivo.

Por el contrario, tanto el nivel de cálculo MP2 como DFT con corrección de dispersión reproducen muy bien en los modelos optimizados la situación observada experimentalmente en el derivado 23.

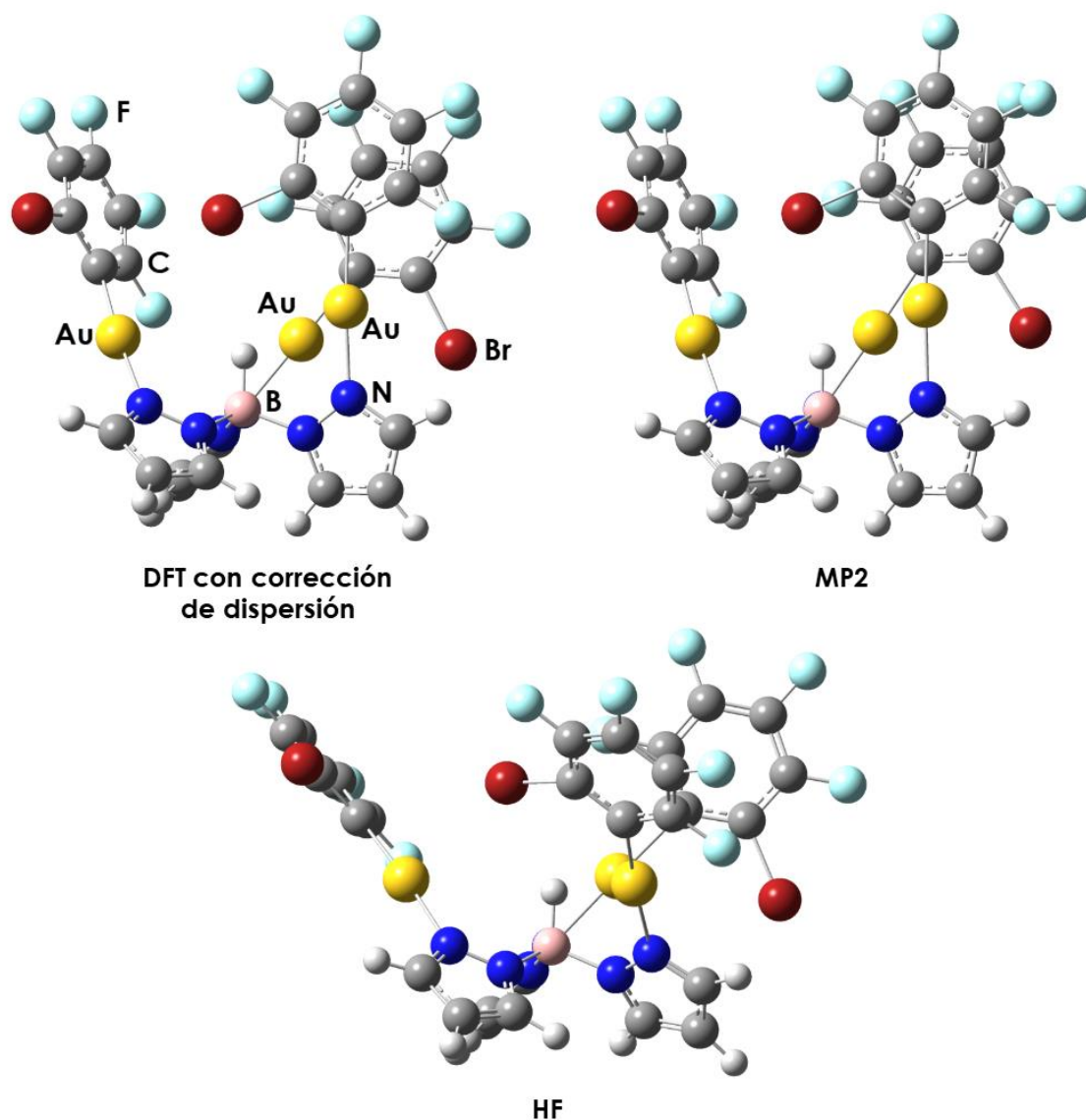


Figura 3.2.14. Modelos teóricos del anión complejo $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]^-$ del derivado 23 a distintos niveles de cálculo.

Así, la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ observada experimentalmente con una distancia de 3.328 Å aparece a nivel DFT con corrección de dispersión con una distancia de 3.658 Å y a nivel MP2 con una distancia de 3.680 Å. Por su parte, las distancias $\text{Au}\cdots\text{H}$ experimentales aparecen en el rango 2.785–3.112 Å, mientras que a nivel DFT con corrección de dispersión aparecen a 2.712–2.889 Å y a nivel MP2 a 2.757–2.857 Å. Finalmente, la interacción de π -stacking entre dos grupos $\text{o-C}_6\text{BrF}_4$ también se reproduce a ambos niveles de cálculo.

Este hecho estaría de acuerdo con la necesidad de la existencia de interacciones débiles de tipo dispersivo para poder mantener la disposición de la molécula en forma de cesta, en su disposición más cerrada.

Tabla 3.2.12. Distancias (Å) y ángulos (°) más importantes obtenidos por difracción de rayos X y obtenidos teóricamente para el complejo 23. * Valor medido entre los centroides.

	Rayos X	DFT + disp.	MP2	HF
Au-C	1.998-2.006	2.010-2.011	2.028	2.074
Au-N	2.035-2.089	2.082-2.088	2.123-2.133	2.145-2.147
C-C (π -stacking)*	3.505	3.588	3.394	-
B-H	0.980	1.206	1.208	1.194
Au...H	2.785-3.112	2.712-2.889	2.757-2.857	3.153-3.249
Au...Br	3.655	3.655	3.704	4.518
Au...Au	3.328	3.658	3.680	5.387
	4.981	4.859	4.699	5.548
	5.334	5.278	5.296	5.717
C-Au-N	176.22	177.88	176.79	176.53
H(1)-B(1)-N(1)-N(2)	-2.17	14.65	15.88	47.68
(1)-B(1)-N(3)-N(4)	50.56	47.26	48.27	42.02
H(1)-B(1)-N(5)-N(6)	45.39	43.29	43.35	44.49

Finalmente, los ángulos diedros H-B-N-N indican una clara apertura de la molécula a nivel de cálculo HF. A la vista de los valores obtenidos, puede verse que, tanto para la estructura de rayos X del compuesto 23 como para las teóricas calculadas a niveles de cálculo DFT con corrección de dispersión y MP2, dos de los tres ángulos diedros son grandes, mientras que otro tiene un valor bastante inferior, pero los tres modelos siguen la misma tendencia (el valor observado para la estructura de rayos X, -2.17° , puede deberse a los efectos de empaquetamiento).^[34] Sin embargo, para el nivel de cálculo HF los tres valores se igualan, lo que indica que a este nivel de cálculo se pierde la estructura cerrada, como puede observarse en la figura 3.2.14.

Por otro lado, y con objeto de profundizar en la naturaleza de las interacciones metalofílicas no soportadas por ligandos puente entre centros metálicos de capa cerrada del tipo $\text{Au(I)}\cdots\text{M}$, se pueden llevar a cabo estudios computacionales mediante la optimización del modelo teórico que representa al compuesto sintetizado 26 a nivel teórico DFT, incluyendo de nuevo la corrección de dispersión, y posterior cálculo de la energía de interacción a nivel HF y MP2 (ver figura 3.2.15). El nivel de cálculo HF, al no incluir los efectos de correlación electrónica, se emplea para representar de manera aproximada la componente iónica de la interacción $\text{Au}\cdots\text{M}$.

En este caso no se ha llevado a cabo la optimización a nivel HF ni a nivel MP2, ya que la molécula a estudiar es demasiado grande para optimizarla por estos métodos de cálculo, por lo que requeriría de un coste computacional inabordable.

La optimización del modelo a nivel de cálculo DFT con dispersión da como resultado parámetros estructurales que se asemejan a los datos experimentales, como puede observarse tabla 3.2.13. Sin embargo, al utilizar un nivel de cálculo HF, se observa cómo el fragmento catiónico se aleja del fragmento aniónico, como puede verse en las distancias $\text{Pb}\cdots\text{H}$ y $\text{Au}\cdots\text{Pb}$, que son superiores a las experimentales y a las obtenidas a nivel de cálculo DFT con efectos dispersivos, como puede verse en la figura 3.2.15 y en la tabla 3.2.13.

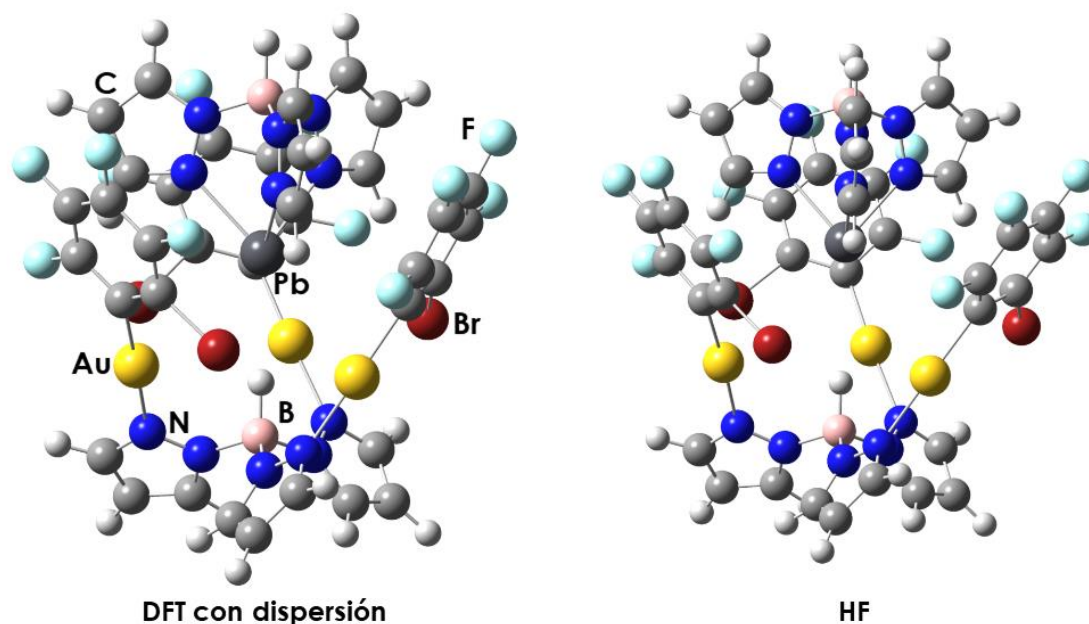


Figura 3.2.15. Modelos teóricos del compuesto 26 a distintos niveles de cálculo.

Tabla 3.2.13. Distancias (Å) y ángulos (°) más importantes obtenidos por difracción de rayos X y obtenidos teóricamente para el complejo 26.

	Rayos X	DFT + disp.	HF
Au-C	2.006	2.012	2.075
Au-N	2.064	2.083	2.140
Pb-N	2.365	2.453	2.374
B-H	0.980	1.223	1.207
Au...H	3.019	2.958	3.088
Au...Pb	3.857	3.812	4.257
Au...Au	5.116	5.055	5.267
Pb...H	3.102	2.909	3.513
Au...Br	3.405 / 3.518	3.493 / 3.650	3.586 / 4.512
Pb...Br	4.001	4.159	4.903
H...F	2.593	2.384	2.656
H...Br	2.897	2.803	3.266
C-Au-N	178.4	177.85	175.96
N-Pb-N	79.06	77.23	78.96

Puede concluirse, por tanto, que el modelo calculado a nivel teórico DFT incluyendo la corrección de dispersión reproduce de manera adecuada la estructura obtenida experimentalmente mediante difracción de rayos X. Así, las interacciones que mantienen el catión de plomo dentro de la "cesta" formada por la molécula trinuclear de oro(I) aniónica son de naturaleza iónica, ya que a nivel de cálculo HF se obtiene una atracción entre los fragmentos metálicos de carga opuesta. Estas interacciones se encuentran reforzadas por efectos dispersivos, ya que a nivel de cálculo DFT con corrección de dispersión, los fragmentos se aproximan a distancias muy similares a las obtenidas experimentalmente.

Así, la distancia Au-Au observada experimentalmente de 5.116 Å aparece a nivel DFT con corrección de dispersión en el rango entre 4.872–5.131 Å y a nivel MP2 en el rango entre 5.297–5.403 Å. Por su parte, las interacciones

Au...H experimentales aparecen a una distancia de 3.019 Å, mientras que a nivel DFT con corrección de dispersión aparecen en el rango entre 2.813–3.008 Å y a nivel MP2 en el rango entre 3.083–3.147 Å.

Además, la interacción Au...Pb observada experimentalmente a una distancia de 3.857 Å aparece a nivel DFT con corrección de dispersión en el rango entre 3.715–3.803 Å y a nivel MP2 en el rango entre 4.112–4.936 Å. Por su parte, los contactos Pb...H experimentales aparecen a una distancia de 3.102 Å, mientras que a nivel DFT con dispersión aparecen a una distancia de 2.909 Å y a nivel MP2 a una distancia de 3.644 Å.

Es importante señalar que la interacción total entre el fragmento trinuclear de oro(I) y el fragmento de plomo(II) no es sencilla, ya que es una suma de diferentes tipos de interacciones en la molécula, como son las interacciones metalofílicas Au...Pb, el enlace de hidrógeno B-H...Pb e, incluso, las interacciones internas de la cesta molecular Au...Au, C₆BrF₄...C₆BrF₄, B-H...Au o Au...Br. En este sentido, se describirá un estudio en profundidad de todas las interacciones anteriormente mencionadas, que se explicará en detalle a continuación.

Para analizar en profundidad la interacción entre los fragmentos [Au₃(o-C₆BrF₄)₃(HBpz₃)]⁻ y [Pb(HBpz₃)]⁺ se emplearon nuevamente los modelos 23a y 26a, que se muestran en la figura 3.2.13, a partir de las estructuras cristalinas de los compuestos 23 y 26. Estos modelos, previamente optimizados, se emplearon para llevar a cabo cálculos de la corrección de counterpoise para el error de superposición de los conjuntos de base (BSSE) a nivel HF y MP2. Ambos modelos arrojan valores de energía de interacción atractivos, siendo de -348.6 y -354.8 kJ/mol a nivel MP2 para los compuestos 23 y 26, respectivamente, mientras que al emplear el nivel HF este valor de interacción disminuye a -224.5 y -239.4 kJ/mol, respectivamente. Si asumimos que la componente electrostática de la interacción se obtiene con el nivel de HF, ya que los efectos de correlación de tipo dispersivo no se incluyen en este nivel, la componente de tipo dispersiva de la interacción se puede obtener como la diferencia entre las energías de interacción a nivel MP2 y HF, encontrándose valores de -124.1 y -115.1 kJ/mol para los modelos 23a y 26a, respectivamente. Por lo tanto, la energía de interacción para el modelo 23a está representada

aproximadamente por un 64.4 % iónico y un 35.6 % dispersivo, mientras que para el modelo 26a un 67.5 % puede ser atribuido a una componente iónica y un 32.5 % a fuerzas dispersivas, donde podemos incluir las interacciones metalofílicas, así como las interacción de tipo π -stacking.

3.2.4. Análisis de la densidad electrónica a través del estudio combinado de ELF-NCI para los complejos 23-26.

Se han llevado a cabo cálculos computacionales para estudiar la topología de la densidad electrónica de los compuestos 25 y 26, empleando para ello la función de localización electrónica ELF, combinándose con la caracterización de las interacciones no covalentes NCI en el espacio real. En el caso de los compuestos 23 y 24 sólo se ha caracterizado la topología de la densidad electrónica a través de cálculos NCI ya que, al no existir un átomo de plomo en ninguna de las dos estructuras, la función ELF no nos daría ninguna información relevante al no haber un par electrónico solitario en las moléculas.

Para estudiar los cuatro compuestos se han construido cuatro modelos que han sido previamente optimizados, los modelos 23a y 26a, previamente comentados, y dos nuevos modelos, 24a y 25a (ver figura 3.2.16), construidos a partir de las estructuras cristalinas de los compuestos 24 y 25, respectivamente, manteniendo en los compuestos 23 y 26 la simetría C_3 .

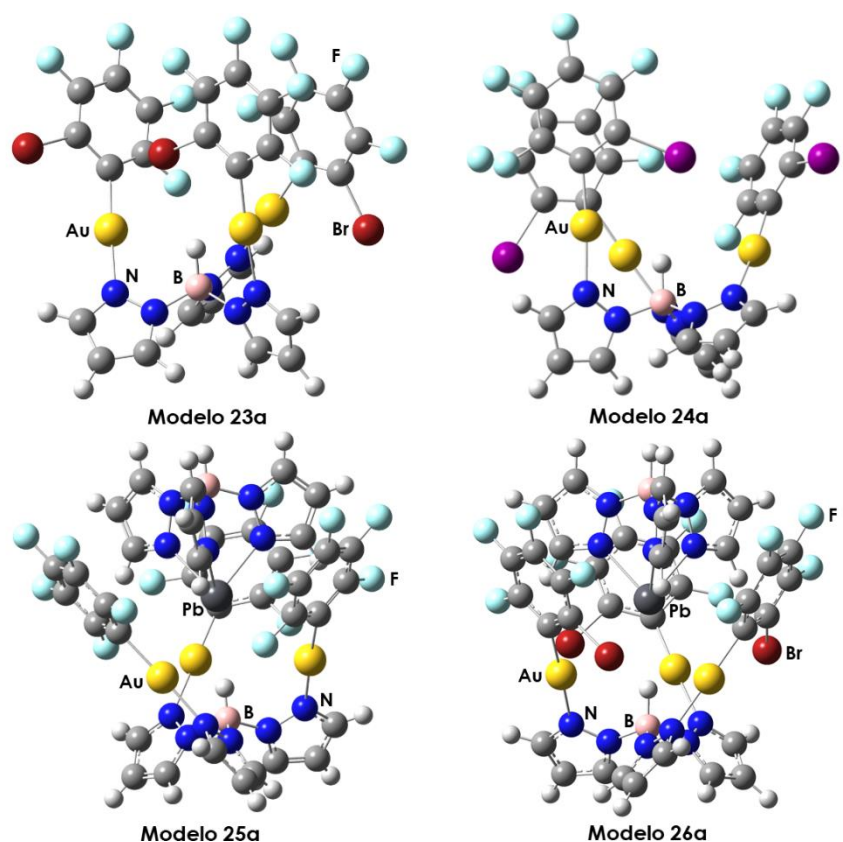


Figura 3.2.16. Sistemas modelo teóricos $[NBu_4][Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)]$ 23a, $[NBu_4][Au_3(o-C_6F_4)_3(HBpz_3)]$ 24a, $[Pb(HBpz_3)]\{Au_3(C_6F_5)_3(HBpz_3)\}$ 25a y $[Pb(HBpz_3)]\{Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)\}$ 26a.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el análisis topológico de la densidad electrónica obtenida mediante cálculos DFT para el compuesto 23, el cual ha permitido la caracterización de las interacciones dispersivas no covalentes (NCI) en el espacio real.

Así, como puede observarse en la figura 3.2.17, se aprecian regiones verdes entre dos de los anillos perhalofenilo, los cuales mantienen una interacción π - π . Además, también se observan regiones de color azul atractivas que muestran interacciones fuertes, como la interacción entre el átomo de hidrógeno del enlace B-H y los centros de oro, así como la interacción aurofílica que presenta el compuesto 23 entre dos de sus tres centros metálicos de oro(I) (ver figura 3.2.17 derecha). Otra interacción atractiva que aparece es la formada por el átomo de hidrógeno unido a boro con el átomo de bromo que tiene más próximo. Si nos fijamos en la intensidad del color, se ve como el azul es más claro que el explicado anteriormente, lo que significa que la fortaleza de esta interacción es más débil que las anteriores.

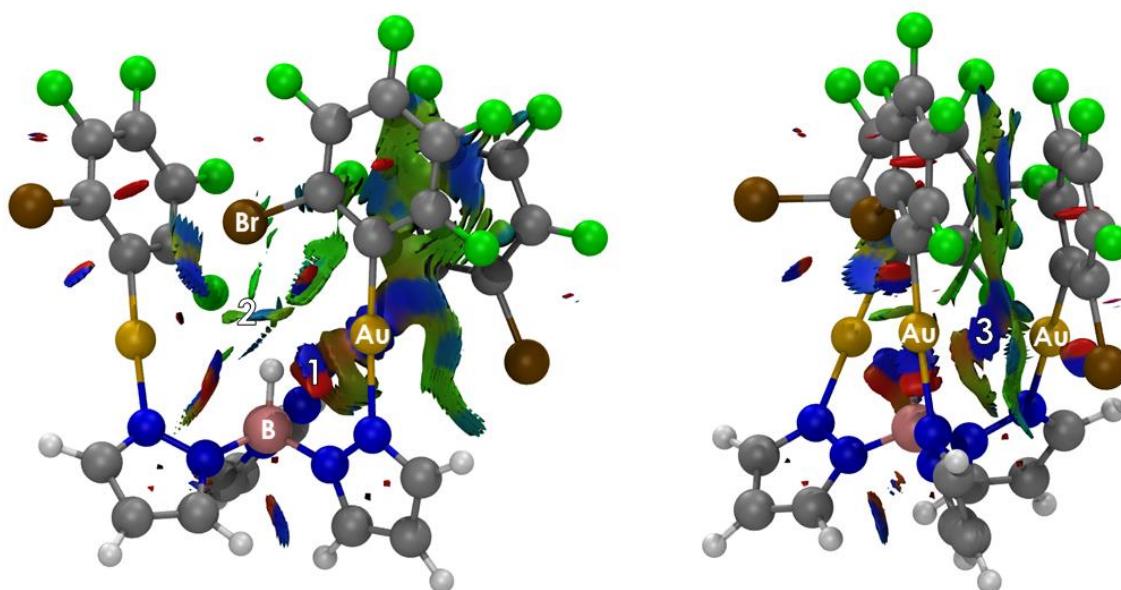


Figura 3.2.17. Dos vistas de la isosuperficie de gradiente NCI (isovalor = 0.4) para el sistema modelo 23a en la que se observan las regiones correspondientes a las interacciones B-H \cdots Au (marcada con 1), B-H \cdots Br (marcada con 2) y Au \cdots Au (marcada con 3).

Además, para analizar la distribución de la densidad electrónica a lo largo del anión trinuclear en el modelo 23a se ha calculado el potencial electrostático (ESP). Así, la figura 3.2.18 muestra en los extremos del anión de oro, ocupados por los grupos perhalofenilo, una acumulación de densidad electrónica negativa debido a los halógenos que poseen estos anillos, marcado por el color rojo. Además, la parte inferior de la “cesta” presenta un color azul debido a una acumulación de densidad positiva, ya que los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato ceden su densidad electrónica a los centros de oro(I). La alta concentración de densidad electrónica en los anillos perhalofenilo puede ser muy importante *a posteriori* para establecer interacciones con otros fragmentos.

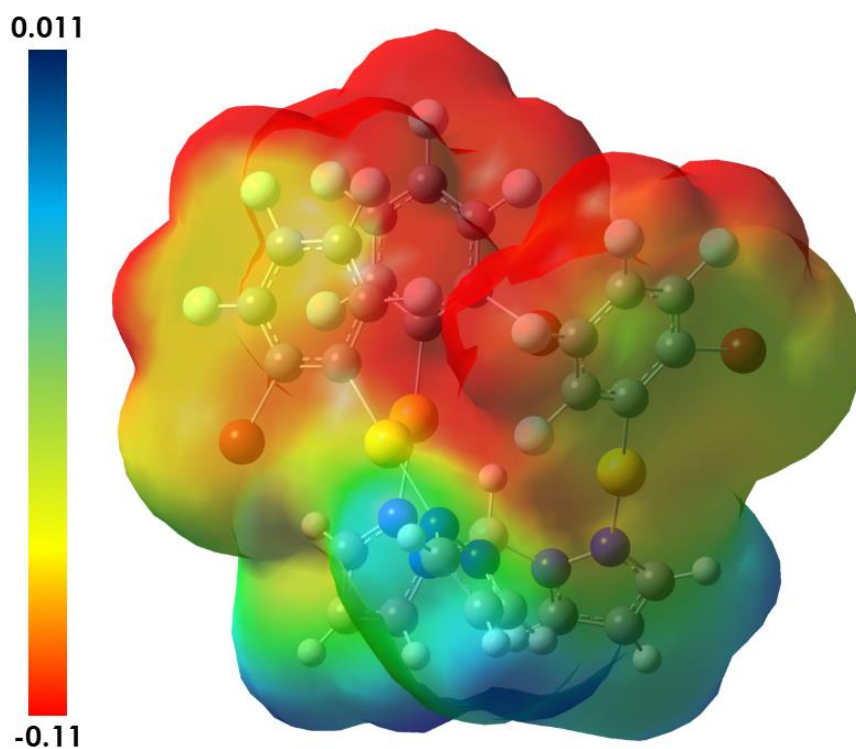


Figura 3.2.18. Densidad electrónica de la densidad SCF total (isovalor = 0.0004) mapeada con el potencial electrostático (ESP) para el modelo 23a.

En cuanto al compuesto 24, también se ha realizado el mismo análisis topológico de la densidad electrónica, el cual permite nuevamente la caracterización de las interacciones dispersivas no covalentes (NCI) en el espacio real.

Así, como puede observarse en la figura 3.2.19, se aprecian regiones de color verde entre dos de los anillos *o*-tetrafluoroyodofenilo, los cuales mantienen una interacción de tipo π -stacking. Además, al igual que ocurre en el compuesto 23, también se observan regiones de color azul atractivas que muestran interacciones fuertes, como la interacción entre el átomo de hidrógeno del enlace B-H y los centros de oro y la interacción aurofílica que presenta el compuesto 24 entre dos de sus tres centros metálicos de oro(I). Otra interacción atractiva que aparece es la formada por el átomo de hidrógeno unido a boro con el átomo de yodo del anillo perhalofenilo. Si nos fijamos en la intensidad del color entre estas dos últimas interacciones comentadas, puede verse como la tonalidad azul es más clara en la interacción B-H \cdots I que en las interacciones B-H \cdots Au y Au \cdots Au, por lo que podemos decir que la fortaleza de esta interacción entre el átomo de hidrógeno y el halógeno es más débil.

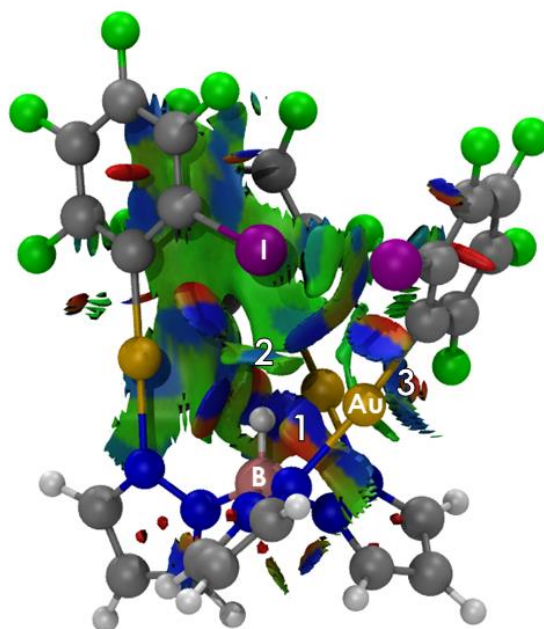


Figura 3.2.19. Isosuperficie de gradiente NCI (isovalor = 0.4) para el sistema modelo 24a en la que se observan las regiones correspondientes a las interacciones B-H \cdots Au (marcada con 1), B-H \cdots I (marcada con 2) y Au \cdots Au (marcada con 3).

Además, para poder analizar la distribución de la densidad electrónica a lo largo del anión de oro(I) en el modelo 24a se ha calculado el potencial electrostático (ESP) en el mismo. Así, la figura 3.2.20 muestra una distribución de la densidad electrónica prácticamente idéntica a la encontrada en el modelo 23a, observándose una acumulación de densidad electrónica negativa (color rojo) en la parte superior de la molécula, mientras que la parte inferior de la cesta presenta un color azul debido a una acumulación de densidad positiva. Por lo tanto, la variación del halógeno en posición *orto* no modifica en gran medida la capacidad anfitriona del anión trinuclear, por lo que ambos podrían establecer interacciones en su interior con otros fragmentos huésped.

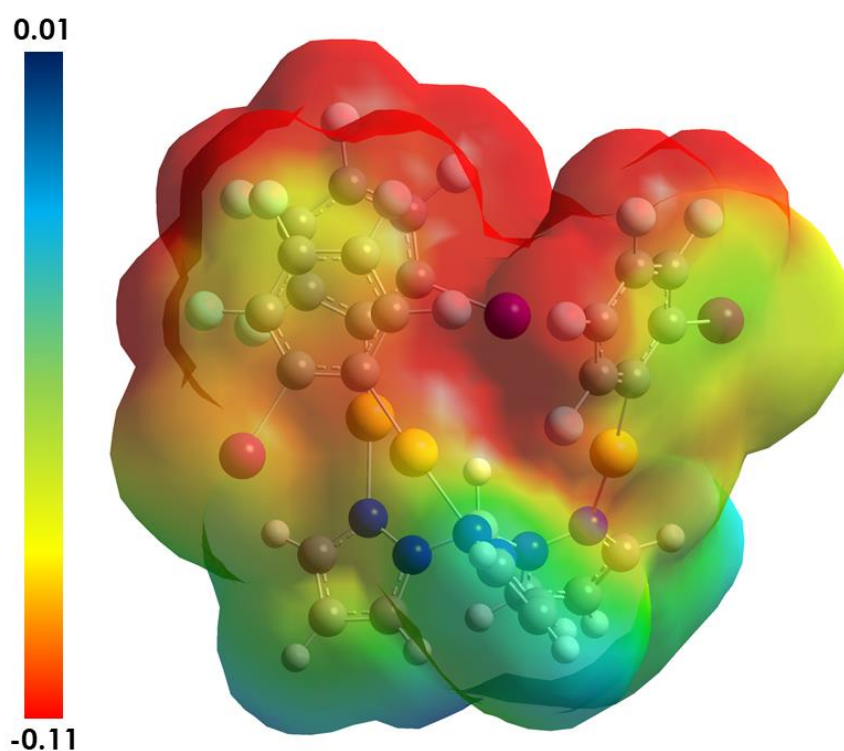


Figura 3.2.20. Densidad electrónica de la densidad SCF total (isovalor = 0.0004) mapeada con el potencial electrostático (ESP) para el modelo 24a.

En cuanto al modelo 25a, se ha calculado en primer lugar el gráfico de la función ELF en dos dimensiones para la secuencia B-H...Pb, mostrando que el par solitario del átomo de plomo está localizado hacia el enlace B-H, mientras que entre los centros metálicos la localización aparece extendida, apuntando a una posible interacción de tipo débil entre el átomo de oro y el de plomo, mostrándose esta densidad de color azul claro (ver figura 3.2.21).

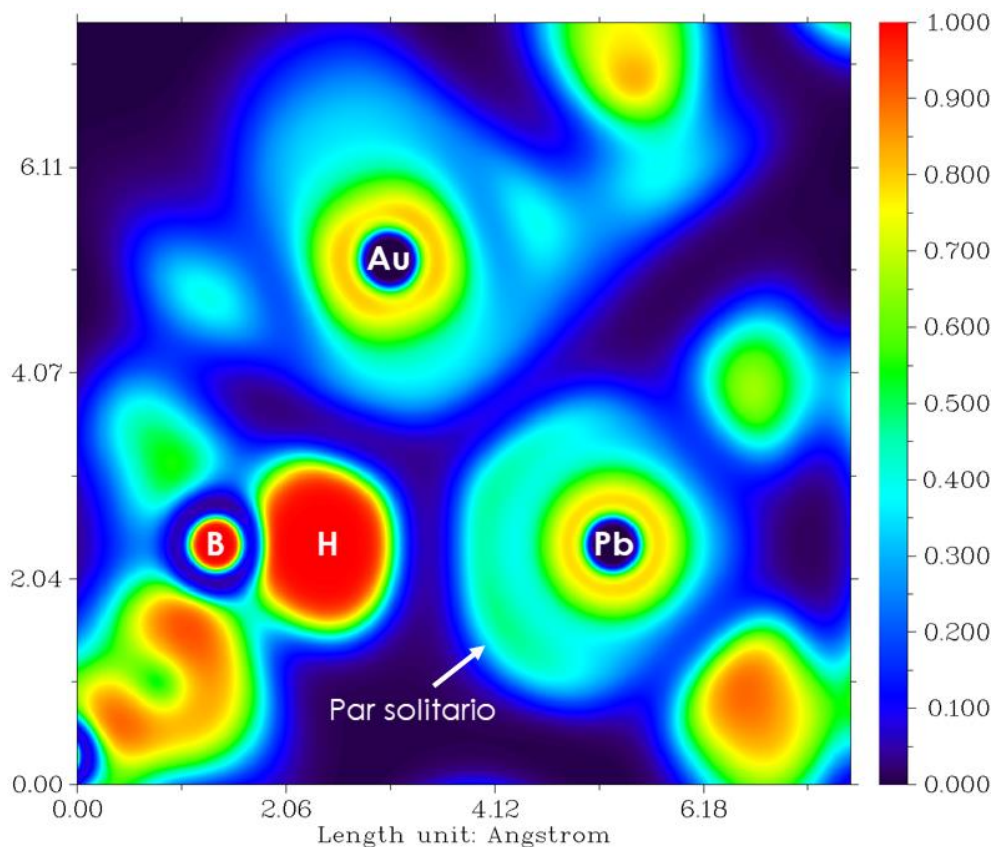


Figura 3.2.21. Gráfica 2D-ELF para el sistema modelo 25a en la que se muestra el centro de plomo(II), un centro de oro(I) y el enlace B-H del fragmento aniónico.

Además, en la figura 3.2.22 se representa el gráfico de la función ELF en tres dimensiones para el modelo 25a para unos valores de probabilidad 0.4 y 0.5 que permiten encontrar al par electrónico solitario. A partir del valor 0.4 es cuando aparece esta probabilidad, la cual está localizada en el centro de plomo(II), apuntando hacia el enlace B-H, lo que indica la participación de este par electrónico en el enlace de hidrógeno B-H...Pb.

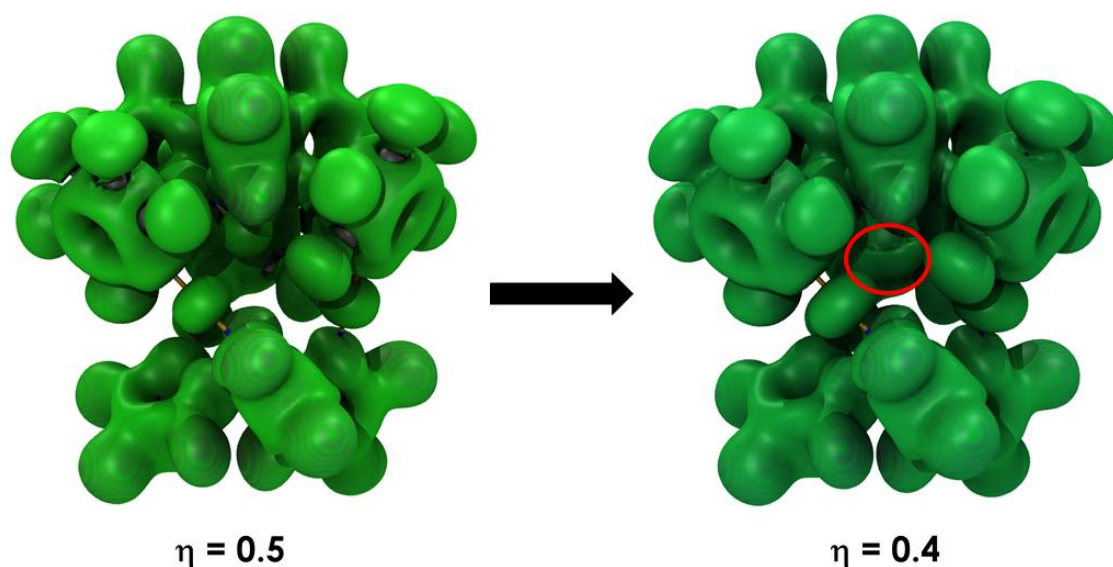


Figura 3.2.22. Gráfica 3D-ELF para el sistema modelo 25a ($\eta = 0.4$), en la que la probabilidad de encontrar al par electrónico solitario del centro de plomo(II) se encuentra rodeada en rojo.

Por otra parte, el análisis de la densidad electrónica obtenida mediante cálculos DFT para el compuesto 25 nos ha permitido la caracterización de las interacciones dispersivas no covalentes (NCI) en el espacio real.

Así, como se observa en la figura 3.2.23, podemos apreciar regiones de color verde entre los extremos de la molécula anfitriona donde se encuentran los grupos perhalofenilo y los anillos pirazol de la molécula huésped. Esta isosuperficie también revela la presencia de zonas de color azul, que se corresponden con interacciones no covalentes fuertes, como las interacciones que hay entre el átomo de hidrógeno del enlace B-H y los centros metálicos de oro(I) y plomo(II), además de las interacciones metalofílicas Au(I)⋯Pb(II). En este modelo, al comparar la intensidad de las interacciones atractivas, se observa que todas tienen la misma fortaleza, ya que presentan la misma tonalidad azul.

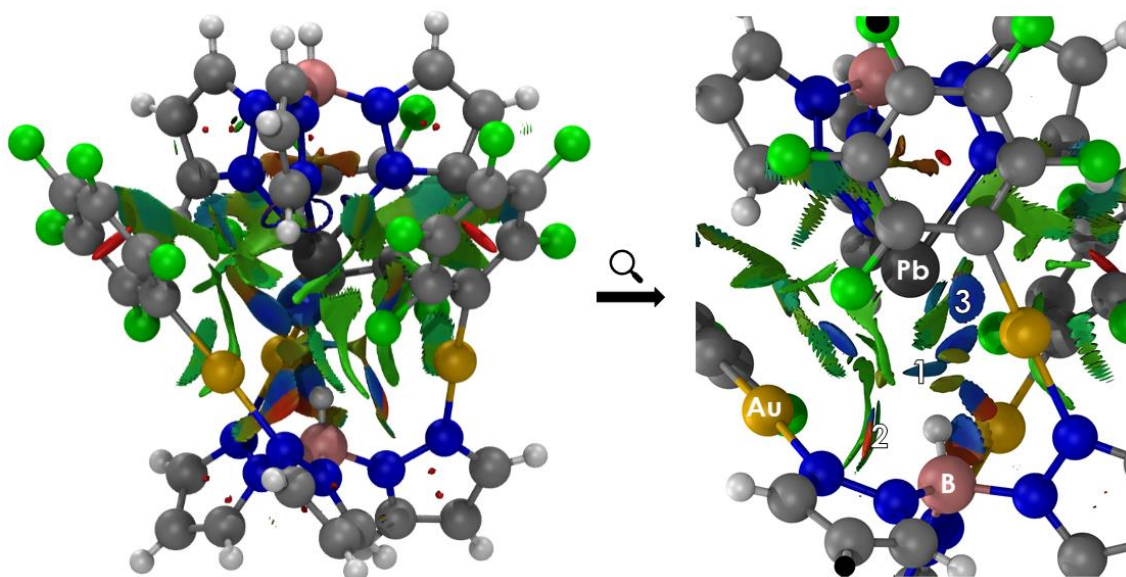


Figura 3.2.23. Isosuperficie de gradiente NCI (isovalor = 0.4) para el sistema modelo 25a (izquierda) y ampliación en la que se observan las regiones correspondientes a las interacciones B-H...Pb (marcada con 1), B-H...Au (marcada con 2) y Au...Pb (marcada con 3) (derecha).

Como en los casos anteriores, se ha calculado también el potencial electrostático del modelo 25a. Así, la figura 3.2.24 muestra una acumulación de densidad electrónica negativa en los grupos perhalofenilo, representada de color rojo, mientras que los anillos pirazol, al ceder su densidad al centro metálico, poseen densidad electrónica positiva, marcada por el color azul. Por lo tanto, los anillos perhalofenilo interactúan con los anillos pirazolato mediante interacciones de tipo π -stacking, pero a su vez con una componente electrostática muy fuerte, haciendo el efecto de "pinza", hecho que hace que la "cesta" se cierre para alojar en su interior al fragmento de plomo, además de que los grupos perhalofenilo actúen como una especie de pinza atrapando a la molécula en su interior.

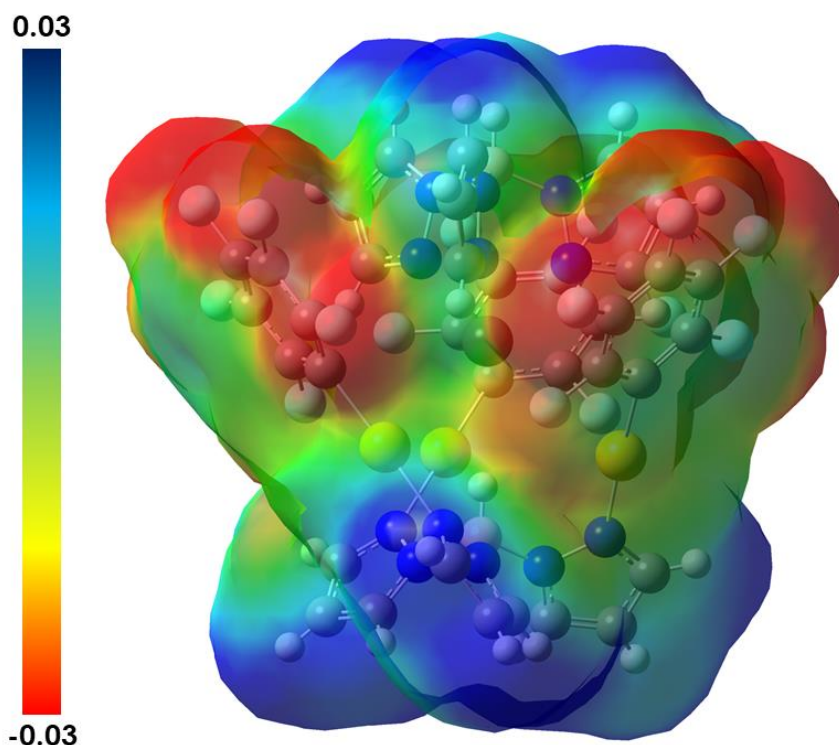


Figura 3.2.24. Densidad electrónica de la densidad SCF total (isovalor = 0.0004) mapeada con el potencial electrostático (ESP) para el modelo 25a.

En cuanto a los análisis de la densidad electrónica del último derivado 26, se han representado los mismos gráficos que en el caso del compuesto 25 para poder compararlos entre sí, por lo que se ha representado en primer lugar la función ELF en dos dimensiones para el modelo 26a para la misma secuencia B-H...Pb, mostrando que el par solitario del plomo está localizado nuevamente hacia el enlace B-H, mientras que entre los centros metálicos de oro y plomo la localización aparece extendida, apuntando a una posible interacción de tipo débil entre los átomos de oro y plomo, mostrándose esta densidad con un color azul claro (ver figura 3.2.25). Si comparamos esta región para ambos modelos, se puede ver cómo para el caso del modelo 25a la densidad del centro de oro se aproxima más al átomo de plomo, pudiendo indicar que la interacción Au(I)...Pb(II) que presenta el compuesto 25 es algo más fuerte que la que se encuentra en el compuesto 26, hecho que se confirma al comparar las distancias Au-Pb en ambas estructuras cristalinas, como se ha comentado anteriormente.

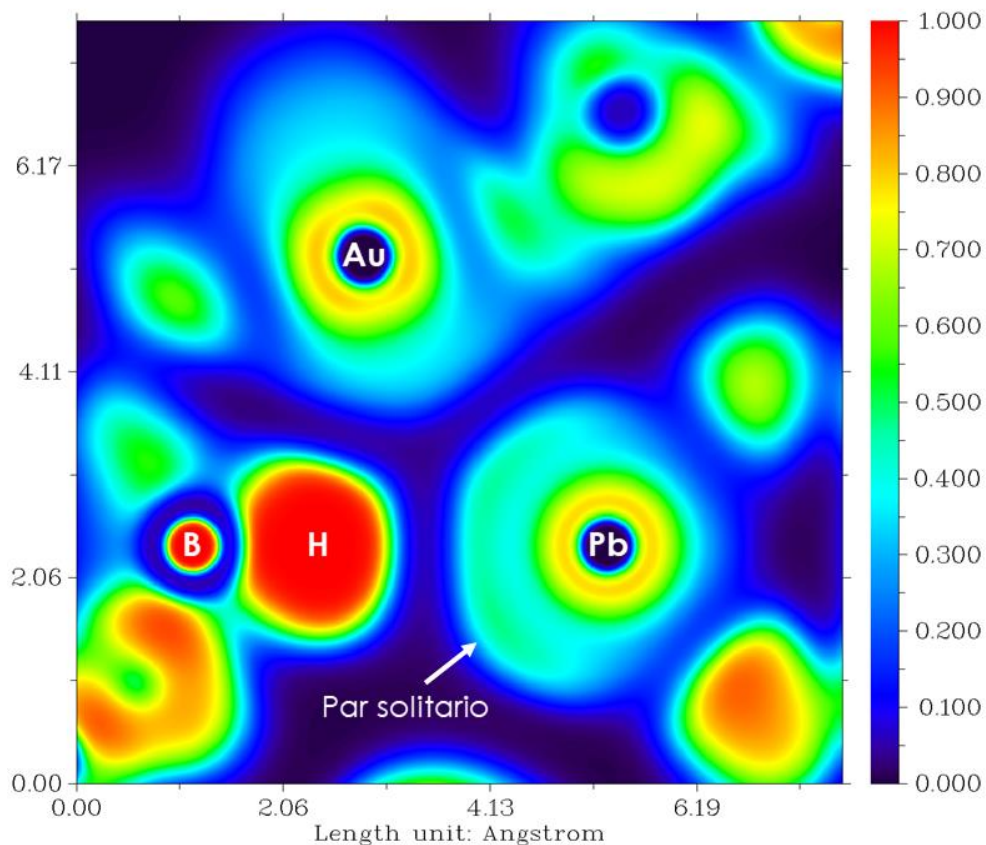


Figura 3.2.25. Gráfica 2D-ELF para el sistema modelo 26a en la que se muestra el centro de plomo(II), un centro de oro(I) y el enlace B-H del fragmento aniónico.

Nuevamente, al igual que para el modelo 25a, se ha representado el gráfico de la función ELF en tres dimensiones para unos valores de probabilidad de 0.4 y 0.5. Como en el caso anterior, es a partir del valor 0.4 cuando aparece la probabilidad de encontrar al par electrónico del centro de plomo(II), apuntando hacia el enlace B-H, ya que es la región del espacio en la que el par electrónico puede establecer una interacción muy fuerte con un átomo de hidrógeno, que está polarizado (ver figura 3.2.26).

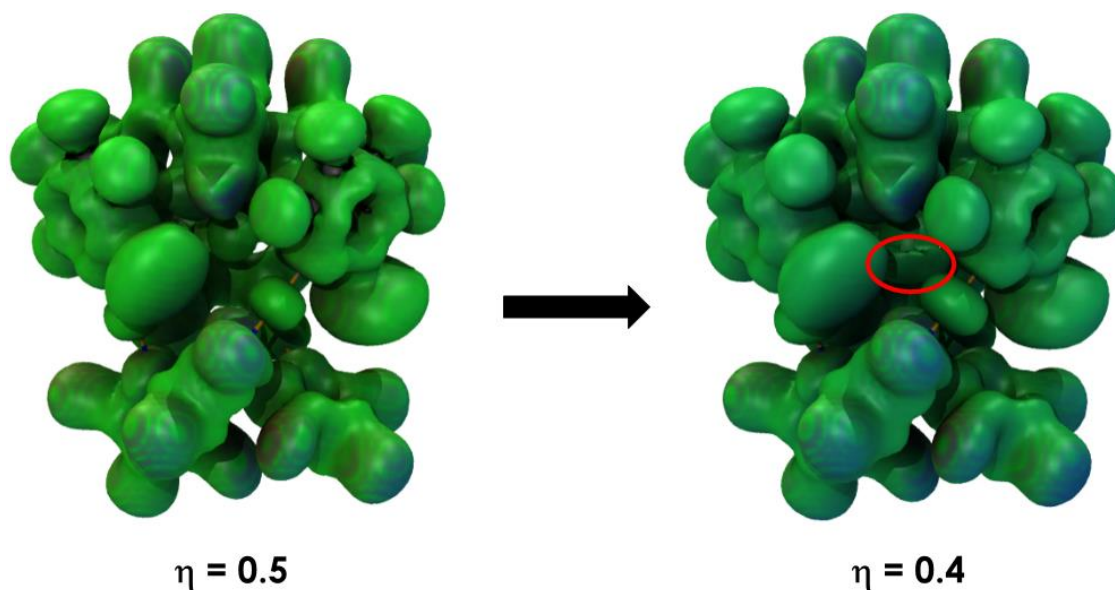


Figura 3.2.26. Gráfica 3D-ELF para el sistema modelo 26a ($\eta = 0.4$), en la que la probabilidad de encontrar al par electrónico solitario del centro de plomo(II) se encuentra rodeada en rojo.

Por último, se ha llevado a cabo la caracterización de las interacciones no covalentes (NCI) en el espacio real mediante cálculos DFT para el compuesto 26.

Así, como se observa en la figura 3.2.27, podemos apreciar regiones de color verde entre el fragmento trinuclear anfitrión de oro(I) y el catión huésped de plomo(II), indicando de esta forma la presencia de interacciones débiles no covalentes, localizadas principalmente entre los grupos perhalofenilo y los anillos pirazol del ligando, además de entre los átomos de bromo y el centro metálico de plomo(II). Esta isosuperficie también revela la presencia de zonas de color azul, que se corresponden con interacciones no covalentes fuertes, como las interacciones que hay entre el átomo de hidrógeno del enlace B-H y los centros metálicos de oro(I) y plomo(II), además de las interacciones metalofílicas Au(I)···Pb(II). Si se comparan estas regiones azules, se puede observar que hay diferencias en la tonalidad, debido a la fortaleza de estas interacciones. Así, las interacciones Au···Br, B-H···Au y B-H···Pb son más fuertes que las interacciones metalofílicas Au···Pb, ya que estas últimas presentan un color azul más claro que las anteriores.

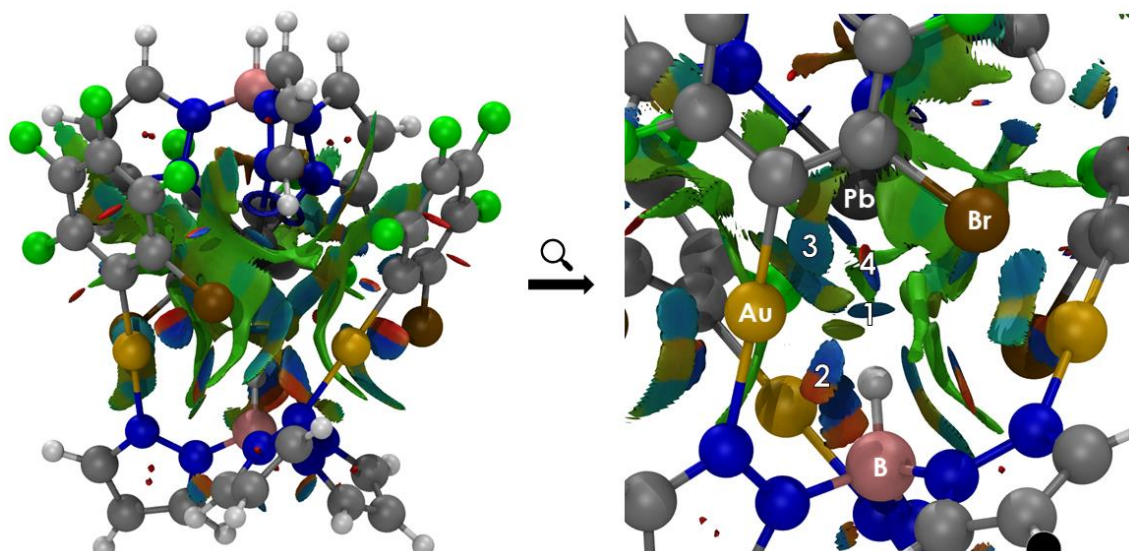


Figura 3.2.27. Isosuperficie de gradiente NCI (isovalor = 0.4) para el sistema modelo 26a (izquierda) y ampliación en la que se observan las regiones correspondientes a las interacciones B-H...Pb (marcada con 1), B-H...Au (marcada con 2), Au...Pb (marcada con 3) y Au...Br (marcada con 4) (derecha).

Si se comparan las isosuperficies de gradiente NCI para los cuatro modelos 23a (ver figura 3.2.17), 24a (ver figura 3.2.19), 25a (ver figura 3.2.23) y 26a (ver figura 3.2.27), se pueden observar algunas diferencias reseñables:

- En primer lugar, los modelos homometálicos de oro(I) 23a y 24a presentan una interacción aurofílica atractiva que desaparece en los modelos heterometálicos 25a y 26a, debido a la encapsulación del catión de plomo, lo que hace que el fragmento aniónico se reorganice, alargando las distancias entre los centros de oro.

- Además, en el modelo 23a también se observa una interacción débil entre un átomo de bromo y el hidrógeno del enlace B-H, que en el modelo 26a no aparece.

Por lo tanto, al exponer al fragmento anfitrión de oro al huésped de plomo, la "cesta" molecular se reorganiza para poder alojar a éste, y se produce un balance de interacciones al romperse algunas que estaban presentes en el anfitrión aislado y formarse nuevas interacciones en el compuesto de inclusión heterometálico.

Por último, el potencial electrostático del modelo 26a representado en la figura 3.2.28 arroja los mismos datos que en modelo 25a, observándose una acumulación de densidad electrónica negativa (rojo) sobre los grupos perhalofenilo coordinados a los centros de oro(I) y una acumulación de densidad electrónica positiva (azul) sobre el ligando tris(pirazolil)borato, que da lugar a un efecto de atracción y repulsión entre ambos fragmentos, hecho que confirmaría la encapsulación de la molécula de plomo en el interior de la molécula de oro. Nuevamente, los anillos pentafluorofenilo unidos a los centros de oro(I) interaccionan con los anillos pirazolato coordinados al centro de plomo(II) mediante interacciones de tipo π -stacking, pero a su vez con una componente electrostática fuerte, hecho que hace que la “cesta” se cierre para alojar en su interior al fragmento de plomo, además de que los grupos perhalofenilo actúen como una especie de pinza atrapando al huésped en su interior.

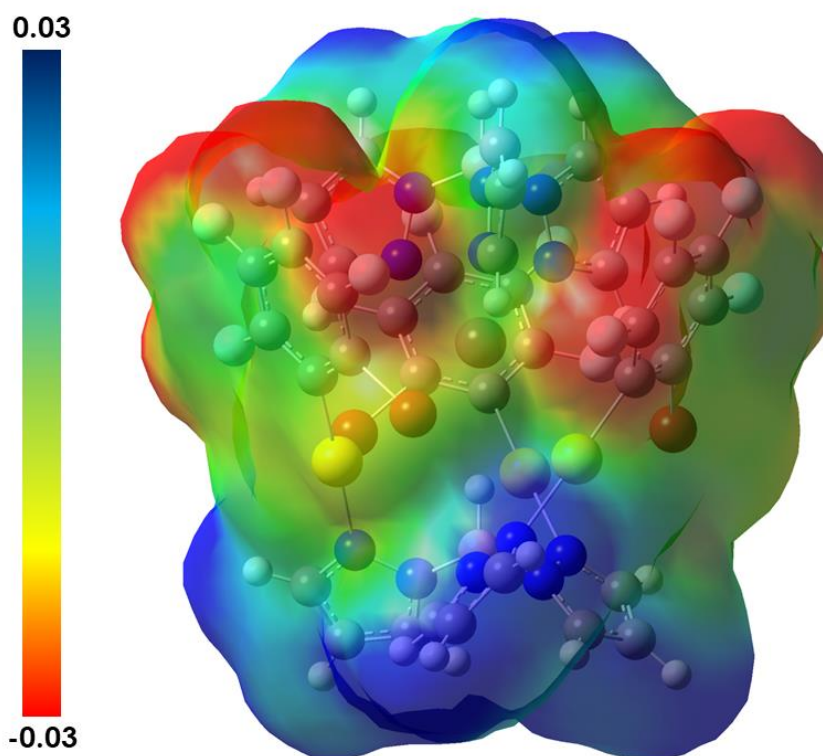


Figura 3.2.28. Densidad electrónica de la densidad SCF total (isovalor = 0.0004) mapeada con el potencial electrostático (ESP) para el modelo 26a.

3.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2504–2505.
- [2] J. Qiao, K. Shi, Q. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 1765–1767.
- [3] W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 3479–3483.
- [4] P. Mal, B. Breiner, R. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science*, 2009, 324, 1697–1699.
- [5] E. S. Barrett, T. J. Dale, J. Rebek Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2344–2350.
- [6] A. Codina, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, M. A. Rodríguez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 23, 6781–6786.
- [7] W. Geng, J. L. Sessler, D. Guo, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, 2303–2315.
- [8] F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1488–1508.
- [9] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 3418–3438.
- [10] P. Jin, S. J. Dalgarno, C. Barnes, S. J. Teat, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 17262–17263.
- [11] Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 2848–2849.
- [12] K. Okumura, M. Nakanishi, Y. Kikuchi, T. Kouno, *Chem. Lett.*, 2016, 45, 427–429.
- [13] N. Petranovic, M. Susic, *Thermochim. Acta*, 1979, 31, 211–219.
- [14] Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M. Titirici, Y. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 4655–4687.
- [15] R. Kumar, A. Sharma, H. Singh, P. Suating, H. S. Kim, K. Sunwoo, I. Shim, B. C. Gibb, J. S. Kim, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 9657–9721.

- [16] X. Yao, J. Mu, L. Zeng, J. Lin, Z. Nie, X. Jiang, P. Huang, *Mater. Horiz.*, 2019, 6, 846–870.
- [17] F. Seidi, A. A. Shamsabadi, M. Amini, M. Shabani, D. Crespy, *Polym. Chem.*, 2019, 10, 3674–3711.
- [18] G. Crini, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 10940–10975.
- [19] G. Aullón, A. Laguna, O. A. Filippov, M. Oliva-Enrich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2019, 18–22.
- [20] D. Blasco, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, 2019, 48, 7519–7526.
- [21] D. Blasco, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 3805–3817.
- [22] R. D. Hancock, S. M. Shaikjee, S. M. Dobson, J. C. A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 154, 229–238.
- [23] E. J. Fernández, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, *Organometallics*, 2008, 27, 2971–2979.
- [24] H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3687–3694.
- [25] <https://www.webelements.com/>.
- [26] B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, 3, 534–536.
- [27] S. Wang, G. Garzón, C. King, J. Wang, J. P. Facker Jr., *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 4623–4629.
- [28] R. Echeverría, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 10523–10534.
- [29] D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, A. L. Rheingold, S. Kassel, T. Concolino, B. Rhagitan, *Polyhedron*, 2002, 21, 1795–1807.
- [30] A. Díez, E. Lalinde, M. T. Moreno, S. Ruiz, *Organometallics*, 2016, 35, 1735–1746.
- [31] A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 456–457.

- [32] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, A. Laguna, F. Mendizabal, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, 129, 593–602.
- [33] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Comp. Theor. Chem.*, 2014, 1030, 53–58.
- [34] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

PARTE EXPERIMENTAL



1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

1.1. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de todos los productos descritos en la presente memoria se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

La presencia de flúor y azufre en las muestras resulta problemática para la realización de estos análisis, lo que justificaría algunas ligeras desviaciones entre los valores calculados y los experimentales.^[1]

1.2. Espectros de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FT-IR con Beamsplitter de Csl o con un Perkin Elmer FT-IR Spectrum two con un accesorio ATR, que cubren los rangos 4000-200 cm^{-1} o 4000-500 cm^{-1} , respectivamente.

La técnica empleada para la realización de los espectros en el Nicolet Nexus ha sido la suspensión de muestra sólida en Nujol (aceite mineral químicamente inerte cuyo espectro de absorción en infrarrojo muestra señales a 3000-2850, 1470, 1380 y 1302 cm^{-1}) en un soporte de polietileno que presenta señales a 729 y 719 cm^{-1} .

1.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F se han llevado a cabo en espectrómetros Bruker ARX 300 o ARX 400, utilizando CDCl_3 o $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-D_6$ como disolventes, y con las referencias externas SiMe_4 para ^1H y CCl_3F para ^{19}F . Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

1.4. Espectros de masas

Los espectros de masas han sido realizados en un espectrómetro de masas Bruker Microflex MALDI-TOF (MALDI: *Matrix-Assisted Laser*

Desorption/Ionization, TOF: Time of Flight), empleando para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm. Se ha utilizado la matriz DCTB.

1.5. Difracción de Rayos X de monocristal

Las tomas de datos de monocristales de los compuestos presentados en esta memoria han sido realizadas en un equipo de difracción Nonius Kappa CCD o en un difractómetro CCD Bruker APEX-II, ambos equipados con un accesorio de baja temperatura de Oxford Instruments.

Las tomas de datos han sido llevadas a cabo por la Dra. M^a Elena Olmos, el Dr. Nicola Casati, la Dra. María Rodríguez Castillo y por mí misma. La resolución de las estructuras se ha llevado a cabo con el programa SHELX97^[2] integrado en el paquete WinGX^[3] y en Olex2^[4]; para su representación se han empleado los programas Mercury y Olex2.

Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K α) con una longitud de onda de 0.71073 Å.

En el apartado 4 de la parte experimental aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos de cada compuesto. Las tablas completas de distancias y ángulos de enlace se recogen en el Apéndice III.

A continuación, se detallan las ecuaciones para el cálculo de los parámetros que dan idea de la bondad de los modelos:

$$R_{int} = \sum |F^2 - \bar{F}^2| / \sum [F_0^2]$$

$$R(F) = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$$

$$wR(F^2) = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}} ; w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP$$

Donde $P = \frac{[F_0^2 + 2F_c^2]}{3}$ y a y b son constantes ajustadas por el programa.

$$\text{Goof} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{n - p} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Donde n es el número de datos y p el número de parámetros.

1.6. Difracción de Rayos X de monocristal a alta presión

Los estudios de difracción de Rayos X de monocristal a temperatura ambiente y a alta presión han sido llevados a cabo en el instituto Paul Scherrer en Suiza durante mi estancia de tres meses bajo la supervisión del Dr. Nicola Casati.

Las medidas de difracción de rayos X a alta presión han sido realizadas en la línea de luz (*beamline*) de ciencia de materiales con Swiss Light Source ($\lambda = 0.49471 \text{ \AA}$).

Los experimentos a alta presión se llevaron a cabo en una celda de yunque de diamante (DAC) Merrill-Basset^[5] [ángulo de apertura: 38° (2θ), cavidad: $600 \mu\text{m}$, junta: lámina de wolframio de $100 \times 100 \times 0.02 \text{ mm}$, diámetro del agujero en la lámina de W: $200 \mu\text{m}$].

Como medio de transmisión de la presión (PTM) se utilizó aceite Daphne, en la que los monocristales son insolubles.

La presión aplicada en la celda se midió mediante espectroscopía de fluorescencia. Para ello se utilizó un espectrómetro de luminiscencia de rubí a presión (PRL) que contiene un láser de clase 3B con el que se excita el rubí.

El procesado de los datos se ha llevado a cabo con el programa CrysAlisPRO^[6]. La resolución de las estructuras se ha realizado utilizando el método de mínimos cuadrados SHELXL del SHELX97 implementado en el programa Olex2.

En el apartado 5 de la parte experimental aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos a las diferentes presiones. Las tablas completas de distancias y ángulos de enlace de cada una de las estructuras se recogen en el Apéndice IV.

1.7. Espectros de UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución han sido realizados con un espectrofotómetro de haz simple Hewlett Packard 8453 con detector de fila de fotodiodos. Para llevar a cabo las medidas se ha empleado como disolvente DMSO.

Los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido se han obtenido con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 equipado con un accesorio para muestras sólidas Harrick Praying Mantis. Las muestras sólidas se diluyeron con KBr o sílice y los espectros fueron recalculados utilizando la función de Kubelka-Munk.

1.8. Espectros de luminiscencia

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau3 y con un espectrofluorímetro Edimburgo FLS 1000. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras sólidas. El ajuste de datos se realizó empleando el software Jobin-Yvon y el programa Origin 8.0.

En las medidas de tiempos de vida con la técnica *Single Photon Counting*, se emplearon Datastation FloroHub-B, nanoLEDs de distintas longitudes de onda y el software DAS6 en algunos compuestos, y en otros se midió en un espectrómetro de fluorescencia Edimburgo FLS 1000 equipado con un láser de luz blanca supercontinuo SuperK Extreme NKT Photonics

Los rendimientos cuánticos de emisión en estado sólido han sido registrados utilizando el Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C11347-11 o usando una esfera integradora N-MO1 en un espectrofluorímetro Edimburgo FLS 1000.

1.9. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se realizaron empleando un equipo Jenway 4510 digital con disoluciones en metanol, dimetilsulfóxido y acetona de concentración aproximada 5×10^{-4} M.

	Conductividad molar		
	1:1	1:2	1:3
DMSO	59-90	110-195	200-240
Metanol	80-122	160-220	290-350
Acetona	100-140	160-200	270-330

2. SÍNTESIS DE REACTIVOS

Los productos de partida empleados en este trabajo han sido adquiridos en Sigma-Aldrich o Alfa-Aesar, y han sido empleados tal y como se recibieron.

La preparación de los compuestos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se detallan al final de la parte experimental.

- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)]_n$.^[7]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{OEt}_2)]_n$.^[8]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{OEt}_2)]_n$.^[8]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$.^[9]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_4]_n$.^[9]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$.^[10]
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$.^[11]
- $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$.^[12]
- $[\text{Pb}\{\text{HBpz}_3\}\text{Cl}]$.^[13]

3. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS

3.1. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(\text{neocuproína})\}]_2$ (1)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$ (0.142 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado naranja claro que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 83 %.

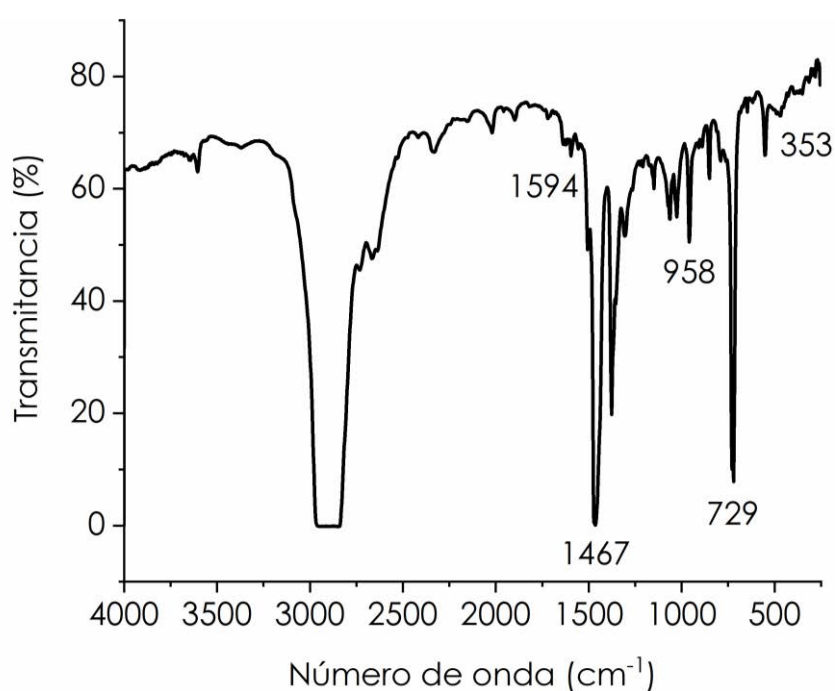
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{38}H_{12}Au_2F_{20}N_2Pb$ (PM = 1280.67 g/mol): C 35.64, H 0.94, N 2.19. Obtenidos: C 35.83, H 1.08, N 2.57.

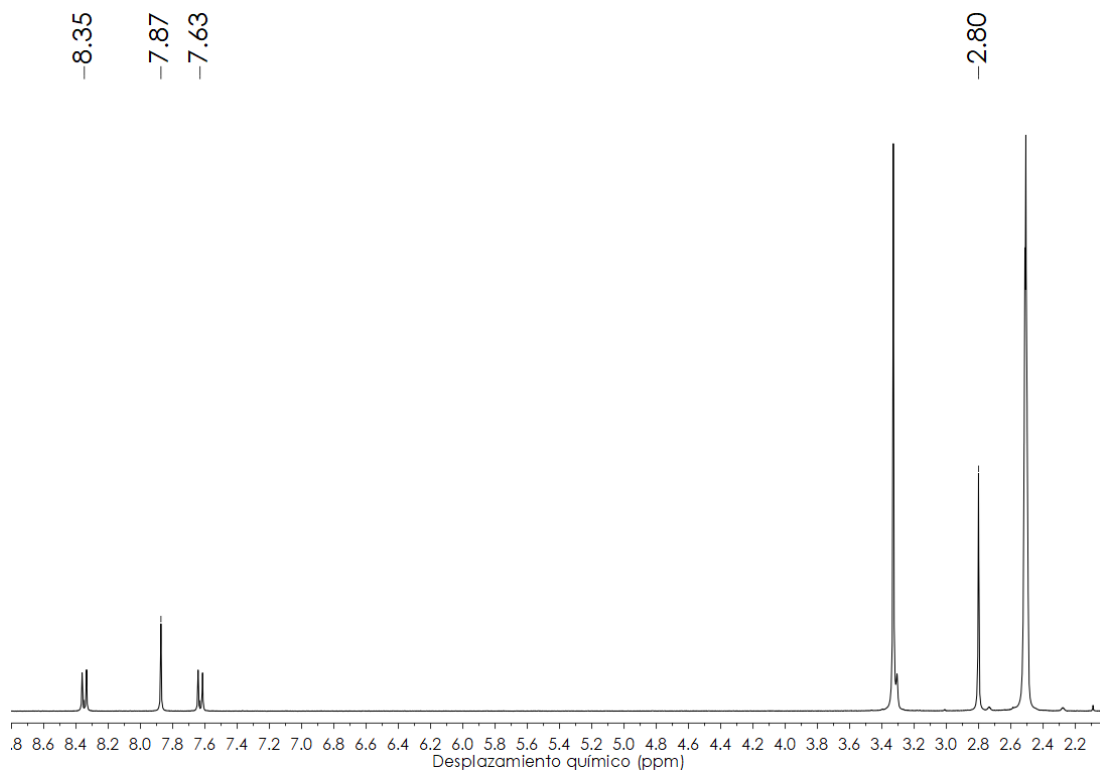
Λ_M (DMSO): $114 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 947 [Au(C_6F_5)_2Pb(\text{neocuproína})]^+$ y $m/z = 416 [Pb(\text{neocuproína})]^{+2}$.

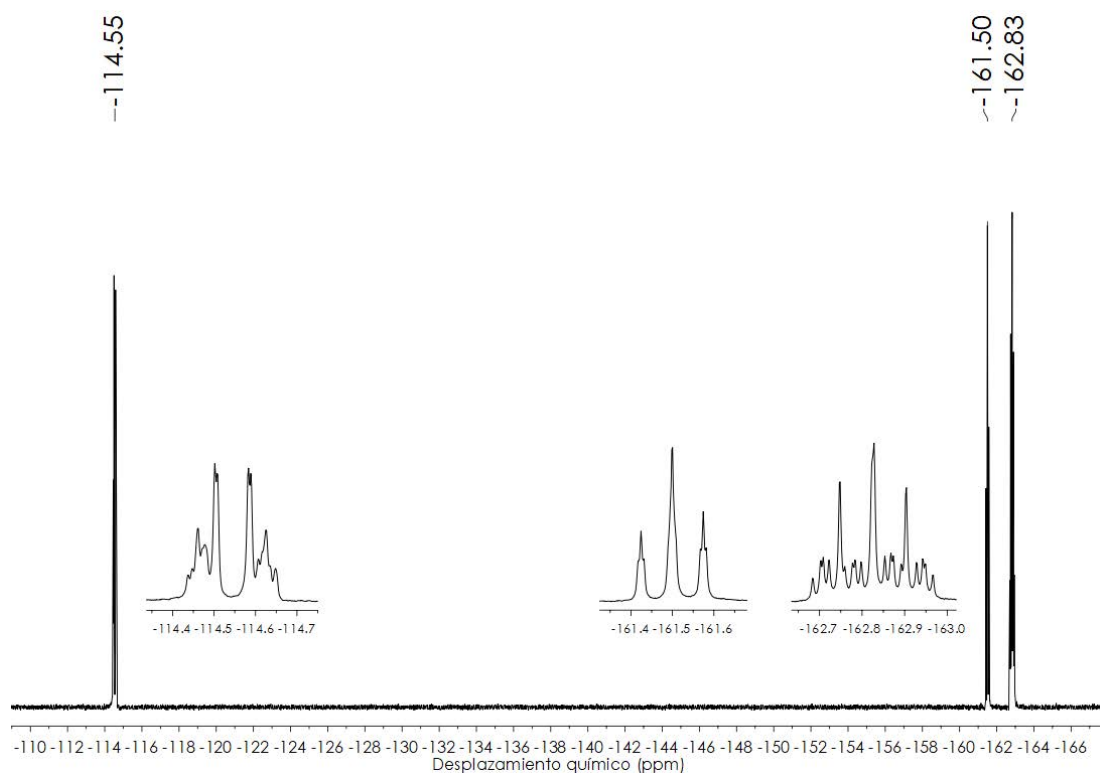
FT-IR (ATR): 1594, 1467, 958, 729 y 353 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.35 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.3$ Hz), 7.87 (s, 2H, H_2), 7.63 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.3$ Hz), 2.80 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.5 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.6$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

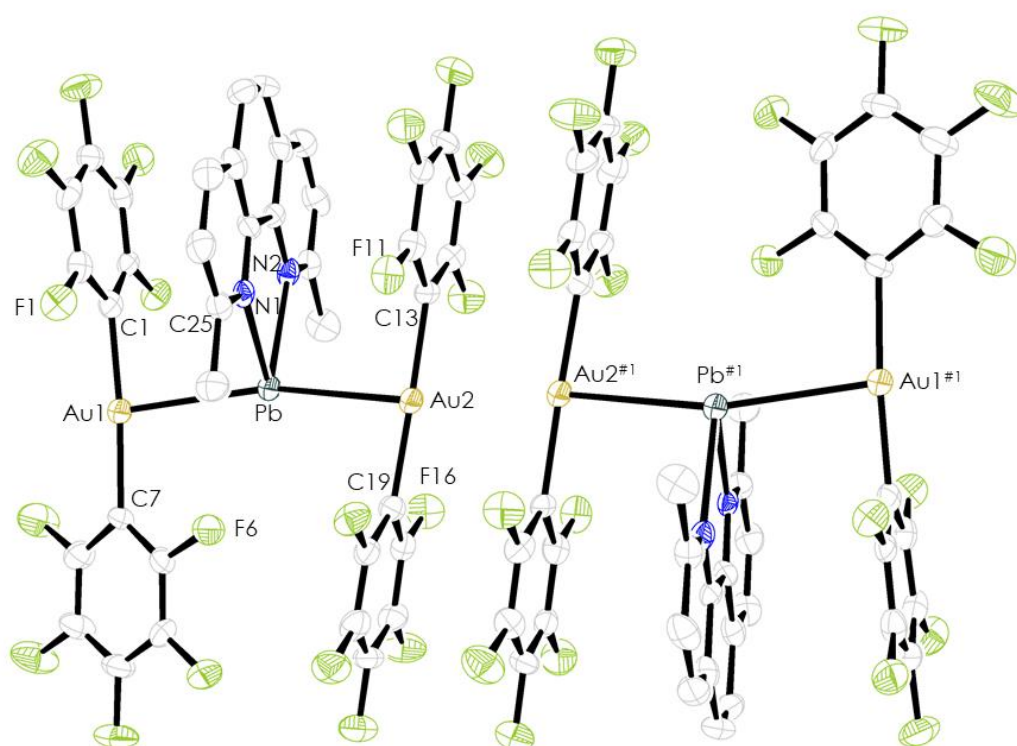


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(neocuproina)\}]_2$ (1).

Compuesto	1
Fórmula química	$C_{38}H_{12}PbAu_2F_{20}N_2$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.150x0.100x0.075
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	9.5277(3)
b / Å	13.3709(7)
c / Å	17.0005(8)
α / °	66.684(2)
β / °	79.998(3)
γ / °	77.979(3)
V / Å ³	1935.22(15)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.584
F(000)	1376
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.036
Reflexiones totales	27354
Reflexiones únicas	8741
Completado a θ_{max}	98.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0682
R [F>2 σ (F)]	0.0443
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1073
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	8741
Nº parámetros	588
Nº restricciones	1
GooF	1.009
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.94

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.9123(5)	Pb-N(2)	2.433(7)
Au(2)-Pb	2.9475(4)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.1(3)
Au(2)-Au(2) ^{#1}	3.3385(6)	N(1)-Pb-N(2)	68.4(2)
Au(1)-C(1)	2.046(8)	Au(1)-Pb-Au(2)	158.128(16)
Pb-N(1)	2.451(7)	Pb-Au(2)-Au(2) ^{#1}	164.938(18)

Estructura molecular del compuesto 1.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.2. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]$ (2)

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (0.156 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade PbCl_2 (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 70 %.

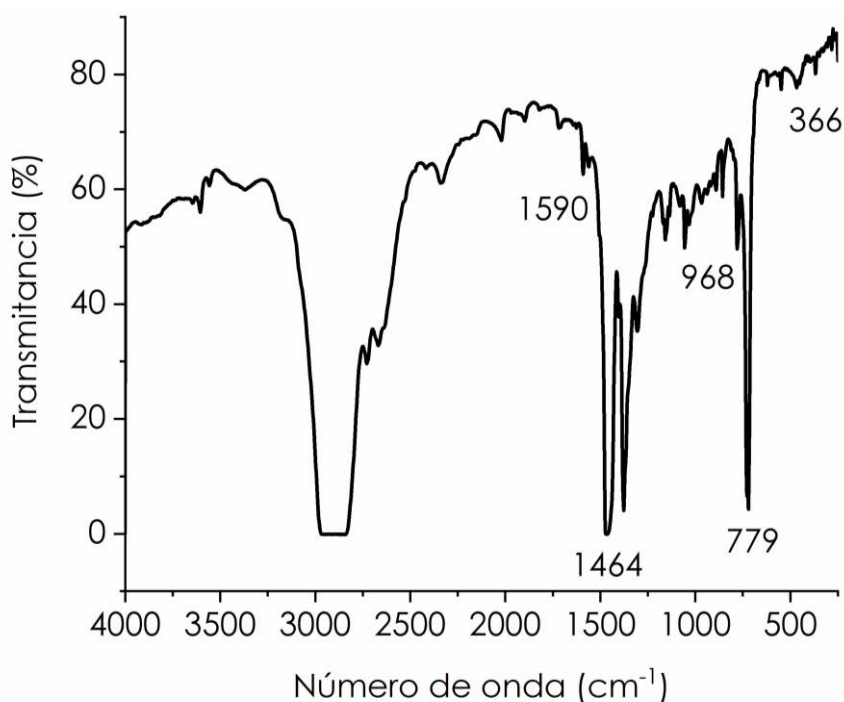
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{38}\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{Cl}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{Pb}$ (PM = 1609.27 g/mol): C 28.36, H 0.75, N 1.74. Obtenidos: C 28.61, H 0.98, N 1.57.

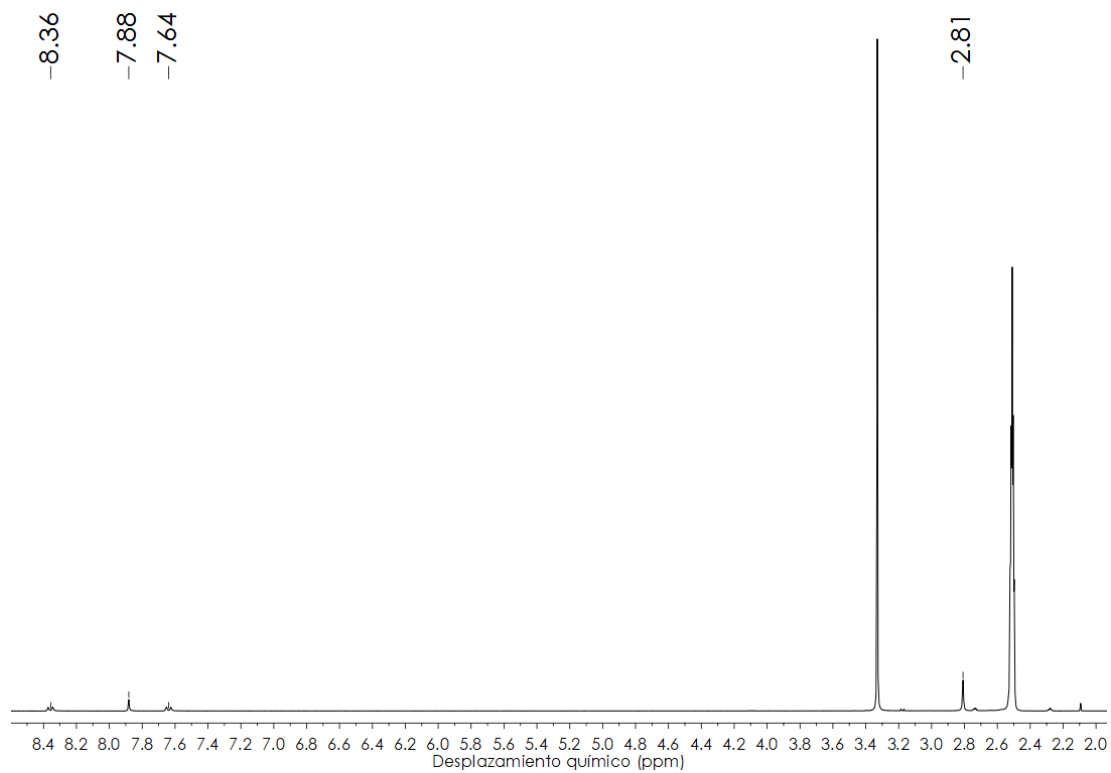
Λ_M (DMSO): $132 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 596$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1012$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\text{Pb}(\text{neocuproína})]^+$ y $m/z = 416$ $[\text{Pb}(\text{neocuproína})]^{+2}$ 416.

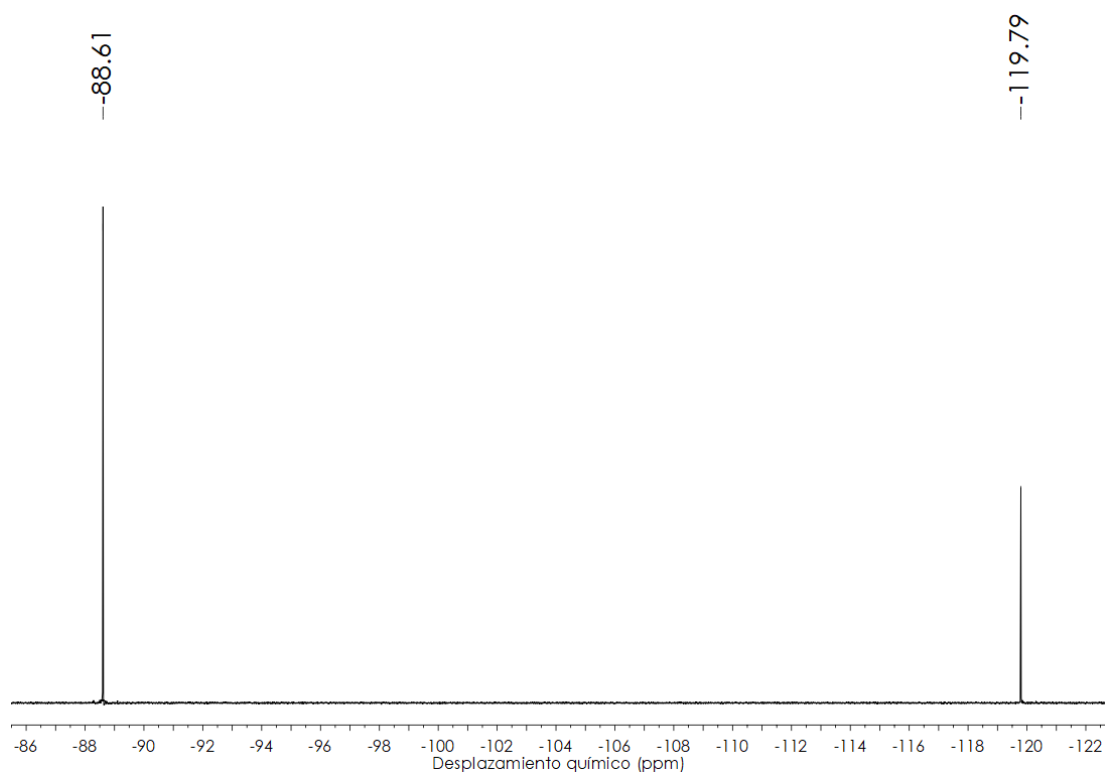
FT-IR (ATR): 1590, 1464, 968, 779 y 366 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.36 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$ Hz), 7.88 (s, 2H, H_2), 7.64 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.1$ Hz), 2.81 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -88.6 (s, 4F, F_o), -119.8 ppm (m, 2F, F_m).



3.3. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]$ (3)

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (0.176 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade PbCl_2 (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado naranja que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 75 %.

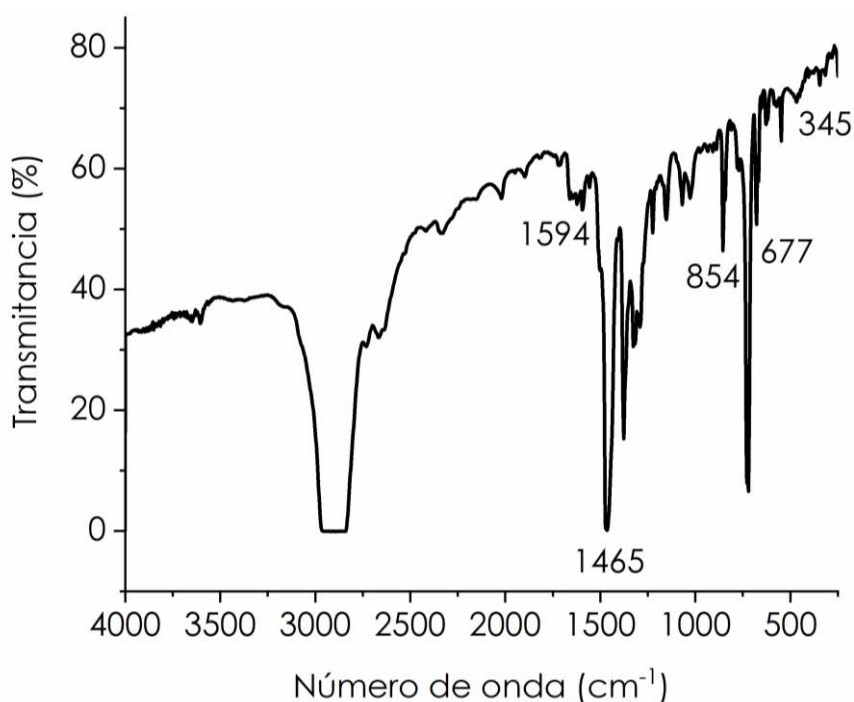
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{38}\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{Cl}_{20}\text{N}_2\text{Pb}$ (PM = 1806.73 g/mol): C 25.26, H 0.67, N 1.55. Obtenidos: C 26.01, H 1.08, N 1.57.

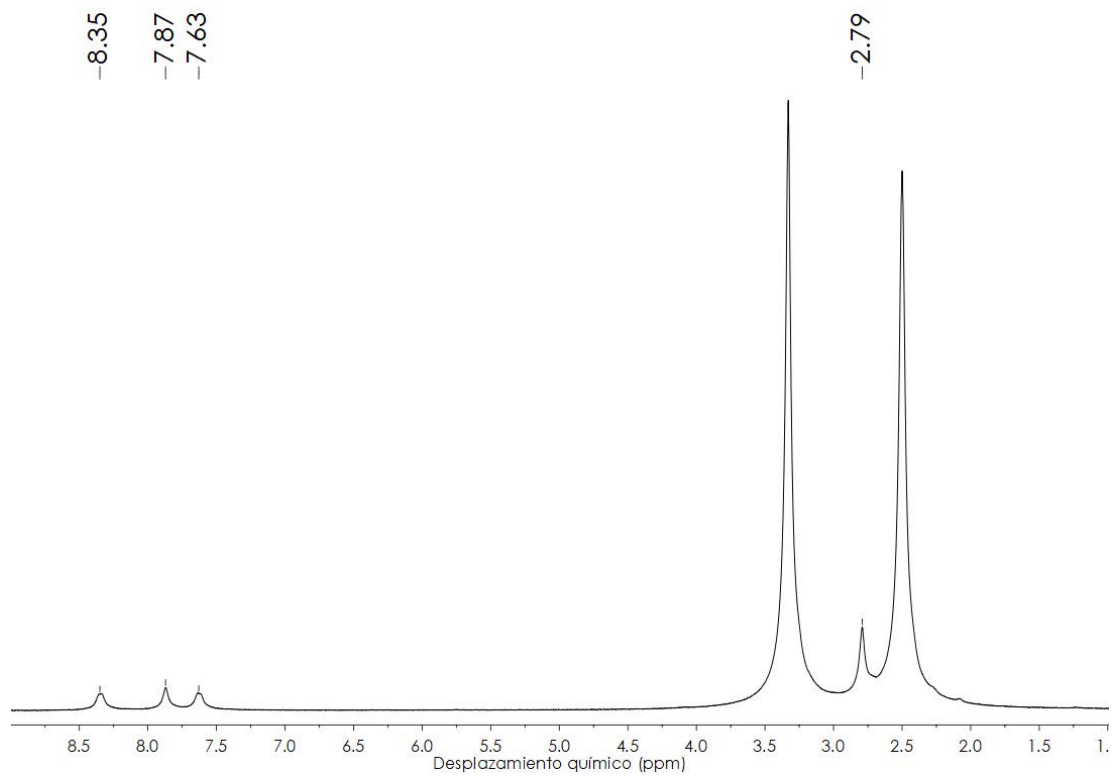
Λ_M (DMSO): $115 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1111$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Pb}(\text{neocuproína})]^+$ y $m/z = 416$ $[\text{Pb}(\text{neocuproína})]^{+2}$.

FT-IR (ATR): 1594, 1465, 854, 677 y 345 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ 8.35 (s, 2H, H_3), 7.87 (s, 2H, H_2), 7.63 (s, 2H, H_1), 2.79 ppm (s, 6H, CH_3).



3.4. Síntesis de $[\{Au(p-C_6BrF_4)_2\}_2\{Pb(neocuproína)\}]_2$ (4)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6BrF_4)_4]_n$ (0.152 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado amarillo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 69 %.

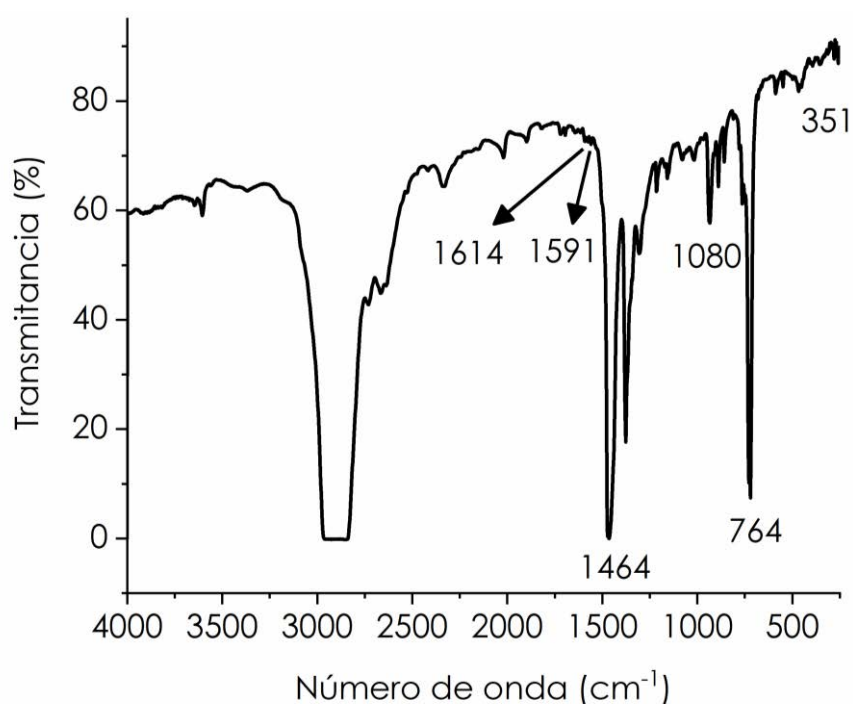
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{38}H_{12}Au_2Br_4F_{16}N_2Pb$ (PM = 1721.26 g/mol): C 26.52, H 0.70, N 1.63. Obtenidos: C 26.23, H 0.91, N 1.51.

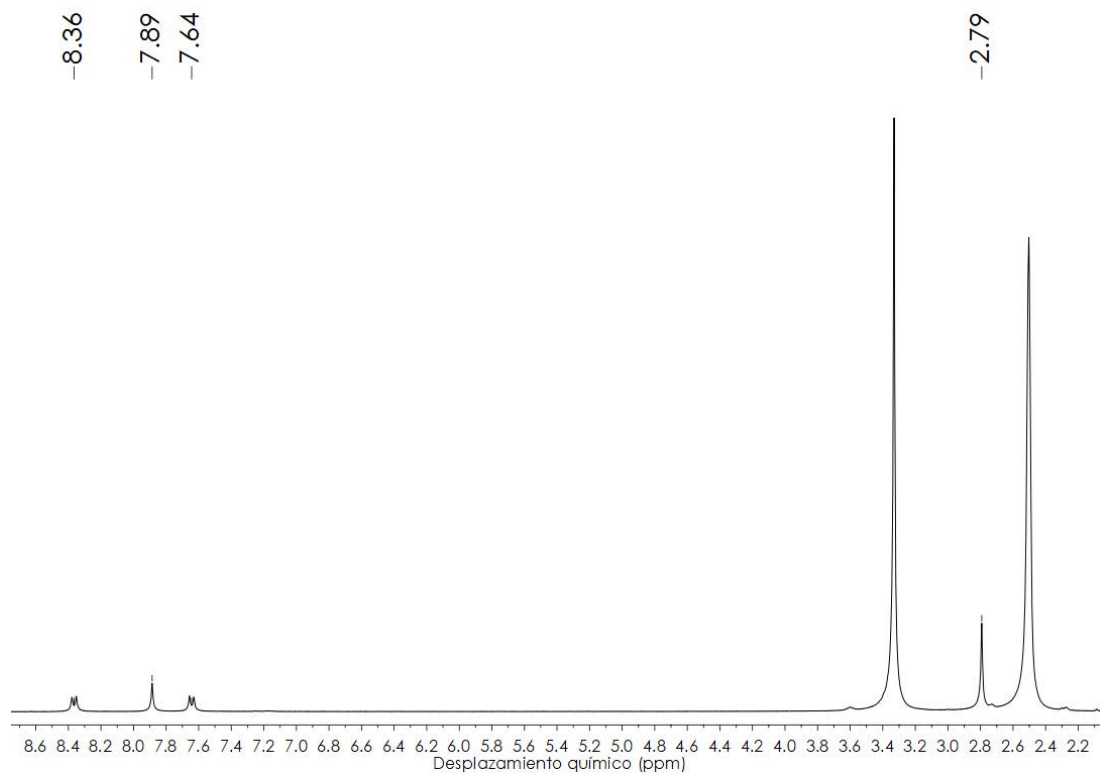
Λ_M (metanol): $121 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 653 [Au(p-C_6BrF_4)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1069 [Au(p-C_6BrF_4)_2Pb(neocuproína)]^+$ y $m/z = 416 [Pb(neocuproína)]^{+2}$.

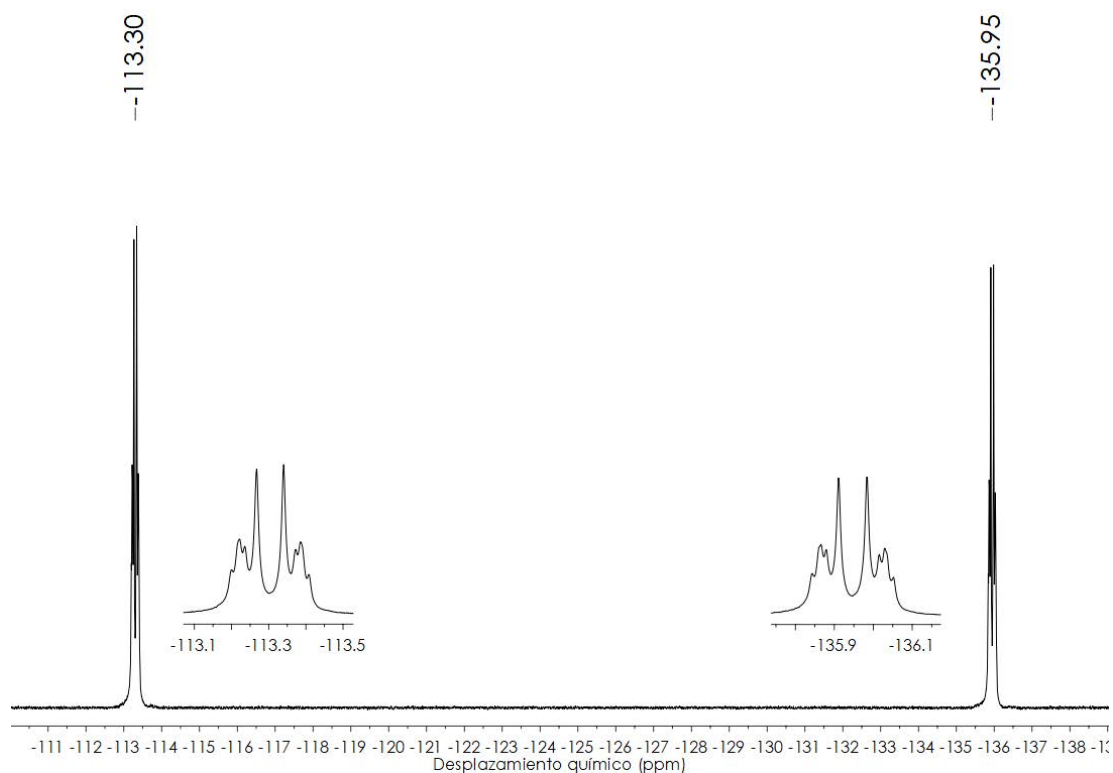
FT-IR (ATR): 1614, 1591, 1464, 1080, 764 y $351 cm^{-1}$.



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.36 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.2$ Hz), 7.89 (s, 2H, H_b), 7.64 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.2$ Hz), 2.79 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.3 (m, 4F, F_o), -136.0 ppm (m, 4F, F_m).



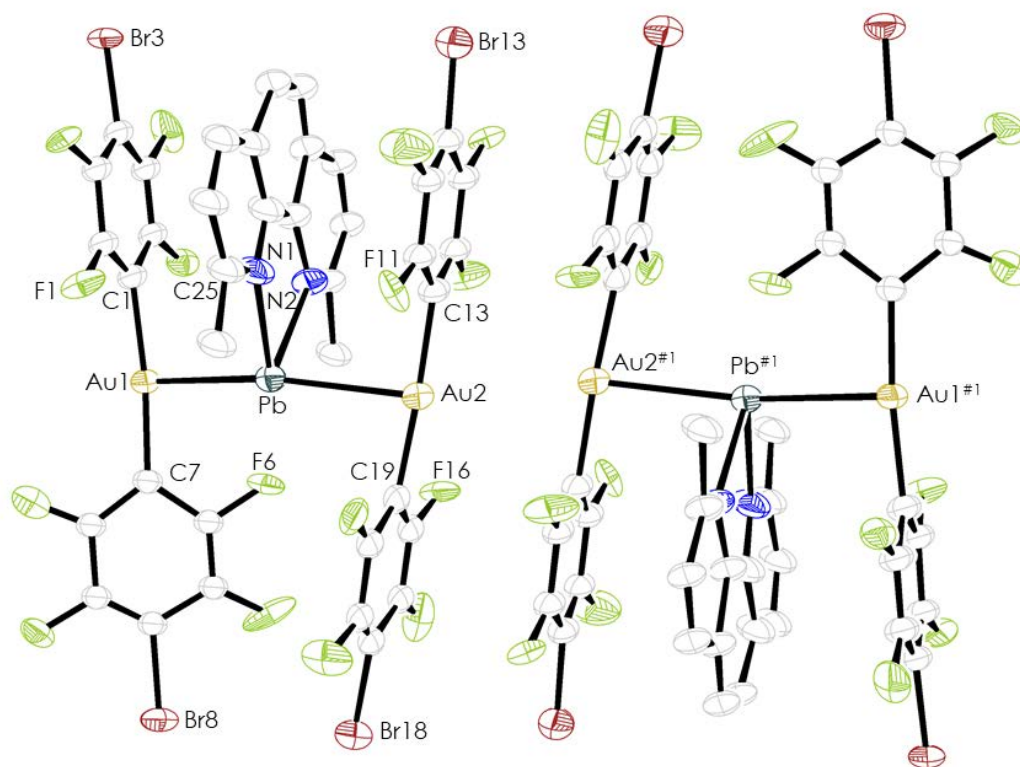
Datos estructurales del complejo $[\{Au(p-C_6BrF_4)_2\}_2\{Pb(\text{neocuproína})\}]_2$ (4).

Compuesto	4
Fórmula química	$C_{38}H_{12}PbAu_2Br_4F_{16}N_2$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.127x0.086x0.025
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
a / Å	9.6322(17)
b / Å	14.530(3)
c / Å	17.443(3)
α / °	66.108(5)
β / °	78.686(6)
γ / °	76.877(6)
V / Å ³	2158.8(7)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.648
F(000)	1556
T / °C	-135
$2\theta_{\max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	14.471
Reflexiones totales	43157
Reflexiones únicas	9664
Completado a θ_{\max}	99.2
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0955
R [F>2 σ (F)]	0.2170
wR [F ² , todas las reflex.]	0.5974
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	9664
Nº parámetros	355
Nº restricciones	17
GooF	2.831
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	17.92

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados

Pb-Au(1)	2.917(2)	Pb-N(2)	2.43(4)
Pb-Au(2)	2.947(3)	C(1)-Au(1)-C(7)	174.3(17)
Au(2)-Au(2) ^{#1}	3.375(4)	N(1)-Pb-N(2)	70.2(14)
Au(1)-C(1)	2.08(5)	Au(1)-Pb-Au(2)	162.80(10)
Pb-N(1)	2.42(2)	Pb-Au(2)-Au(2) ^{#1}	162.59(10)

Estructura molecular del compuesto 4.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.5. Síntesis de $[\{Au(o-C_6BrF_4)_2\}_2\{Pb(neocuproína)\}]$ (5)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(o-C_6BrF_4)_4]_n$ (0.152 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 78 %.

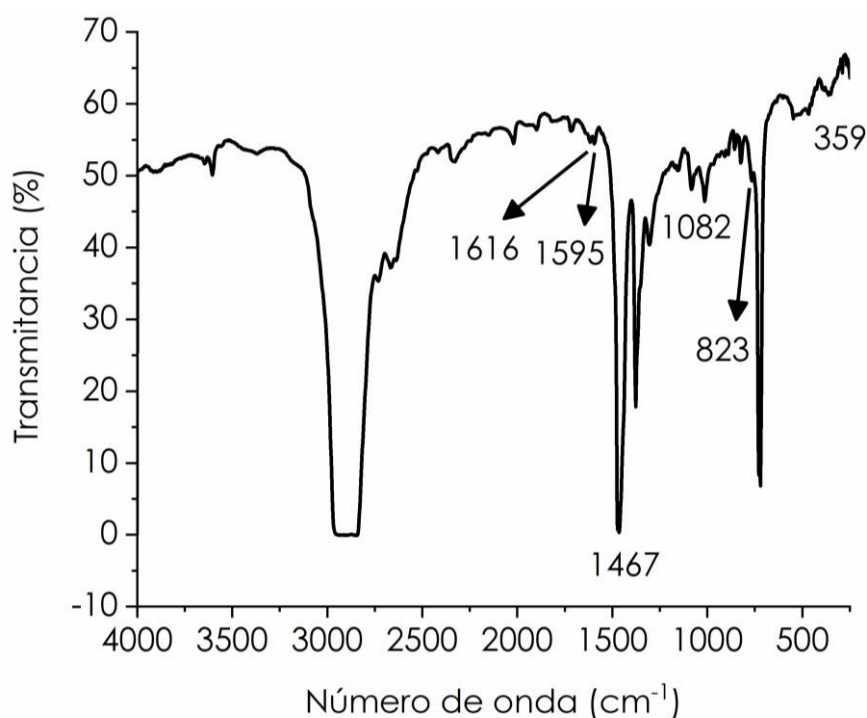
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{38}H_{12}Au_2Br_4F_{16}N_2Pb$ (PM = 1721.26 g/mol): C 26.52, H 0.70, N 1.63. Obtenidos: C 27.02, H 0.99, N 1.83.

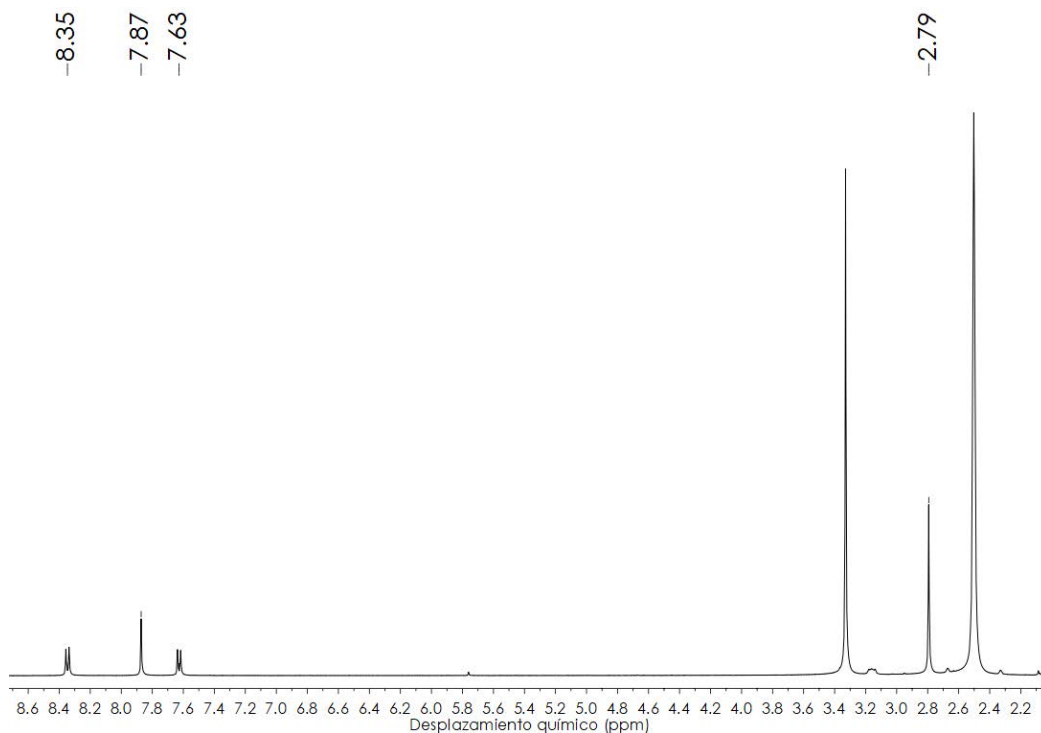
Λ_M (DMSO): $116 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 653 [Au(o-C_6BrF_4)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1069 [Au(o-C_6BrF_4)_2Pb(neocuproína)]^+$ y $m/z = 416 [Pb(neocuproína)]^{+2}$.

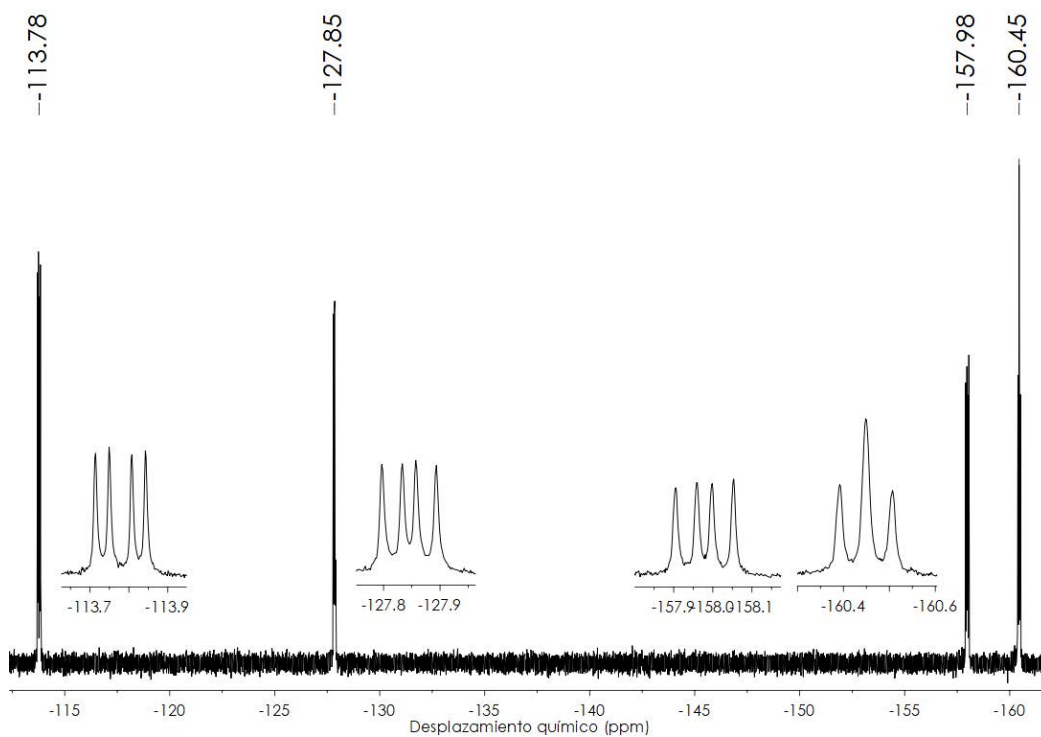
FT-IR (ATR): 1616, 1595, 1467, 1082, 823 y $359 cm^{-1}$.



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.35 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$ Hz), 7.87 (s, 2H, H_2), 7.63 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.1$ Hz), 2.79 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.8 (dd, 4F, F_1 , $^3J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 35.2$ Hz, $^5J(\text{F}_1-\text{F}_4) = 13.9$ Hz), -127.8 (dd, 4F, F_4 , $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 22.8$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 13.9$ Hz), -158.0 (dd, 4F, F_2 , $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 35.2$ Hz, $^4J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.7$ Hz), -160.4 ppm (dd, 4F, F_3 , $^3J(\text{F}_3-\text{F}_4) = 22.8$ Hz, $^4J(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.7$ Hz).



3.6. Síntesis de $[\{Au(p-C_6F_4I)_2\}_2\{Pb(neocuproína)\}]_2$ (6)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6F_4I)_4]_n$ (0.171 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 71 %.

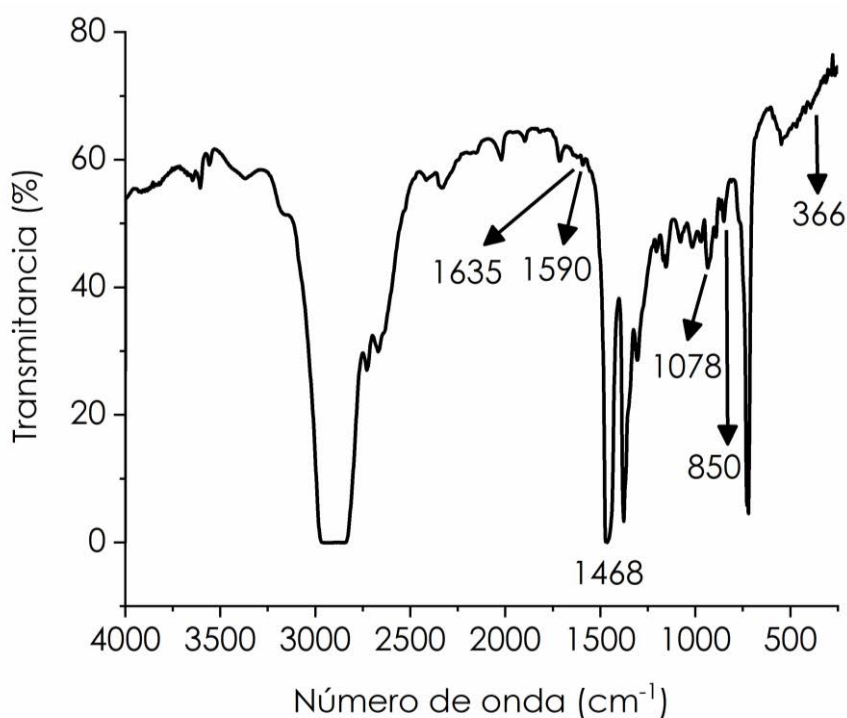
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{38}H_{12}Au_2F_{16}I_4N_2Pb$ (PM = 1909.26 g/mol): C 23.90, H 0.63, N 1.47. Obtenidos: C 24.13, H 0.58, N 1.53.

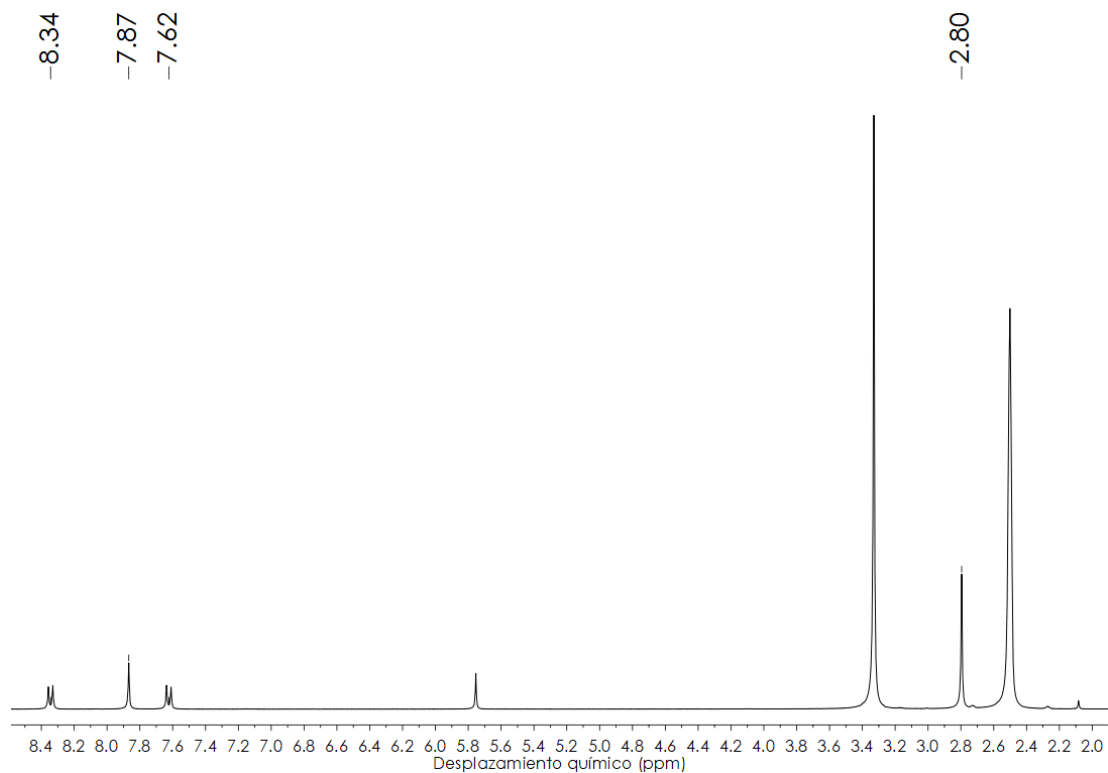
Λ_M (DMSO): $116 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 747 [Au(p-C_6F_4I)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1163 [Au(p-C_6F_4I)_2Pb(neocuproína)]^+$ y $m/z = 416 [Pb(neocuproína)]^{+2}$ 416.

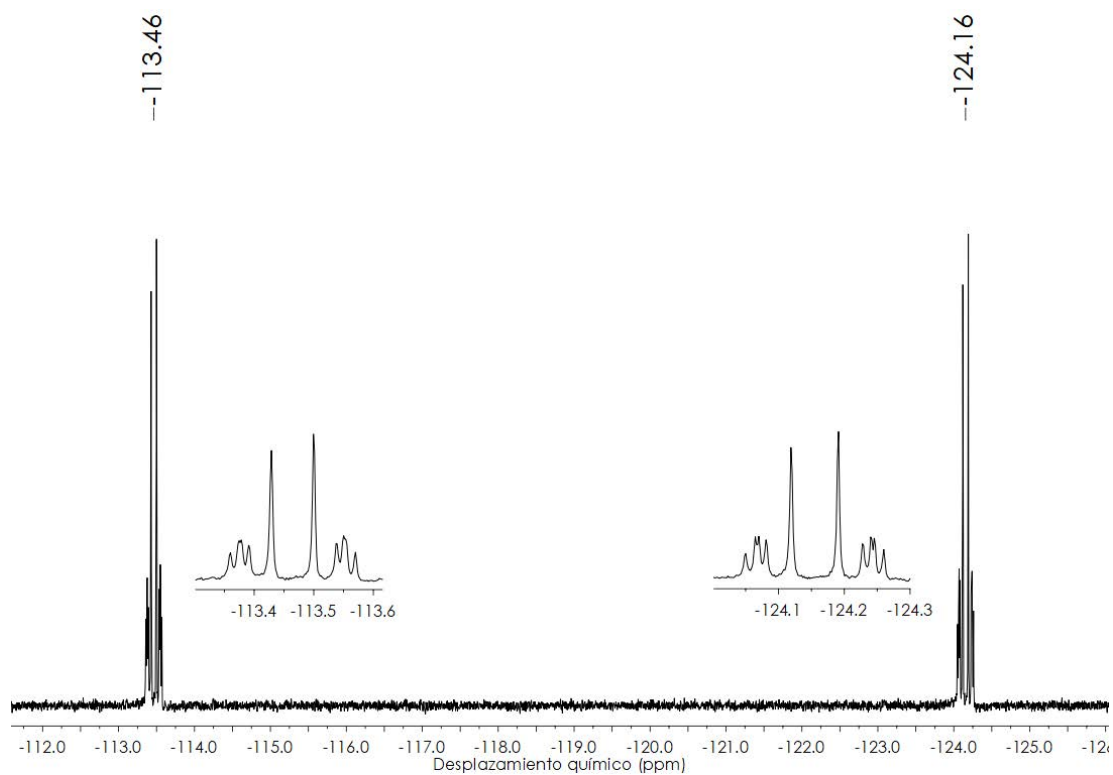
FT-IR (ATR): 1635, 1590, 1468, 1078, 850 y 366 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ 8.34 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3\text{-H}_1) = 8.2$ Hz), 7.87 (s, 2H, H_2), 7.62 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1\text{-H}_3) = 8.2$ Hz), 2.80 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (282 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ -113.5 (m, 4F, F_o), -124.2 ppm (m, 4F, F_m).

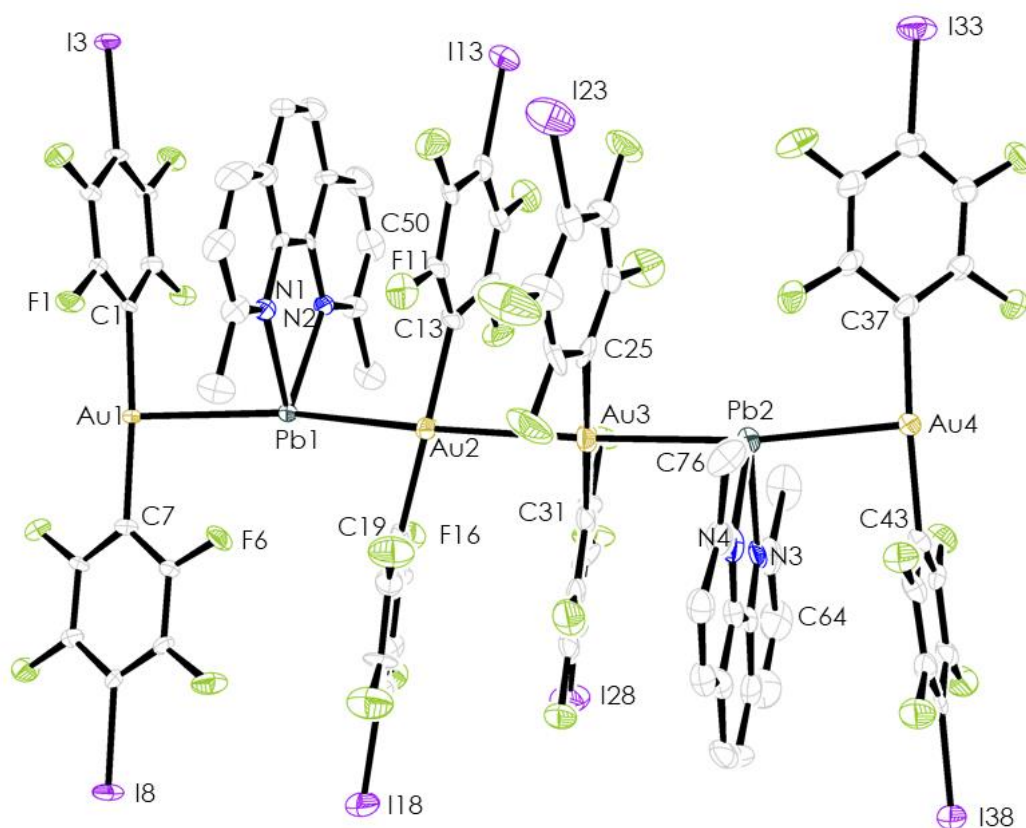


Datos estructurales del complejo $[\{Au(p-C_6F_4I)_2\}_2\{Pb(neocuproina)\}]_2$ (6).

Compuesto	6
Fórmula química	$C_{38}H_{12}PbAu_2F_{16}I_4N_2$
Color del cristal	Rojo
Tamaño del cristal	0.274x0.213x0.101
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a / Å	10.2177(8)
b / Å	61.338(5)
c / Å	15.7097(14)
α / °	90
β / °	108.940(2)
γ / °	90
V / Å ³	9312.7(13)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.723
F(000)	6800
T / °C	-133
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.639
Reflexiones totales	134802
Reflexiones únicas	15521
Completado a θ_{max}	69.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0525
R [F > 2 σ (F)]	0.0726
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1786
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	15521
Nº parámetros	1133
Nº restricciones	169
GooF	1.197
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.35

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb(1)	2.8807(9)	C(13)-Au(2)-C(19)	179.0(7)
Au(2)-Pb(1)	2.9073(10)	C(25)-Au(3)-C(31)	177.9(8)
Au(3)-Pb(2)	2.9132(9)	C(43)-Au(4)-C(37)	175.2(7)
Au(4)-Pb(2)	2.9445(8)	N(1)-Pb-N(2)	67.9(6)
Au(2)-Au(3)	3.0334(10)	Au(1)-Pb(1)-Au(2)	170.98(3)
Au(1)-C(1)	2.04(2)	Au(3)-Pb(2)-Au(4)	159.04(3)
Pb(1)-N(1)	2.375(19)	Pb(1)-Au(2)-Au(3)	169.55(4)
Pb(1)-N(2)	2.388(15)	Pb(2)-Au(3)-Au(2)	170.82(4)
C(1)-Au(1)-C(7)	176.4(8)		

Estructura molecular del compuesto 6.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.7. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\}_2\{\text{Pb}(\text{neocuproína})\}]$ (7)

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_4]_n$ (0.171 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade PbCl_2 (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando neocuproína (0.021 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 5 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo anaranjado que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 86 %.

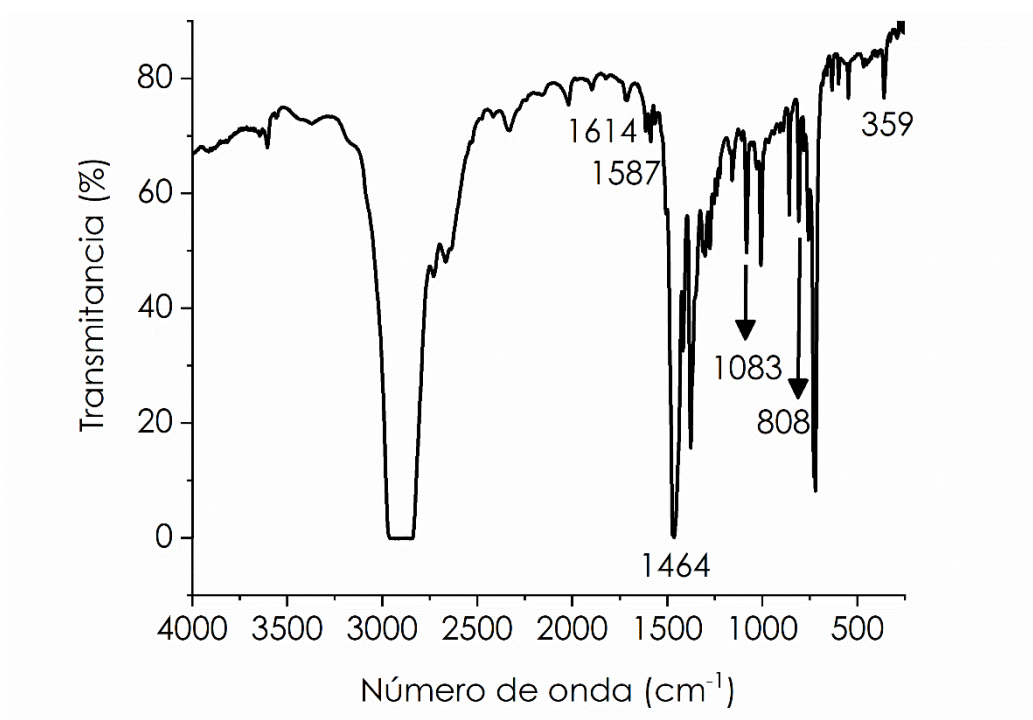
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{38}\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{F}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{Pb}$ (PM = 1909.26 g/mol): C 23.90, H 0.63, N 1.47. Obtenidos: C 23.71, H 0.81, N 1.68.

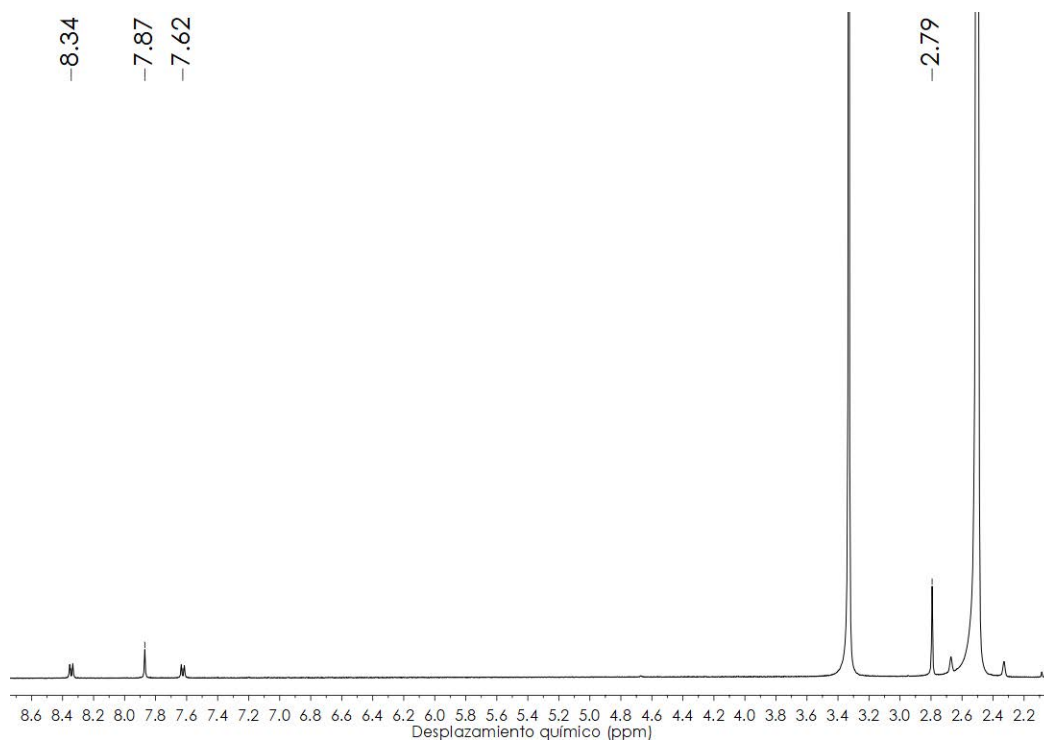
Λ_M (DMSO): $123 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 747 [\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1163 [\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\text{Pb}(\text{neocuproína})]^+$ y $m/z = 416 [\text{Pb}(\text{neocuproína})]^{+2}$.

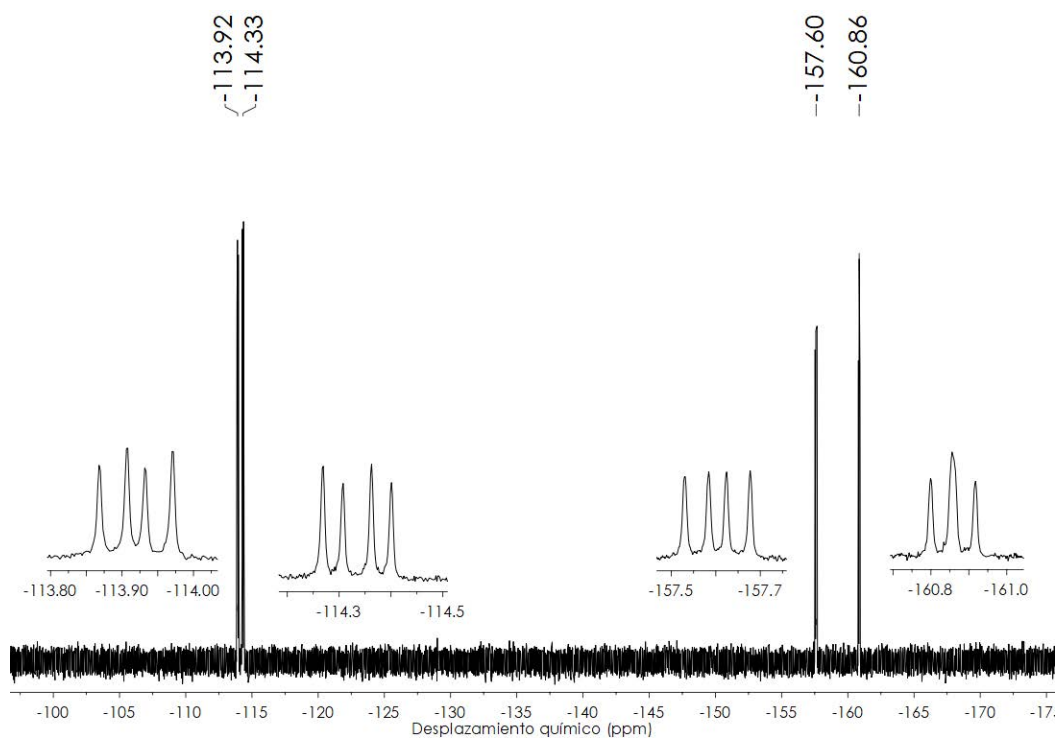
FT-IR (ATR): 1614, 1587, 1464, 1083, 808 y 359 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.34 (d, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 8.1$ Hz), 7.87 (s, 2H, H_2), 7.62 (d, 2H, H_1 , $^3J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 8.1$ Hz), 2.79 ppm (s, 6H, CH_3).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.9 (dd, 4F, F_1 , $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 24.0$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 14.4$ Hz), -114.3 (dd, 4F, F_4 , $^3J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 35.6$ Hz, $^5J(\text{F}_1-\text{F}_4) = 14.4$ Hz), -157.6 (dd, 4F, F_2 , $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 35.6$ Hz, $^4J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.5$ Hz), -160.9 ppm (dd, 4F, F_3 , $^3J(\text{F}_3-\text{F}_4) = 24.0$ Hz, $^4J(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.5$ Hz).



3.8. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (8)

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (0.142 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade PbCl_2 (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando terpiridina (0.023 g, 0.1 mmol) a la disolución. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 89 %.

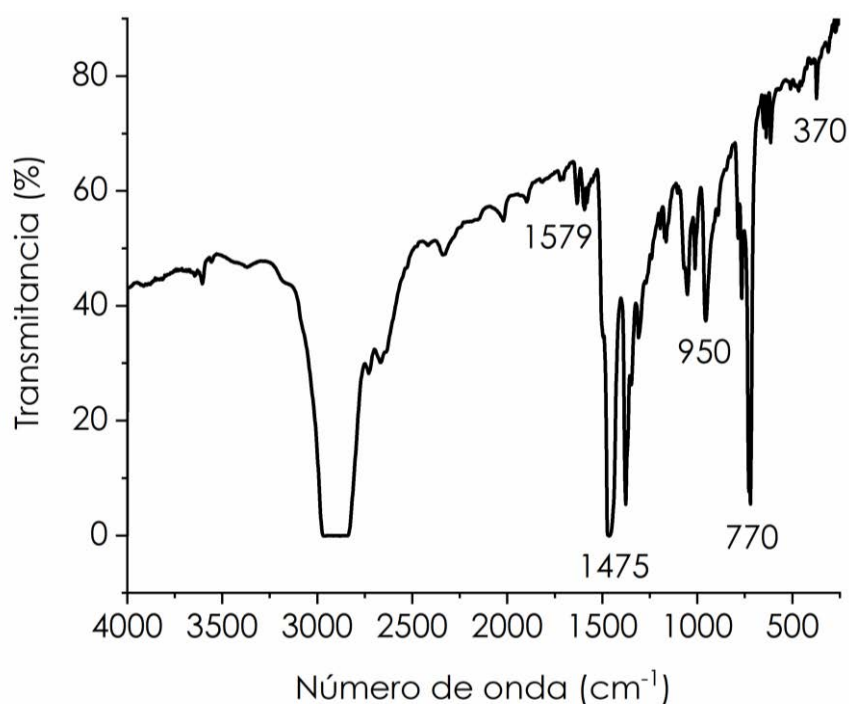
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{39}\text{H}_{11}\text{Au}_2\text{F}_{20}\text{N}_3\text{Pb}$ (PM = 1502.64 g/mol): C 31.17, H 0.74, N 2.80. Obtenidos: C 31.39, H 0.94, N 2.98.

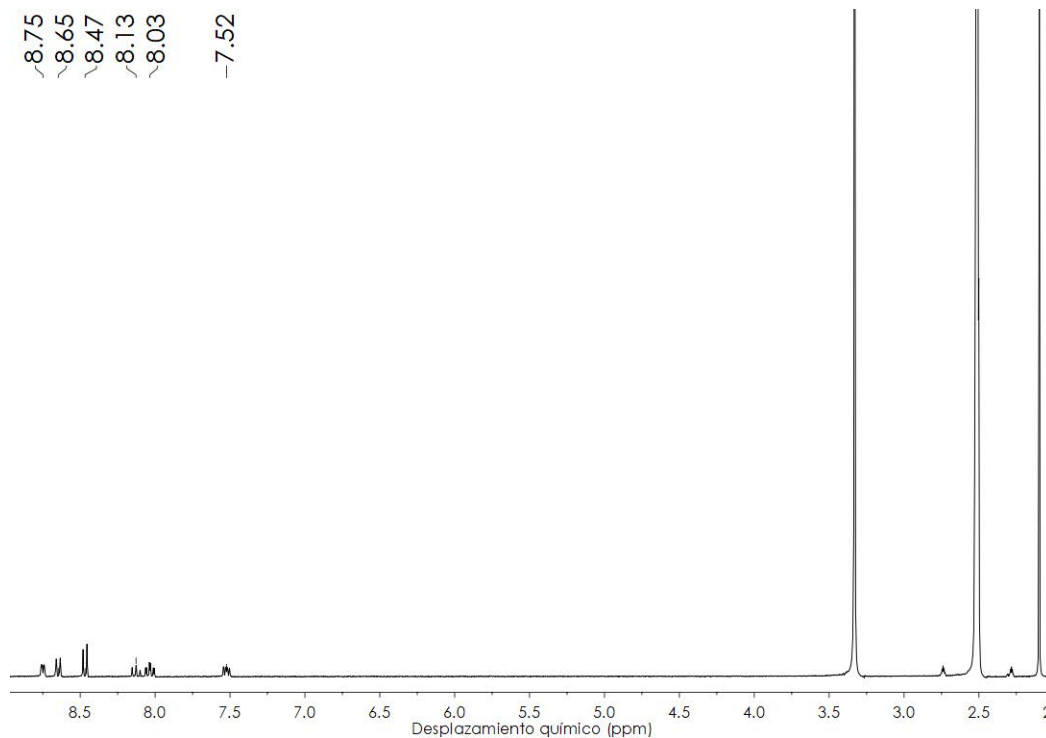
Λ_M (metanol): $157 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972$ $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ y $m/z = 440$ $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$.

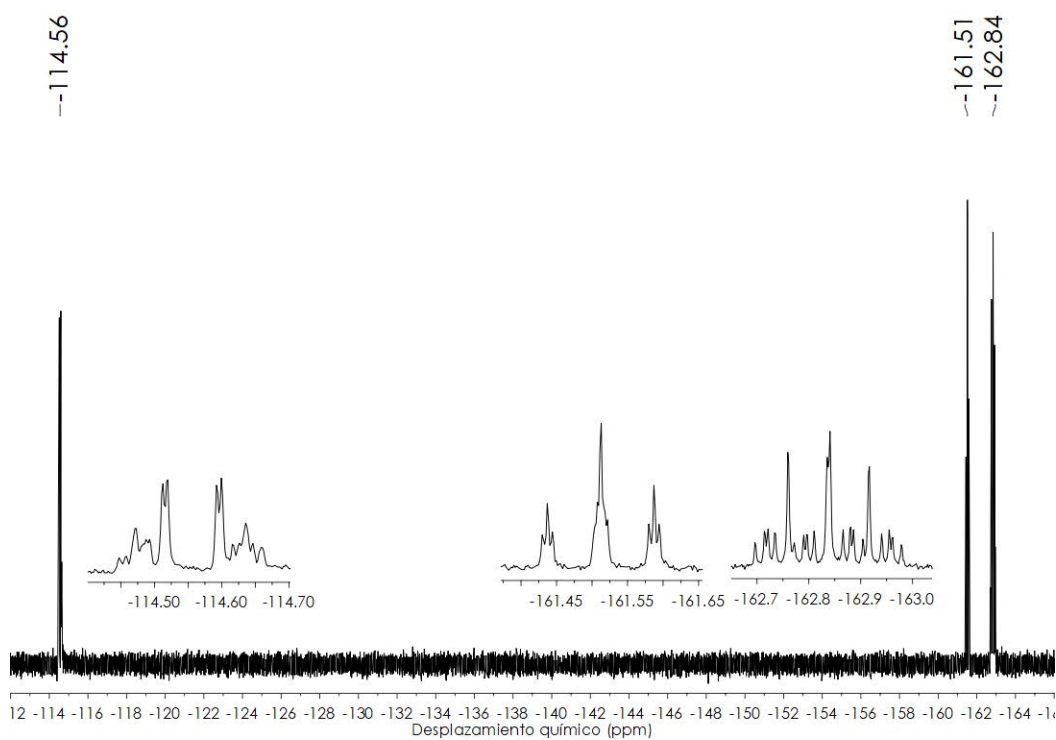
FT-IR (ATR): 1579, 1475, 950, 770 y 370 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.75 (m, 2H, H_1), 8.65 (m, 2H, H_4), 8.47 (d, 2H, H_5 , $^3J(\text{H}_5-\text{H}_6) = 7.80$ Hz), 8.13 (t, 1H, H_6 , $^3J(\text{H}_6-\text{H}_5) = 7.80$ Hz), 8.03 (td, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3-\text{H}_4) = 7.61$ Hz, $^4J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 1.88$ Hz), 7.52 ppm (ddd, 2H, H_2 , $^3J(\text{H}_2-\text{H}_3) = 7.61$ Hz, $^3J(\text{H}_2-\text{H}_1) = 4.78$ Hz, $^4J(\text{H}_2-\text{H}_4) = 1.10$ Hz).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.1$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

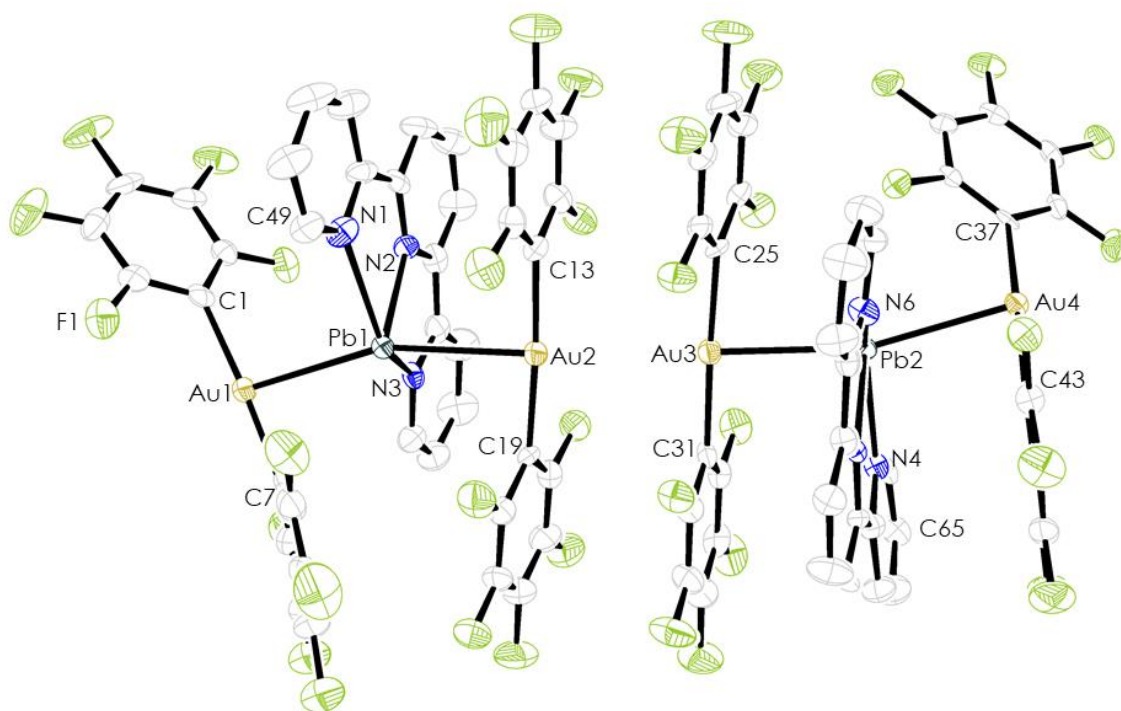


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (8).

Compuesto	8
Fórmula química	$C_{78}H_{22}Pb_2Au_4F_{40}N_6$
Color del cristal	Rojo
Tamaño del cristal	0.087x0.075x0.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	13.4317(5)
b / Å	17.5432(8)
c / Å	18.8534(8)
α / °	97.1670(10)
β / °	108.442(2)
γ / °	111.162(2)
V / Å ³	3784.1(3)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.6374
F(000)	2720
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.309
Reflexiones totales	63899
Reflexiones únicas	17262
Completado a θ_{max}	99.4
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0964
R [F > 2 σ (F)]	0.0463
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0898
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	17262
Nº parámetros	1141
Nº restricciones	0
Goof	0.9914
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.93

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb(1)	2.9402(5)	C(25)-Au(3)-C(31)	177.5(3)
Au(2)-Pb(1)	2.9670(5)	C(37)-Au(4)-C(43)	176.2(3)
Au(3)-Pb(2)	2.8964(5)	N(1)-Pb(1)-N(2)	64.5(3)
Au(4)-Pb(2)	2.9413(5)	Au(1)-Pb(1)-Au(2)	164.423(14)
Au(1)-Au(4) ^{#1}	3.3060(5)	Au(3)-Pb(2)-Au(4)	160.198(15)
Au(2)-Au(3)	3.1315(5)	Pb(1)-Au(1)-Au(4) ^{#1}	175.971(15)
Au-C(1)	2.020(12)	Pb(1)-Au(2)-Au(3)	153.601(15)
Pb-N(1)	2.481(10)	Pb(2)-Au(3)-Au(2)	158.110(16)
C(1)-Au(1)-C(7)	175.4(4)	Pb(2)-Au(4)-Au(1) ^{#2}	171.821(16)
C(13)-Au(2)-C(19)	175.8(3)		

Estructura molecular del compuesto 8.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.9. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(tpp)\}]_n$ (9)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$ (0.142 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando tetra-2-piridinilpirazina (L_3) (0.039 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 10 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 84 %.

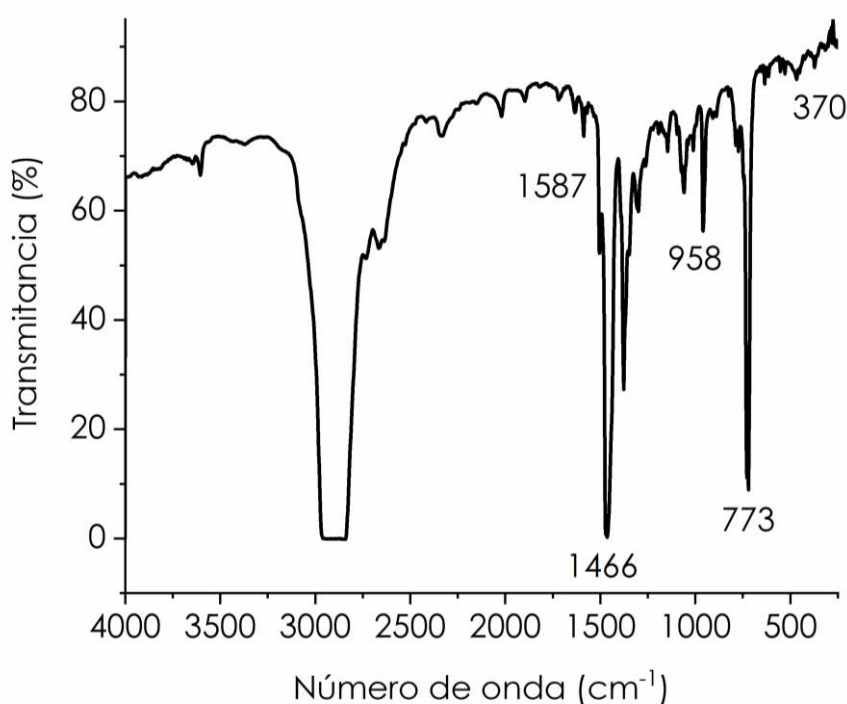
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{48}H_{16}Au_2F_{20}N_6Pb$ (PM = 1657.80 g/mol): C 34.78, H 0.97, N 5.07. Obtenidos: C 34.81, H 0.98, N 5.15.

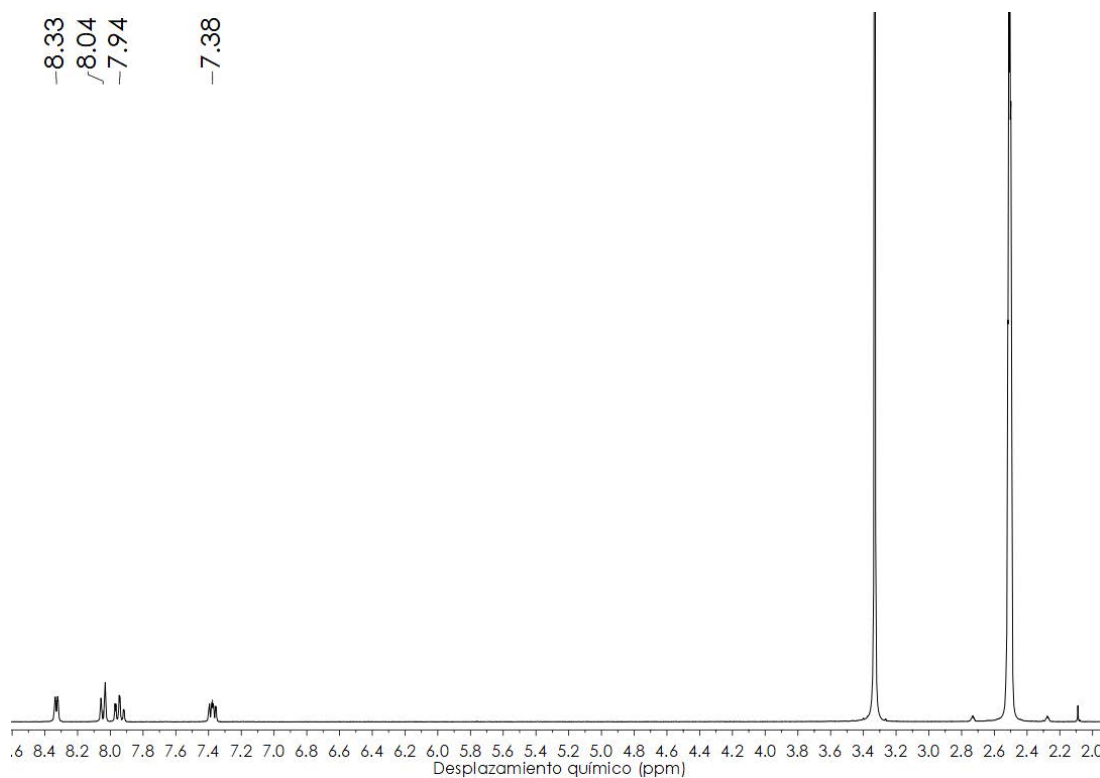
Λ_M (DMSO): $113 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1127 [Au(C_6F_5)_2Pb(tpp)]^+$ y $m/z = 596 [Pb(tpp)]^{+2}$.

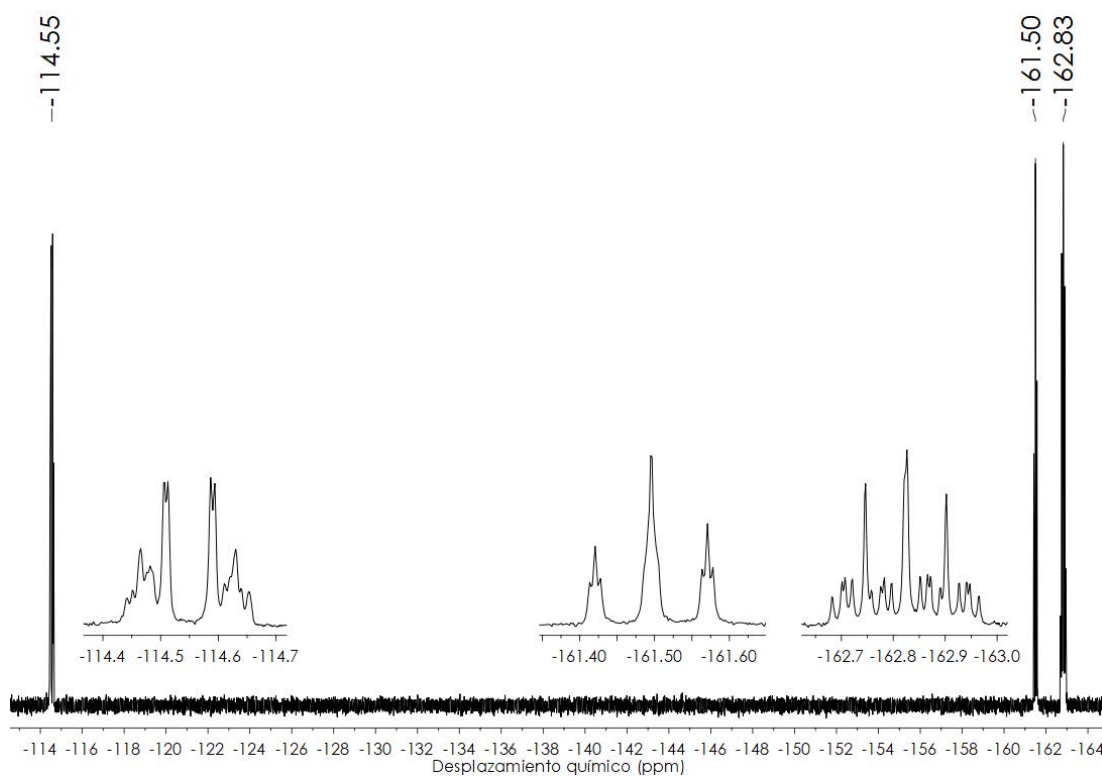
FT-IR (ATR): 1587, 1466, 958, 773 y $370 cm^{-1}$.



RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ 8.33 (m, 2H, H_1), 8.04 (m, 2H, H_4), 7.94 (m, 2H, H_3), 7.38 ppm (m, 2H, H_2).



RMN ^{19}F (282 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m)$ = 21.6 Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

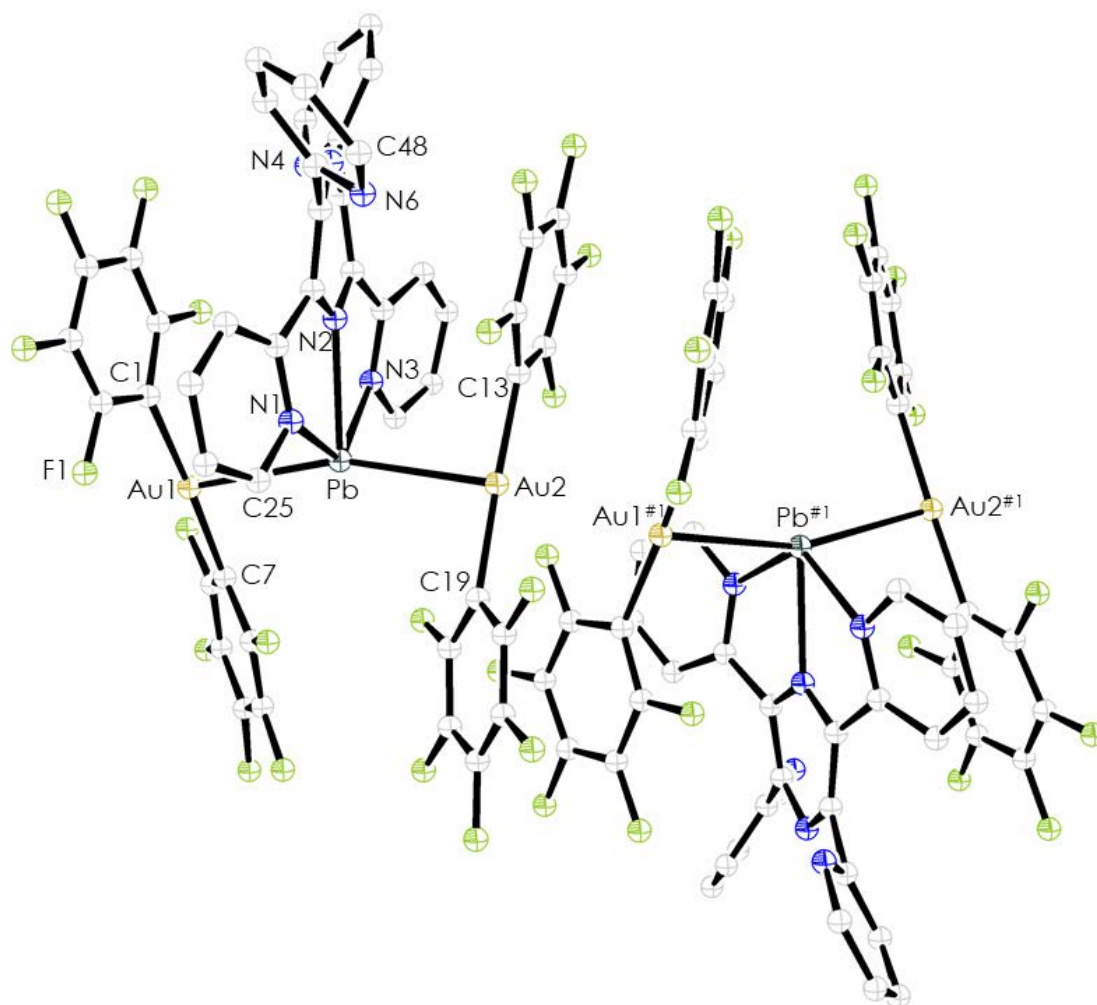


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(tpf)\}]_n$ (9).

Compuesto	9
Fórmula química	$C_{48}H_{16}PbAu_2F_{40}N_6$
Color del cristal	Rojo
Tamaño del cristal	0.1x0.075x0.05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a / Å	14.9217(6)
b / Å	16.4490(4)
c / Å	19.2428(8)
α / °	89.979(2)
β / °	105.9340(10)
γ / °	89.996(2)
V / Å ³	4541.6(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.425
F(000)	3064
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.270
Reflexiones totales	48075
Reflexiones únicas	10389
Completado a θ_{max}	99.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.1355
R [F > 2 σ (F)]	0.0686
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1766
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	10389
Nº parámetros	677
Nº restricciones	0
Goof	1.041
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	5.75

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb(1)	2.9378(6)	Pb-N(3)	2.477(9)
Au(2)-Pb(1)	2.9067(6)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.7(5)
Au(1)-Au(2)	3.1358(6)	N(1)-Pb-N(2)	64.5(3)
Au(1)-C(1)	2.020(12)	Au(1)-Pb-Au(2)	162.22(2)
Pb-N(1)	2.481(10)	Pb-Au(2)-Au(1) ^{#1}	162.54(2)
Pb-N(2)	2.530(9)	Pb-Au(1)-Au(2) ^{#1}	146.83(2)

Estructura molecular del compuesto 9.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.10. Síntesis de $[\{Au(p-C_6BrF_4)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (10)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6BrF_4)_4]_n$ (0.152 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando terpiridina (0.023 g, 0.1 mmol) a la disolución. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado amarillo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 80 %.

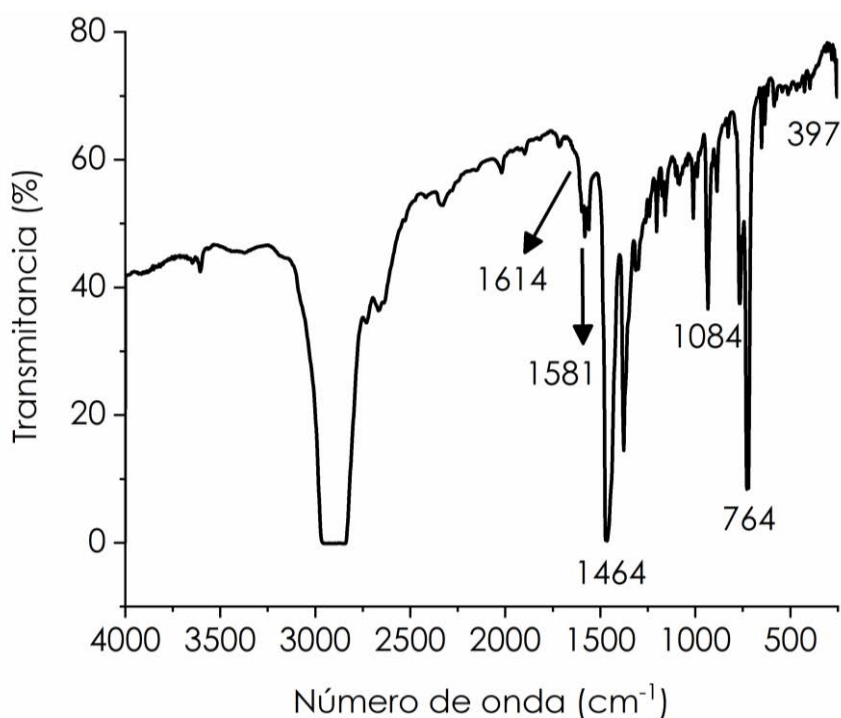
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{39}H_{11}Au_2Br_4F_{16}N_3Pb$ (PM = 1746.26 g/mol): C 26.82, H 0.63, N 2.41. Obtenidos: C 26.53, H 1.02, N 2.57.

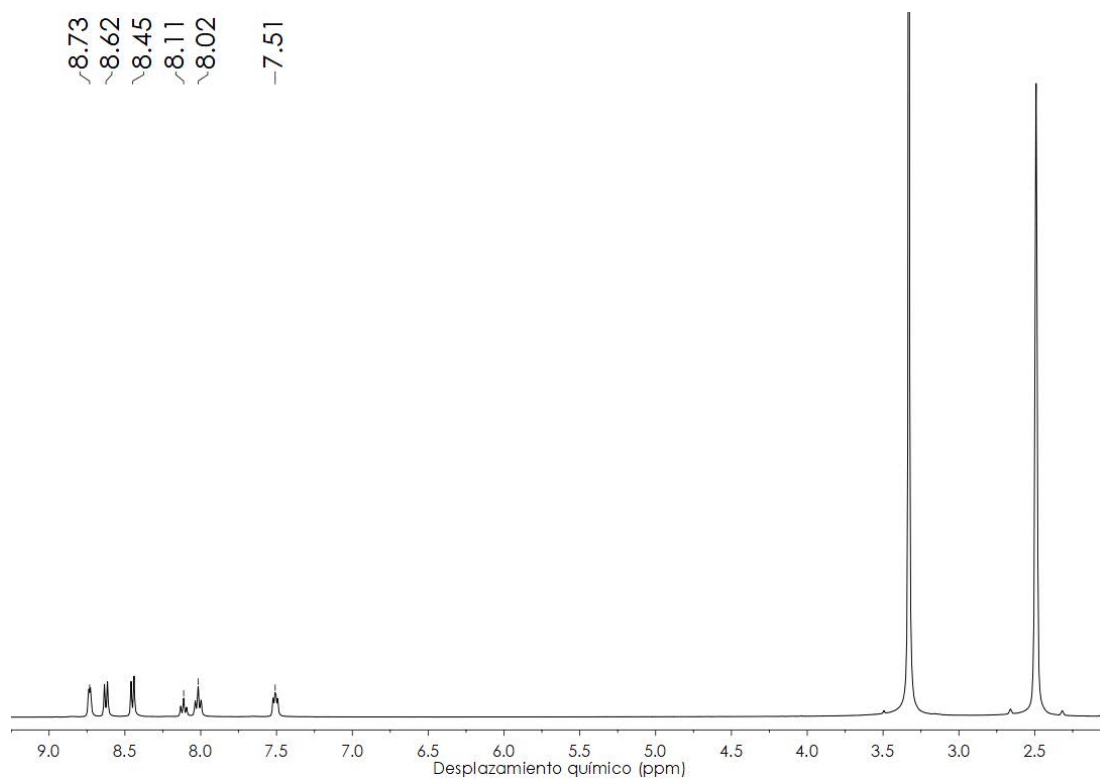
Λ_M (DMSO): $121 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 653 [Au(p-C_6BrF_4)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1093 [Au(p-C_6BrF_4)_2Pb(terpy)]^+$ y $m/z = 440 [Pb(terpy)]^{+2}$.

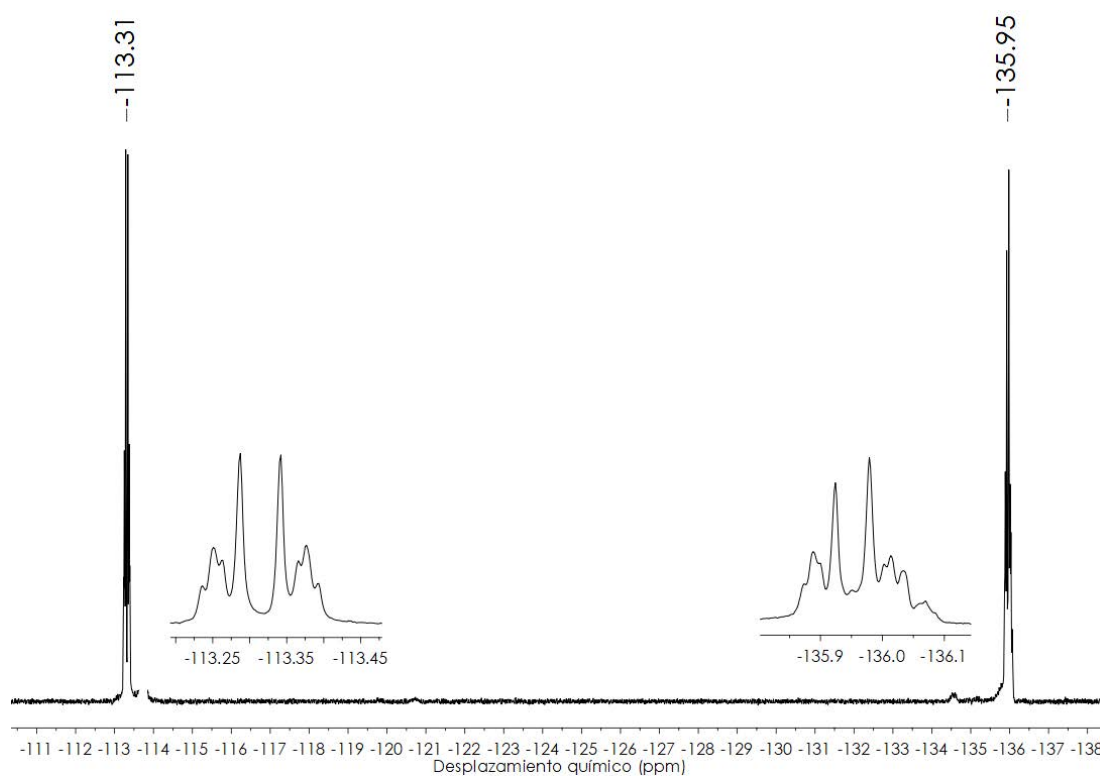
FT-IR (ATR): 1614, 1581, 1464, 1084, 764 y 397 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.73 (m, 2H, H_1), 8.62 (m, 2H, H_4), 8.45 (d, 2H, H_5 , $^3J(\text{H}_5\text{-H}_6) = 7.88$ Hz), 8.11 (t, 1H, H_6 , $^3J(\text{H}_6\text{-H}_5) = 7.88$ Hz), 8.02 (m, 2H, H_3), 7.51 ppm (m, 2H, H_2).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.3 (m, 4F, F_o) -136.0 ppm (m, 4F, F_m).



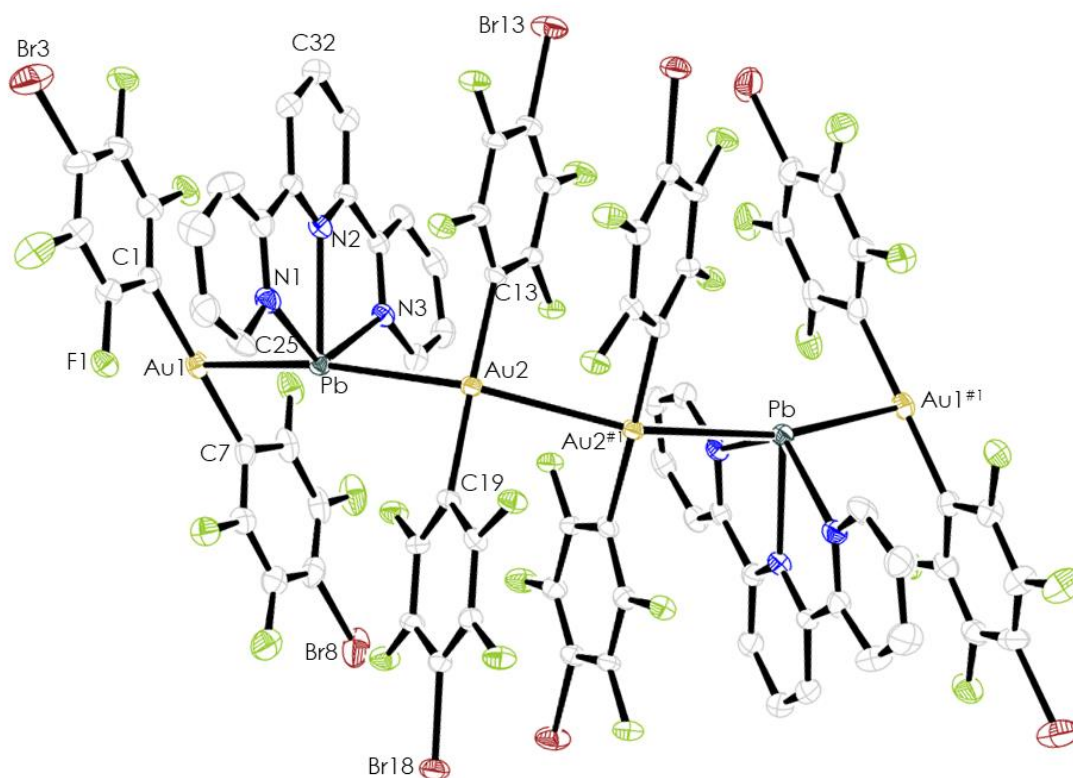
Datos estructurales del complejo $[\{Au(p-C_6BrF_4)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (10).

Compuesto	10
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{16}Br_4N_3$
Color del cristal	Rojo
Tamaño del cristal	0.058x0.055x0.035
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2/n
a / Å	20.0852(17)
b / Å	10.0912(8)
c / Å	22.5349(18)
α / °	90
β / °	90.777(3)
γ / °	90
V / Å ³	4567.0(6)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.540
F(000)	3460
T / °C	-173
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	13.684
Reflexiones totales	187100
Reflexiones únicas	10954
Completado a θ_{max}	99.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0915
R [F>2 σ (F)]	0.0729
wR [F ² , todas las reflex.]	0.2039
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	10954
Nº parámetros	586
Nº restricciones	0
GooF	1.148
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	5.45

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados

Au(1)-Pb	2.9413(8)	Pb-N(3)	2.444(13)
Au(2)-Pb	2.9007(8)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.9(6)
Au(1)-Au(2)	3.1400(12)	N(1)-Pb-N(2)	65.7(5)
Au(2)-Au(2) ^{#1}	2.9654(11)	Au(1)-Pb-Au(2)	159.82(3)
Au(1)-C(1)	2.060(13)	Pb-Au(2)-Au(2) ^{#1}	158.45(2)
Pb-N(1)	2.540(14)	Pb-Au(1)-Au(1) ^{#1}	166.34(4)
Pb-N(2)	2.468(13)		

Estructura molecular del compuesto 10.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.11. Síntesis de $\{[Au(p-C_6BrF_4)_2]_2[Pb(tpp)]\}$ (11)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6BrF_4)_4]_n$ (0.152 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando L_3 (0.039 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 10 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 67 %.

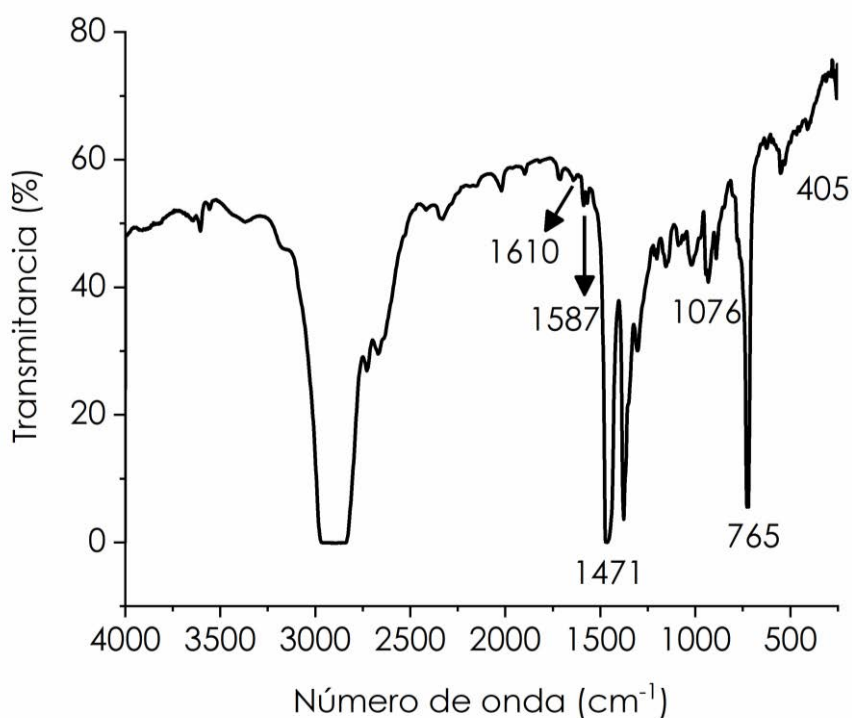
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{48}H_{16}Au_2Br_4F_{16}N_6Pb$ (PM = 1901.42 g/mol): C 30.32, H 0.85, N 4.42. Obtenidos: C 30.83, H 0.98, N 4.51.

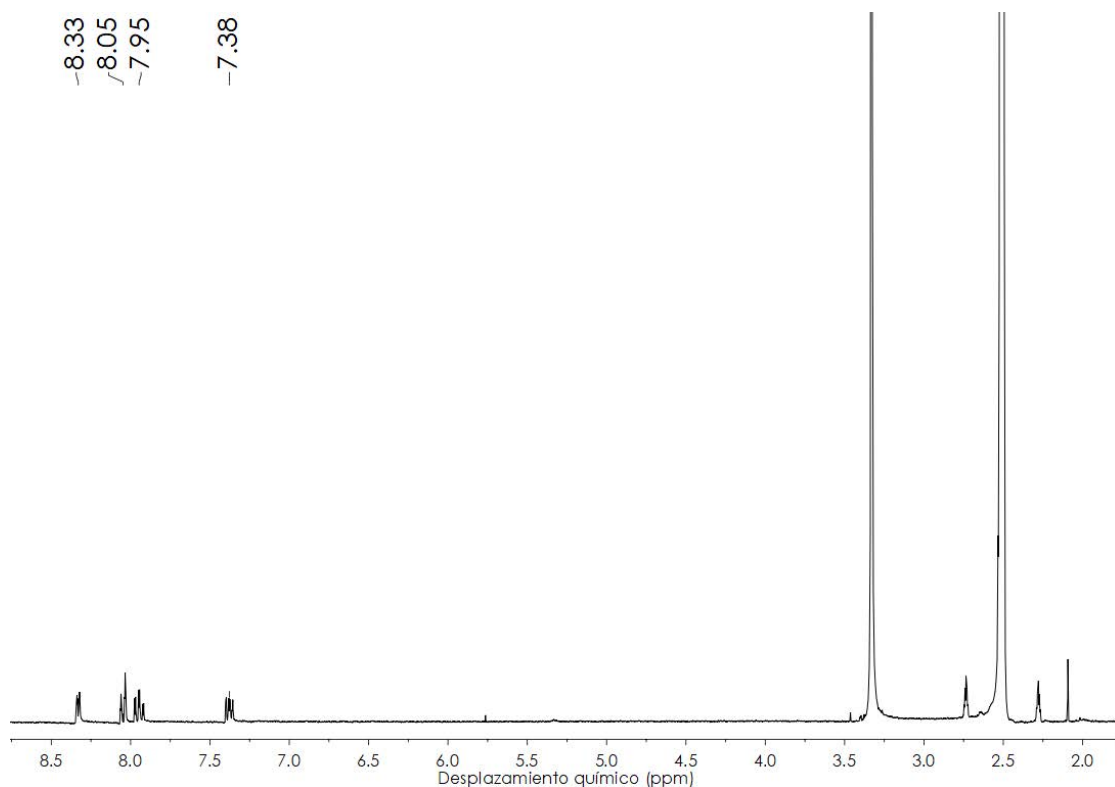
Λ_M (DMSO): $117 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 653 [Au(p-C_6BrF_4)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1249 [Au(p-C_6BrF_4)_2Pb(tpp)]^+$ y $m/z = 596 [Pb(tpp)]^{+2}$.

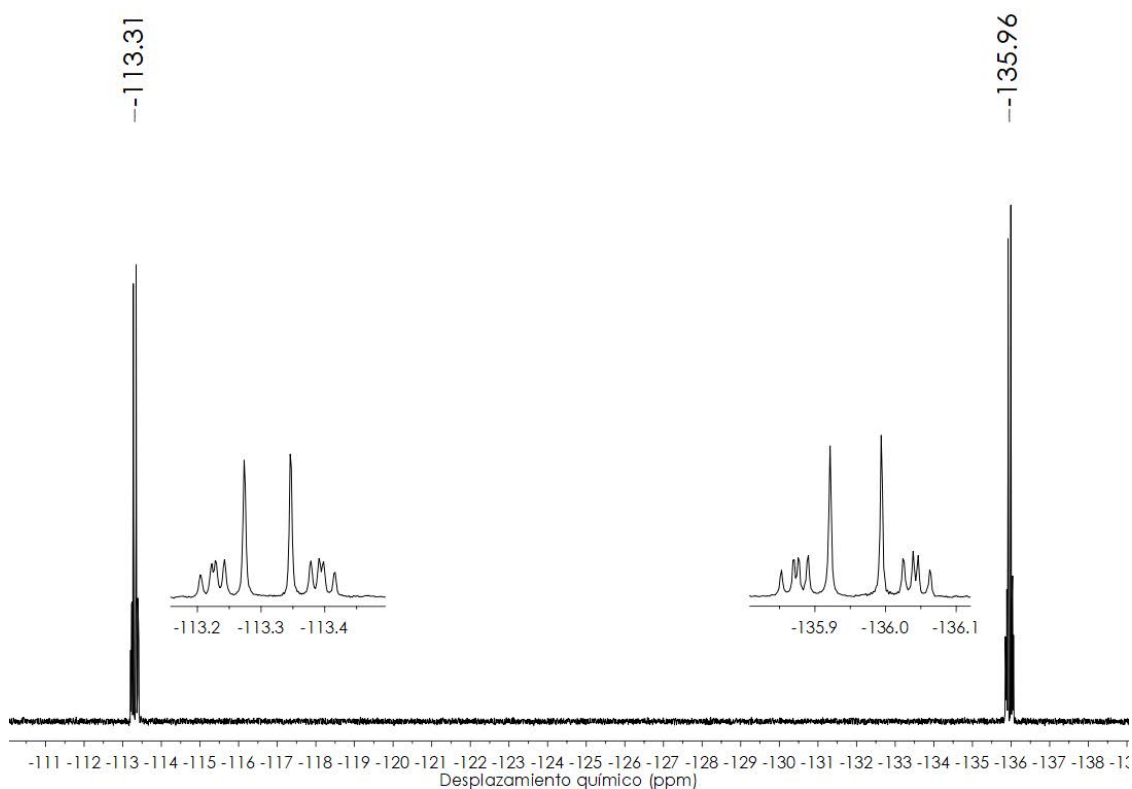
FT-IR (ATR): 1610, 1587, 1471, 1076, 765 y 405 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ 8.33 (m, 2H, H_1), 8.05 (m, 2H, H_4), 7.95 (m, 2H, H_3), 7.38 ppm (m, 2H, H_2).



RMN ^{19}F (282 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ -113.3 (m, 4F, F_o) -136.0 ppm (m, 4F, F_m).



3.12. Síntesis de $[\{Au(p-C_6F_4I)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (12)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6F_4I)_4]_n$ (0.171 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando terpiridina (0.023 g, 0.1 mmol) a la disolución. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 72 %.

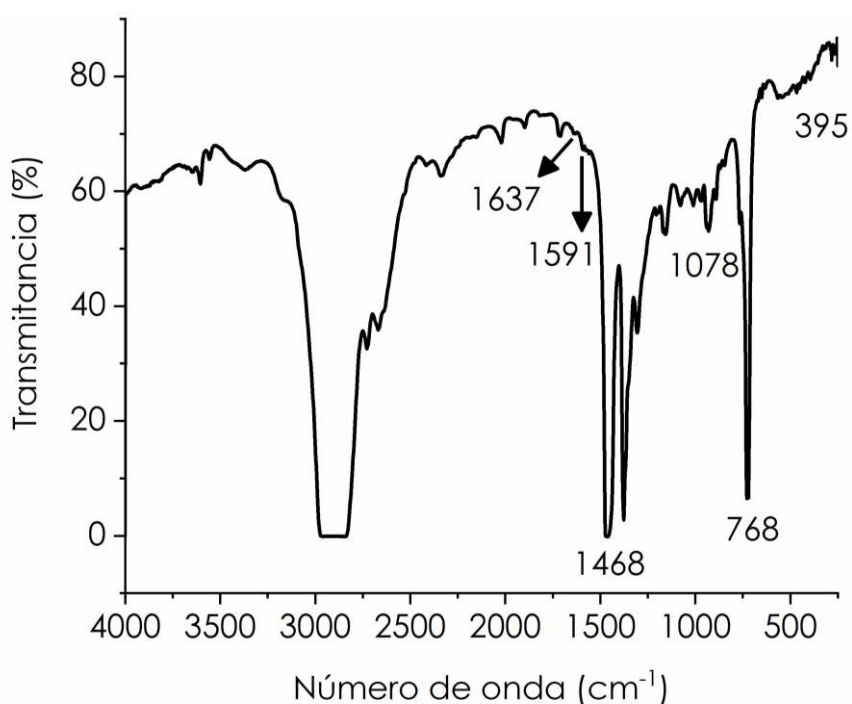
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{39}H_{11}Au_2F_{16}I_4N_3Pb$ (PM = 1934.27 g/mol): C 24.22, H 0.57, N 2.17. Obtenidos: C 24.43, H 0.58, N 2.57.

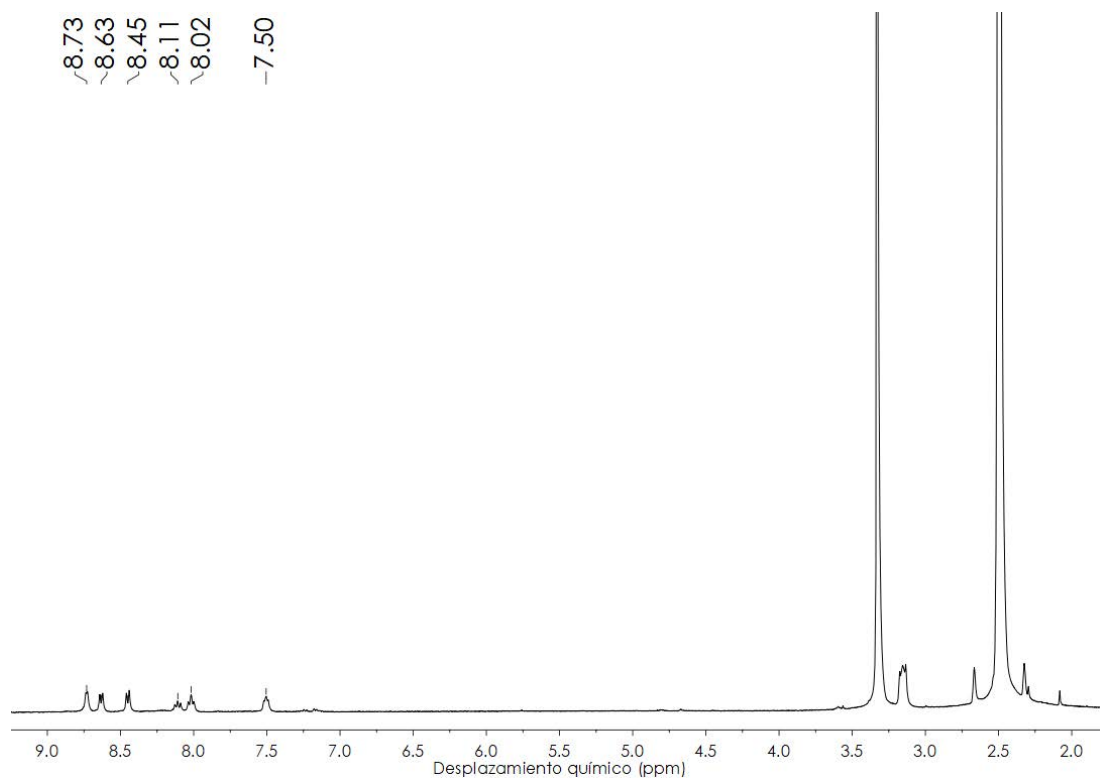
Λ_M (DMSO): $130 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 747 [Au(p-C_6F_4I)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1188 [Au(p-C_6F_4I)_2Pb(terpy)]^+$ y $m/z = 440 [Pb(terpy)]^{+2}$.

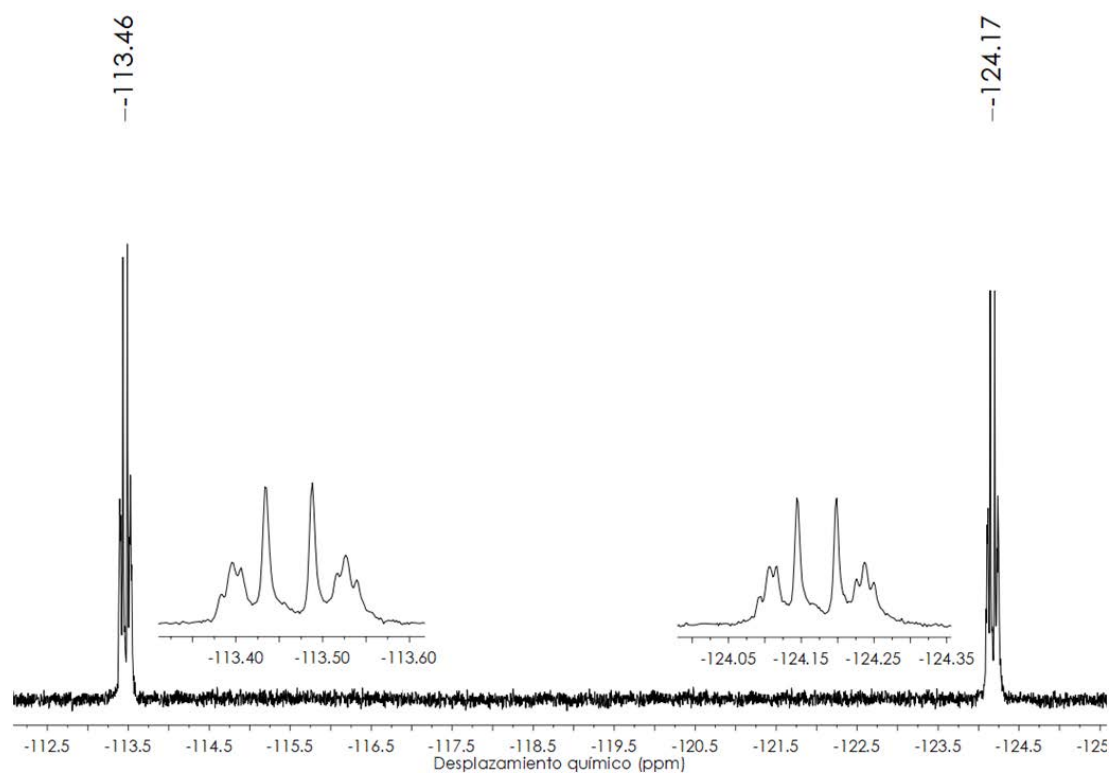
FT-IR (ATR): 1637, 1591, 1468, 1078, 768 y 395 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.73 (m, 2H, H₁), 8.63 (m, 2H, H₄), 8.45 (d, 2H, H₅, $^3J(\text{H}_5\text{-H}_6) = 7.85$ Hz), 8.11 (t, 1H, H₆, $^3J(\text{H}_6\text{-H}_5) = 7.85$ Hz), 8.02 (m, 2H, H₃), 7.50 ppm (m, 2H, H₂).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.5 (m, 4F, F_o) -124.2 ppm (m, 4F, F_m).

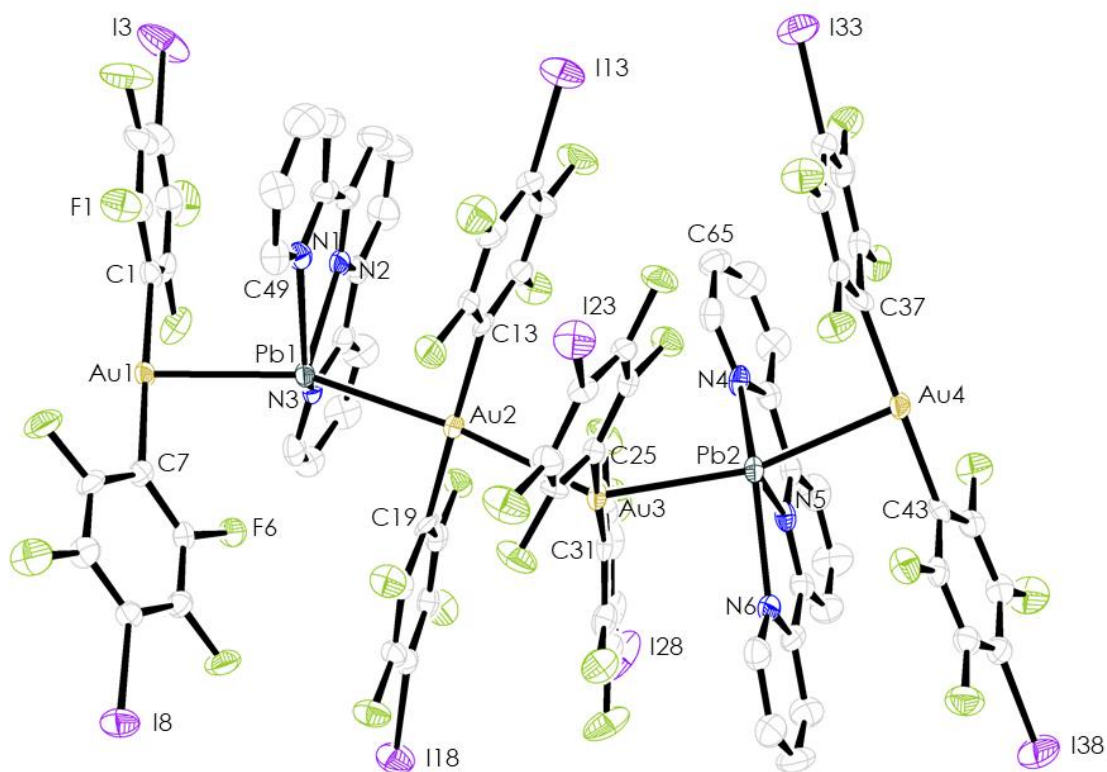


Datos estructurales del complejo $[\{Au(p-C_6F_4I)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (12).

Compuesto	12
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{16}Br_4N_3 \cdot 4$ tolueno
Color del cristal	Rojo verdoso
Tamaño del cristal	0.377x0.093x0.024
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a / Å	26.086(3)
b / Å	16.1200(17)
c / Å	26.412(3)
α / °	90
β / °	90.118(4)
γ / °	90
V / Å ³	11106(2)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.534
F(000)	7696
T / °C	-133
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.612
Reflexiones totales	269025
Reflexiones únicas	26528
Completado a θ_{max}	99.7
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0998
R [F>2 σ (F)]	0.0391
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0854
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	26528
Nº parámetros	1427
Nº restricciones	0
Goof	1.061
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.64

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb(1)	2.8735(5)	C(13)-Au(2)-C(19)	175.1(3)
Au(2)-Pb(1)	2.8576(4)	C(25)-Au(3)-C(31)	179.0(3)
Au(3)-Pb(2)	2.8738(5)	C(37)-Au(4)-C(43)	175.0(3)
Au(4)-Pb(2)	2.8576(4)	N(1)-Pb(1)-N(2)	66.4(2)
Au(1)-Au(4) ^{#1}	2.9383(4)	Au(1)-Pb(1)-Au(2)	160.969(13)
Au(2)-Au(3)	2.9396(4)	Au(3)-Pb(2)-Au(4)	160.938(13)
Au(1)-C(1)	2.051(6)	Pb(1)-Au(1)-Au(4) ^{#1}	163.043(13)
Pb(1)-N(1)	2.508(7)	Pb(1)-Au(2)-Au(3)	142.093(14)
C(1)-Au(1)-C(7)	179.3(3)	Pb(2)-Au(3)-Au(2)	163.019(13)

Estructura molecular del compuesto 12.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.13. Síntesis de $\{[Au(p-C_6F_4I)_2]_2[Pb(tpp)]\}_n$ (13)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(p-C_6F_4I)_4]_n$ (0.171 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.028 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando tpp (0.039 g, 0.1 mmol) a la disolución, previamente disuelto en 10 ml de diclorometano. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado rojo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 83 %.

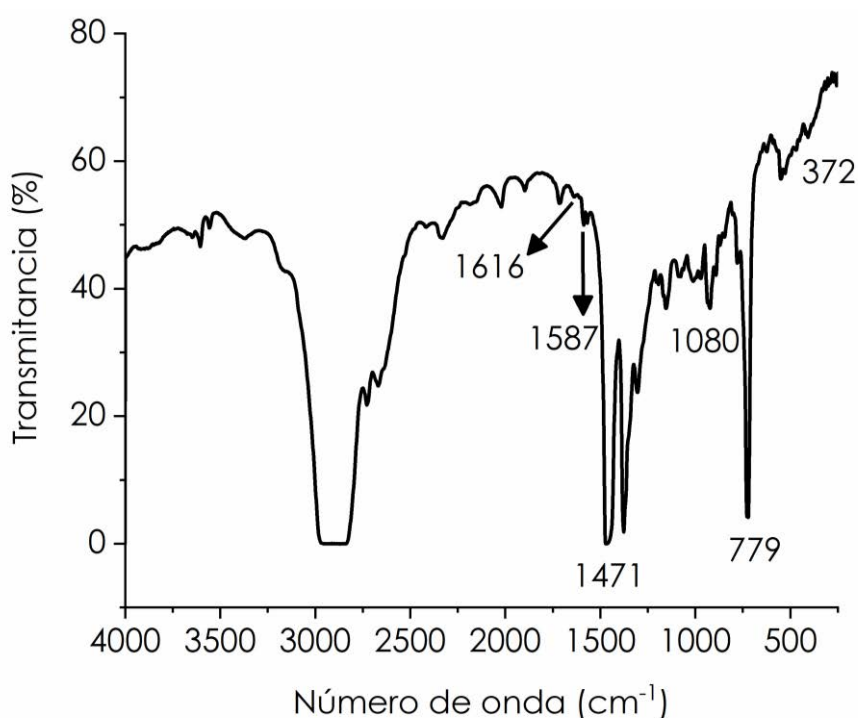
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{48}H_{16}Au_2F_{16}I_4N_6Pb$ (PM = 2089.42 g/mol): C 27.59, H 0.77, N 4.02. Obtenidos: C 27.71, H 0.68, N 4.17.

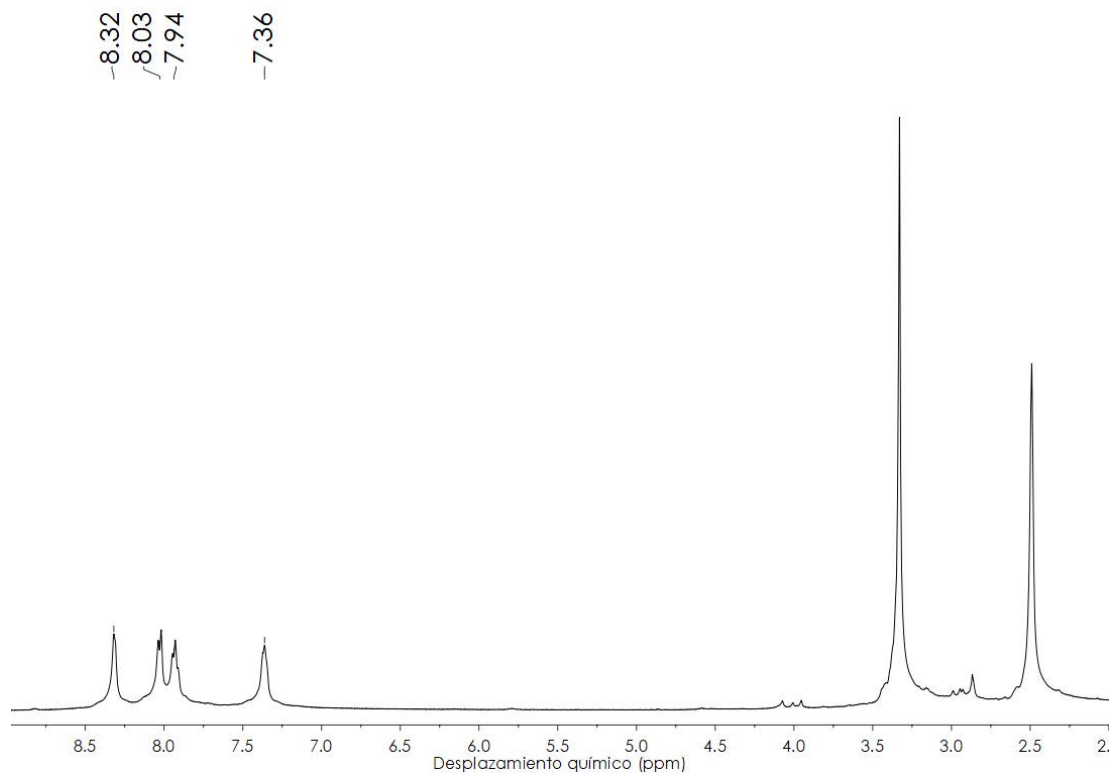
Λ_M (metanol): $110 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 747 [Au(p-C_6F_4I)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 1343 [Au(p-C_6F_4I)_2Pb(L_3)]^+$ y $m/z = 596 [Pb(L_3)]^{+2}$.

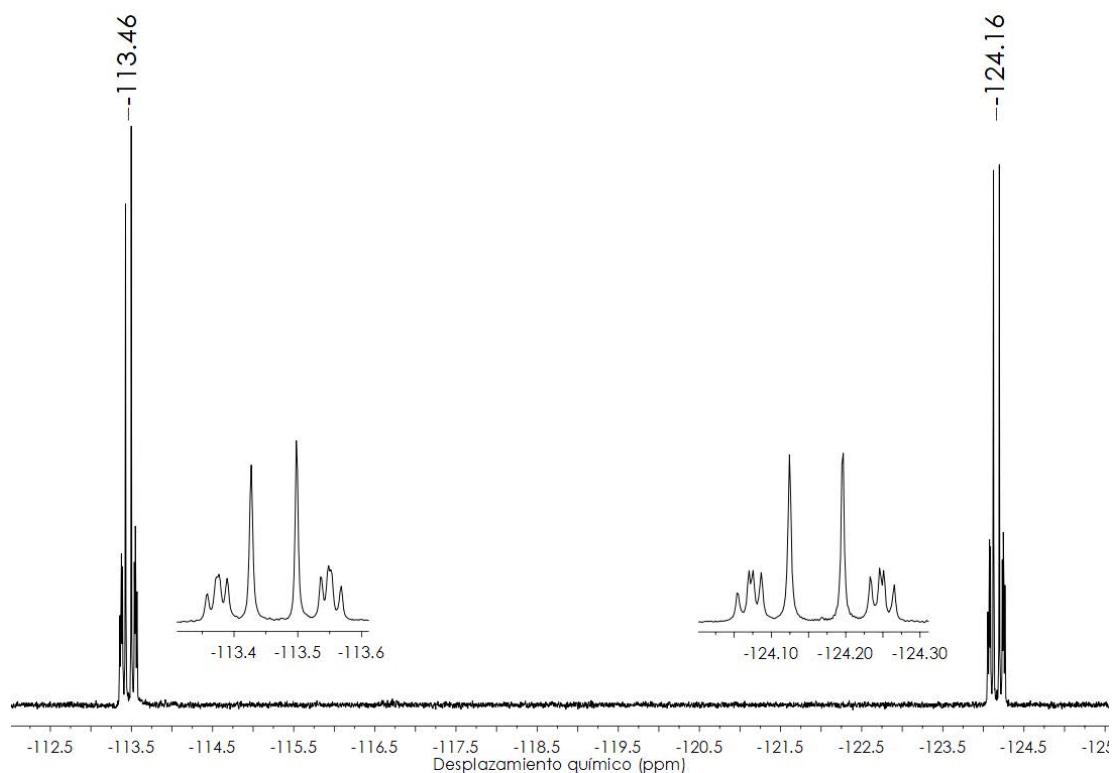
FT-IR (ATR): 1616, 1587, 1471, 1080, 779 y 372 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.32 (m, 2H, H₁), 8.03 (m, 2H, H₄), 7.94 (m, 2H, H₃), 7.36 ppm (m, 2H, H₂).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -113.5 (m, 4F, F_O) -124.2 ppm (m, 4F, F_M).

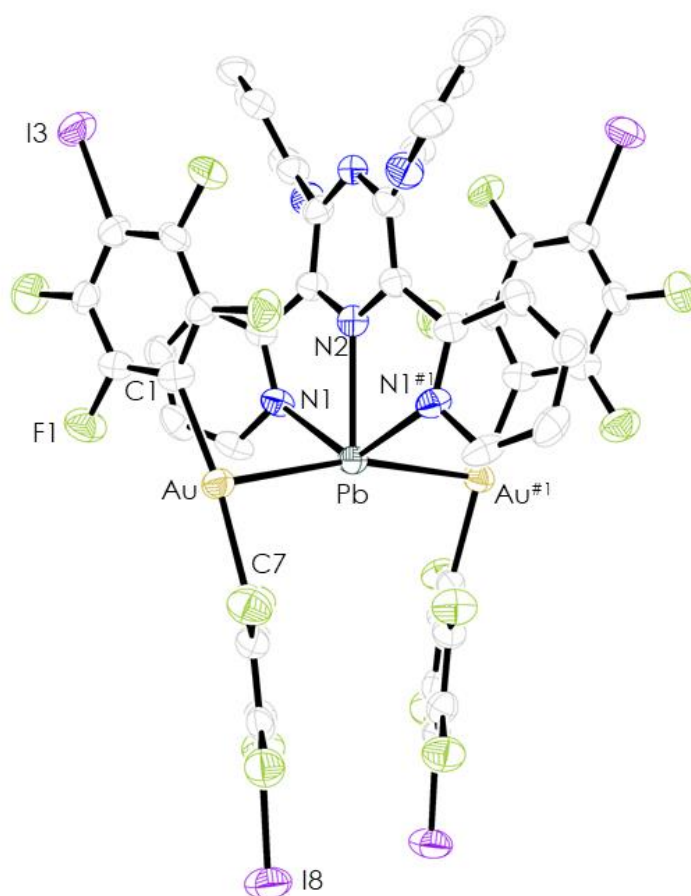


Datos estructurales del complejo $[\{Au(p-C_6F_4I)_2\}_2\{Pb(tpp)\}]_n$ (13).

Compuesto	13
Fórmula química	$C_{48}H_{16}PbAu_2F_{16}I_4N_6$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.375x0.150x0.150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	21.1367(10)
b / Å	15.6999(8)
c / Å	17.6676(7)
α / °	90
β / °	121.460(2)
γ / °	90
V / Å ³	5001.1(4)
Z	6
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.775
F(000)	3768
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	11.783
Reflexiones totales	19890
Reflexiones únicas	5540
Completado a θ_{max}	96.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0588
R [F > 2 σ (F)]	0.0347
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0708
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	5540
Nº parámetros	350
Nº restricciones	0
Goof	1.029
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.14

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	2.8946(3)	C(1)-Au-C(7)	172.4(2)
Au-C(1)	2.055(6)	N(1)-Pb-N(2)	65.24(12)
Au-C(7)	2.051(6)	N(1)-Pb-N(1) ^{#1}	130.5(2)
Pb-N(1)	2.508(7)	Au-Pb-Au ^{#1}	165.156(17)
Pb-N(2)	2.469(5)		

Estructura molecular del compuesto 13.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.14. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{PbCl(terpy)\}]$ (14)

Sobre una disolución de $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$ (0.142 g, 0.2 mmol) en 20 ml de metanol se añade $PbCl_2$ (0.056 g, 0.3 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de plata como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se añade el ligando terpiridina (0.047 g, 0.2 mmol) a la disolución. Tras dos horas de agitación, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado amarillo que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 81 %.

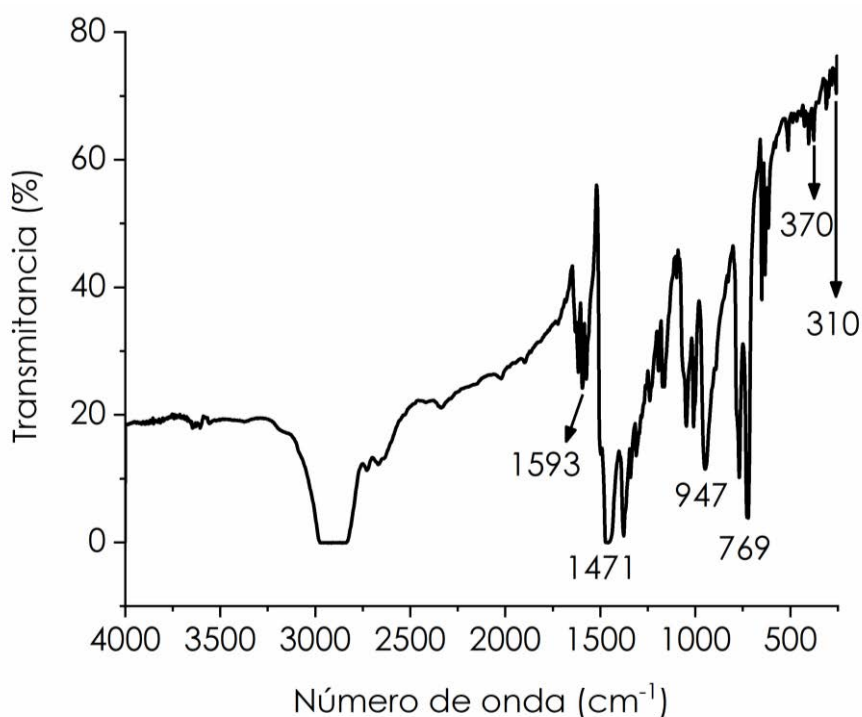
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{27}H_{11}AuClF_{10}N_3Pb$ (PM = 1007.02 g/mol): C 32.20, H 1.10, N 4.17. Obtenidos: C 31.83, H 1.58, N 4.57.

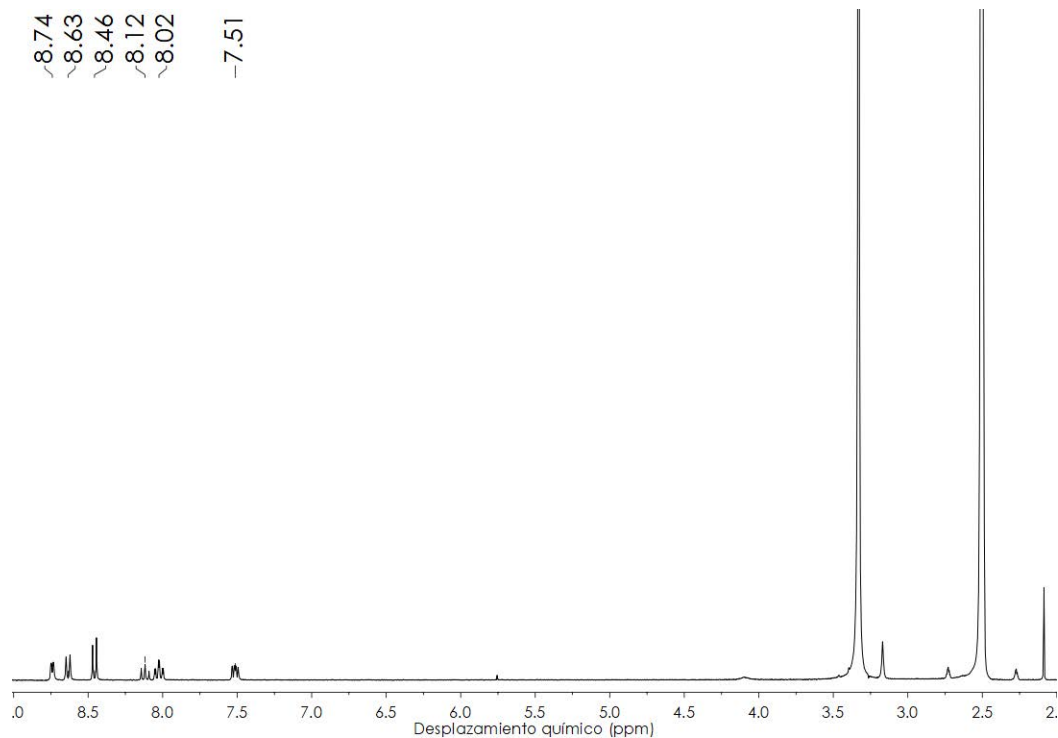
Λ_M (metanol): $99 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972 [AuPb(C_6F_5)_2(terpy)]^+$ y $m/z = 440 [Pb(terpy)]^{+2}$.

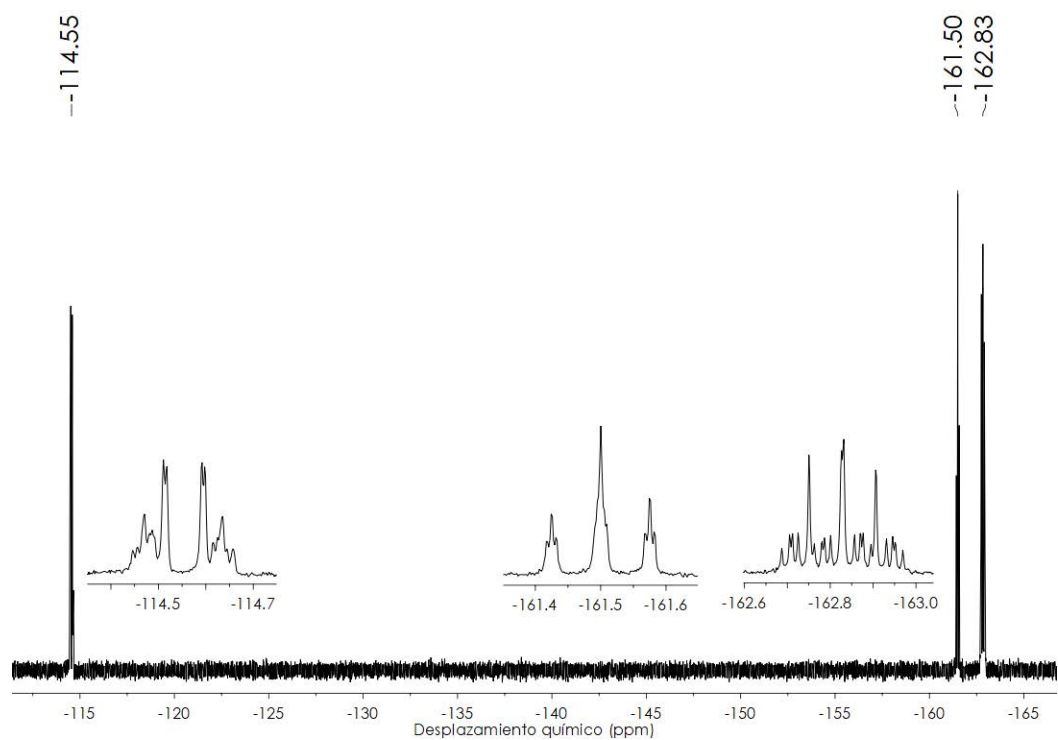
FT-IR (ATR): 1593, 1471, 947, 769, 370 y 310 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.74 (m, 2H, H_1), 8.63 (m, 2H, H_4), 8.46 (d, 2H, H_5 , $^3J(\text{H}_5-\text{H}_6) = 7.78$ Hz), 8.12 (t, 1H, H_6 , $^3J(\text{H}_6-\text{H}_5) = 7.78$ Hz), 8.02 (td, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3-\text{H}_4) = 7.60$ Hz, $^4J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 1.79$ Hz), 7.51 ppm (ddd, 2H, H_2 , $^3J(\text{H}_2-\text{H}_3) = 7.60$ Hz, $^3J(\text{H}_2-\text{H}_1) = 4.77$ Hz, $^4J(\text{H}_2-\text{H}_4) = 1.10$ Hz).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.1$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

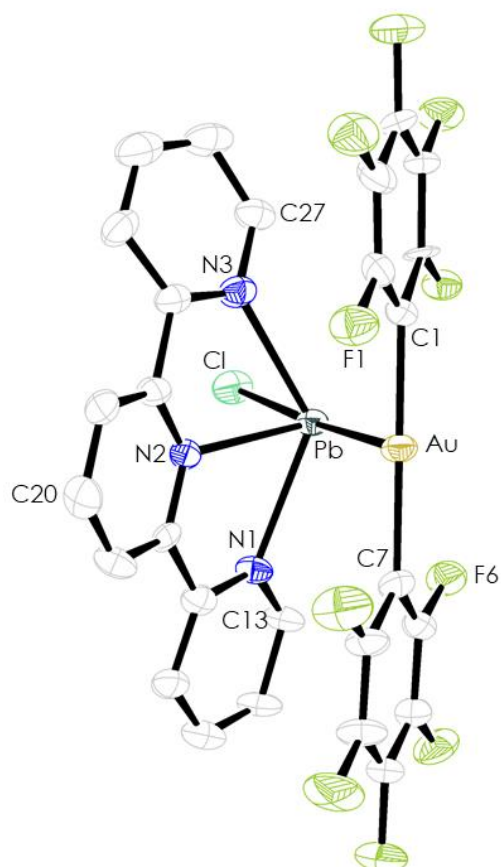


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{PbCl(terpy)\}]$ (14).

Compuesto	14
Fórmula química	$C_{27}H_{11}PbAuClF_{10}N_3$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.4x0.375x0.125
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	8.2744(8)
b / Å	8.3359(6)
c / Å	22.274(2)
α / °	92.745(5)
β / °	98.053(3)
γ / °	118.034(5)
V / Å ³	1331.3(2)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.5120
F(000)	915
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	50
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.080
Reflexiones totales	12232
Reflexiones únicas	4075
Completado a θ_{max}	93.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinó	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0719
R [F>2 σ (F)]	0.0980
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1490
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	4075
Nº parámetros	328
Nº restricciones	0
Goof	1.0141
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.67

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	3.2957(6)	Pb-N(3)	2.505(10)
Pb-Cl	2.573(3)	C(7)-Au-C(1)	177.3(4)
Au-C(1)	2.067(12)	N(1)-Pb-N(2)	64.6(3)
Au-C(7)	2.054(12)	N(1)-Pb-N(3)	127.9(3)
Pb-N(1)	2.538(10)	N(2)-Pb-N(3)	65.9(3)
Pb-N(2)	2.468(9)	Cl-Pb-Au	169.84(7)

Estructura molecular del compuesto 14.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.15. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_6\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}_2]$ (15)

Sobre una disolución del compuesto 12 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (0.15 g, 0.1 mmol) en 30 ml de acetona se añade el compuesto 13 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{PbCl}(\text{terpy})\}]$ (0.10 g, 0.1 mmol). Tras una hora de agitación constante, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado de color granate que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 68 %.

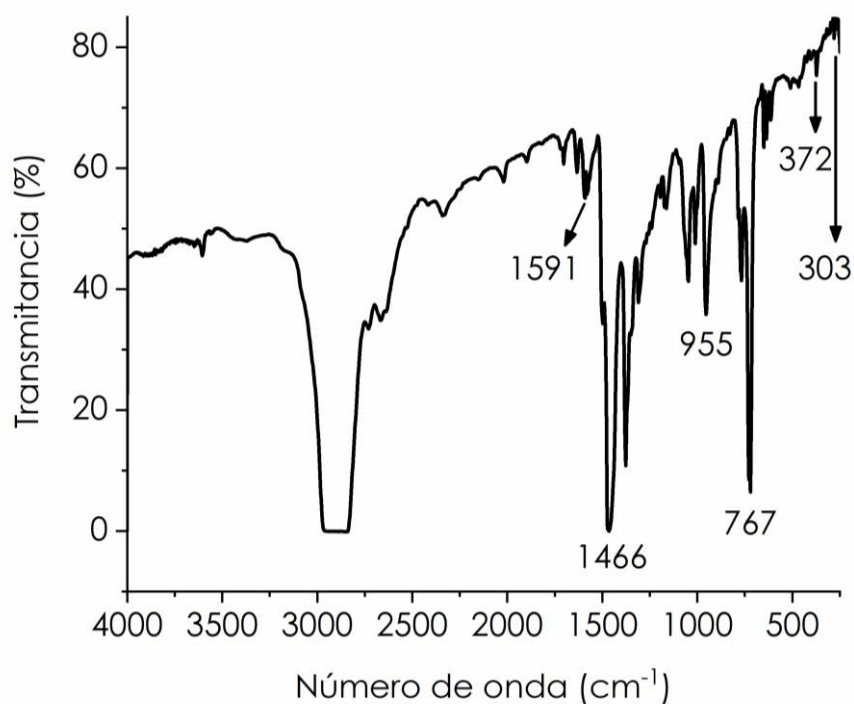
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{132}\text{H}_{44}\text{Au}_6\text{Cl}_2\text{F}_{60}\text{N}_{12}\text{Pb}_4$ (PM = 3627.35 g/mol): C 31.59, H 0.88, N 3.35. Obtenidos: C 32.66, H 1.03, N 3.29.

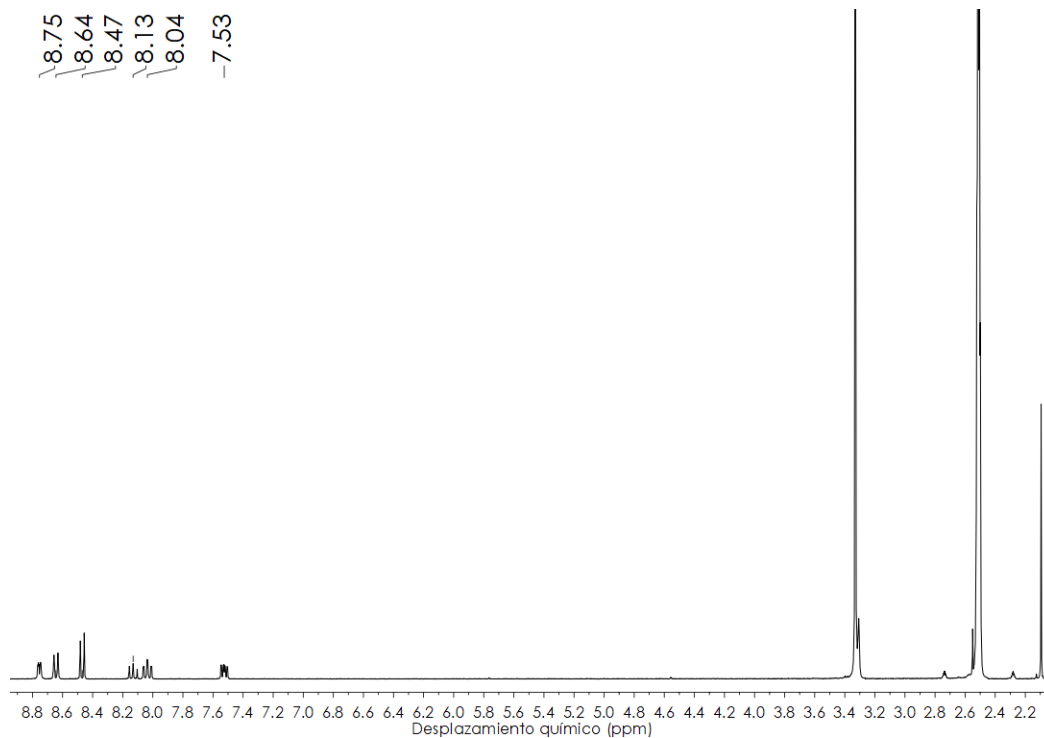
Λ_M (metanol): $365 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI $-$) $m/z = 530 [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, (MALDI $+$) $m/z = 972 [\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ y $m/z = 440 [\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$.

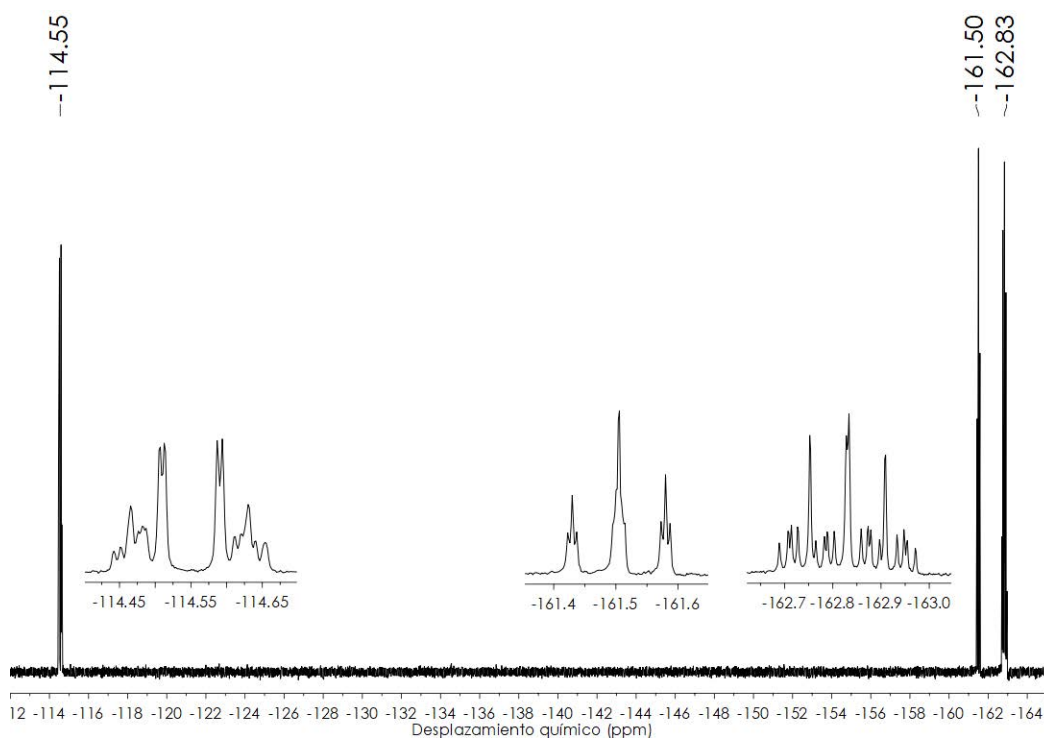
FT-IR (ATR): 1591, 1466, 955, 767, 372 y 303 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.75 (m, 2H, H₁), 8.64 (m, 2H, H₄), 8.47 (d, 2H, H₅, $^3J(\text{H}_5\text{-H}_6) = 7.70$ Hz), 8.13 (t, 1H, H₆, $^3J(\text{H}_6\text{-H}_5) = 7.70$ Hz), 8.04 (td, 2H, H₃, $^3J(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3\text{-H}_4) = 7.58$ Hz, $^4J(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.86$ Hz), 7.53 ppm (ddd, 2H, H₂, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.53$ Hz, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.78$ Hz, $^4J(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.20$ Hz).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_O), -161.5 (t, 2F, F_P, $^3J(\text{F}_P\text{-F}_M) = 21.6$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_M).

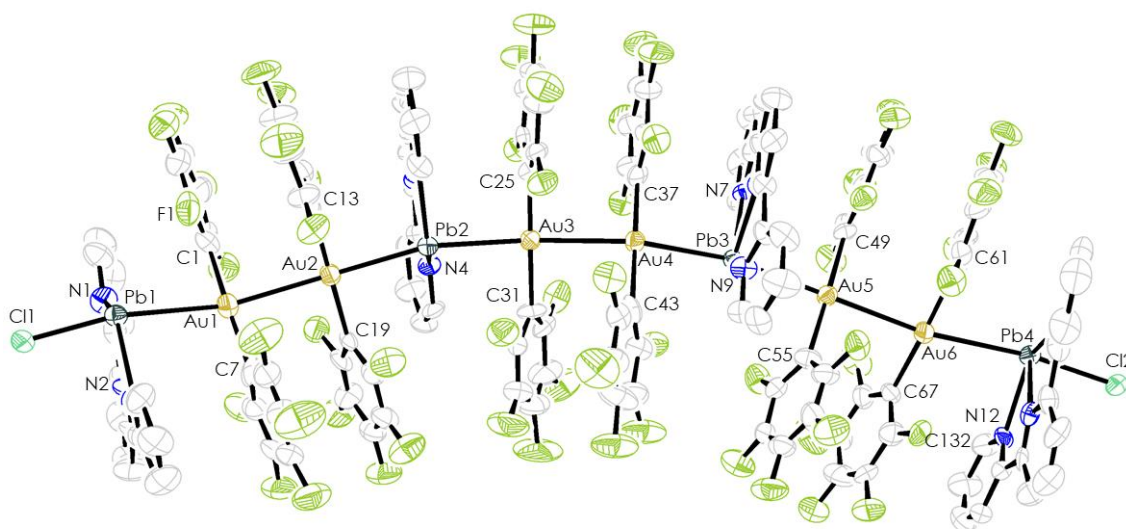


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_6\{PbCl(terpy)\}_2\{Pb(terpy)\}_2]$ (15).

Compuesto	15
Fórmula química	$C_{132}H_{44}Pb_4Au_6Cl_2F_{60}N_{12} \cdot 3.75tol$
Color del cristal	Rojo
Tamaño del cristal	0.125x0.1x0.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	13.8976(5)
b / Å	18.0913(7)
c / Å	35.1982(11)
α / °	85.340(2)
β / °	79.485(2)
γ / °	68.195(2)
V / Å ³	8077.0(5)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.2370
F(000)	5008
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	9.738
Reflexiones totales	28397
Reflexiones únicas	28397
Completado a θ_{max}	92.4
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0930
R [F > 2 σ (F)]	0.0670
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1453
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	28397
Nº parámetros	317
Nº restricciones	2152
Goof	1.0859
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	4.04

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb(1)	3.2183(9)	C(37)-Au(1)-C(43)	178.3(7)
Au(2)-Pb(2)	2.8837(9)	C(49)-Au(1)-C(55)	176.9(6)
Au(3)-Pb(2)	2.9332(9)	C(61)-Au(1)-C(67)	177.5(6)
Au(4)-Pb(3)	2.9315(9)	N(1)-Pb(1)-N(2)	63.3(4)
Au(6)-Pb(4)	3.2719(9)	Au(2)-Pb(2)-Au(3)	164.13(3)
Au(1)-Au(2)	3.0220(10)	Au(3)-Pb(3)-Au(5)	163.55(3)
Au(3)-Au(4)	2.9877(9)	Pb(1)-Au(1)-Au(2)	162.72(3)
Au(5)-Au(6)	3.0377(9)	Pb(2)-Au(2)-Au(1)	170.39(3)
Pb(1)-Cl(1)	3.319(4)	Pb(2)-Au(3)-Au(4)	165.26(3)
Pb(4)-Cl(2)	2.643(4)	Pb(3)-Au(4)-Au(3)	159.54(3)
Au(1)-C(1)	2.10(2)	Pb(3)-Au(5)-Au(6)	171.68(3)
Pb(1)-N(1)	2.581(13)	Pb(4)-Au(6)-Au(5)	170.95(3)
C(1)-Au(1)-C(7)	178.5(6)	Cl(1)-Pb(1)-Au(1)	162.77(12)
C(25)-Au(1)-C(31)	179.5(6)	Cl(2)-Pb(4)-Au(6)	166.63(10)

Estructura molecular del compuesto 15.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.16. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(NCMe)_2\}]_n$ (16)

Se mantiene en agitación constante una disolución del compuesto 8 $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (0.088 g, 0.4 mmol) en 10 ml de acetonitrilo. La evaporación del disolvente hasta sequedad conduce a la aparición de un precipitado amarillo en un rendimiento casi cuantitativo.

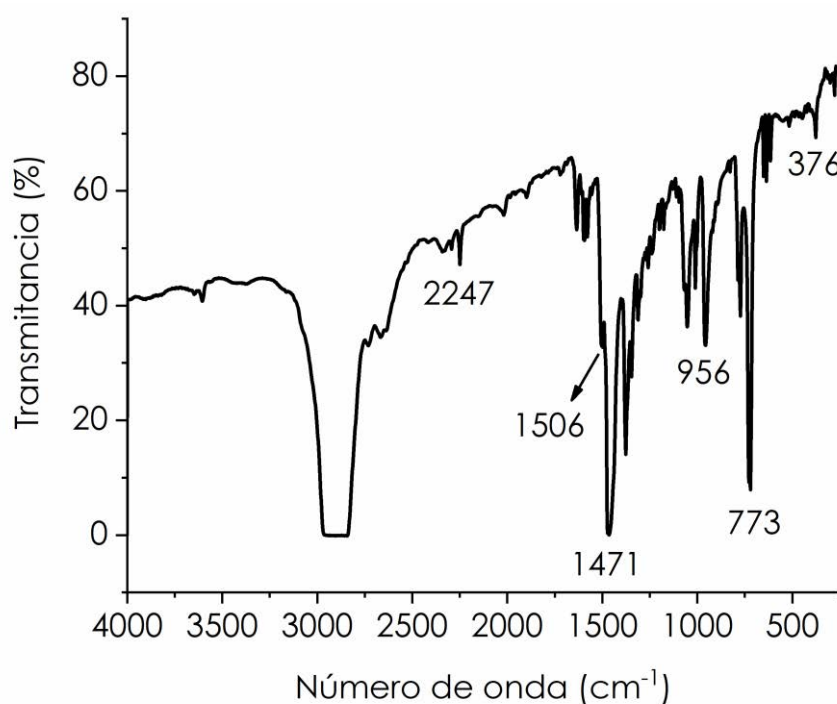
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{43}H_{17}Au_2F_{20}N_5Pb$ (PM = 1584.64 g/mol): C 32.59, H 1.08, N 4.42. Obtenidos: C 32.22, H 1.01, N 4.31.

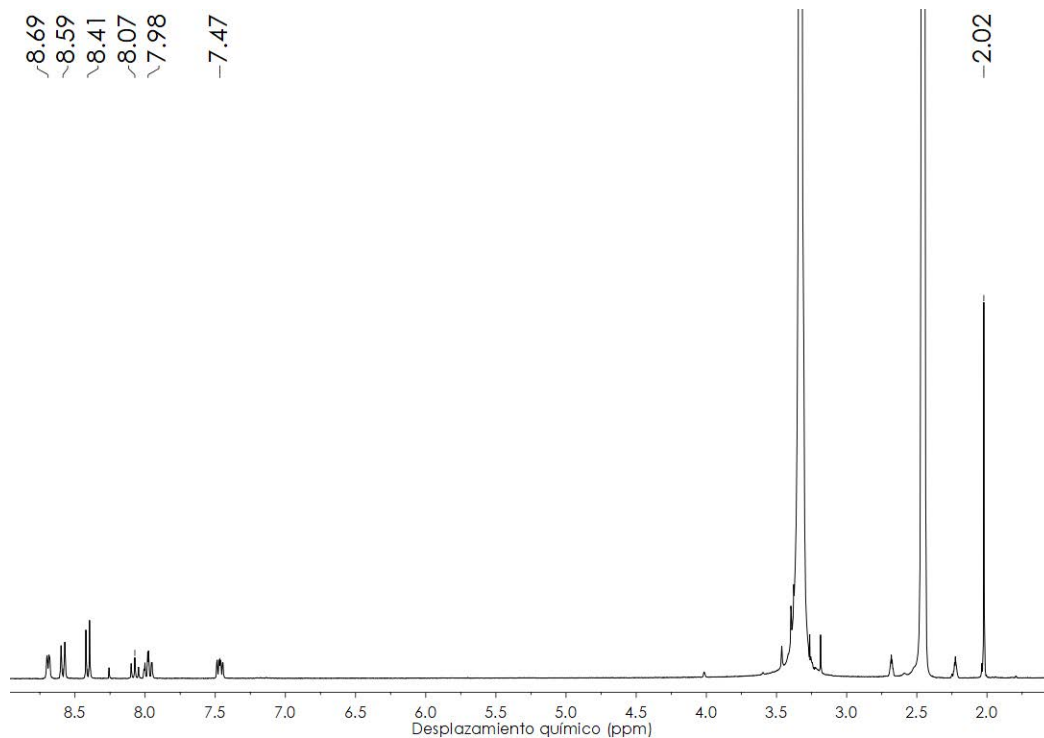
Λ_M (acetona): $227 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972 [AuPb(C_6F_5)_2(terpy)]^+$ y $m/z = 440 [Pb(terpy)]^{+2}$.

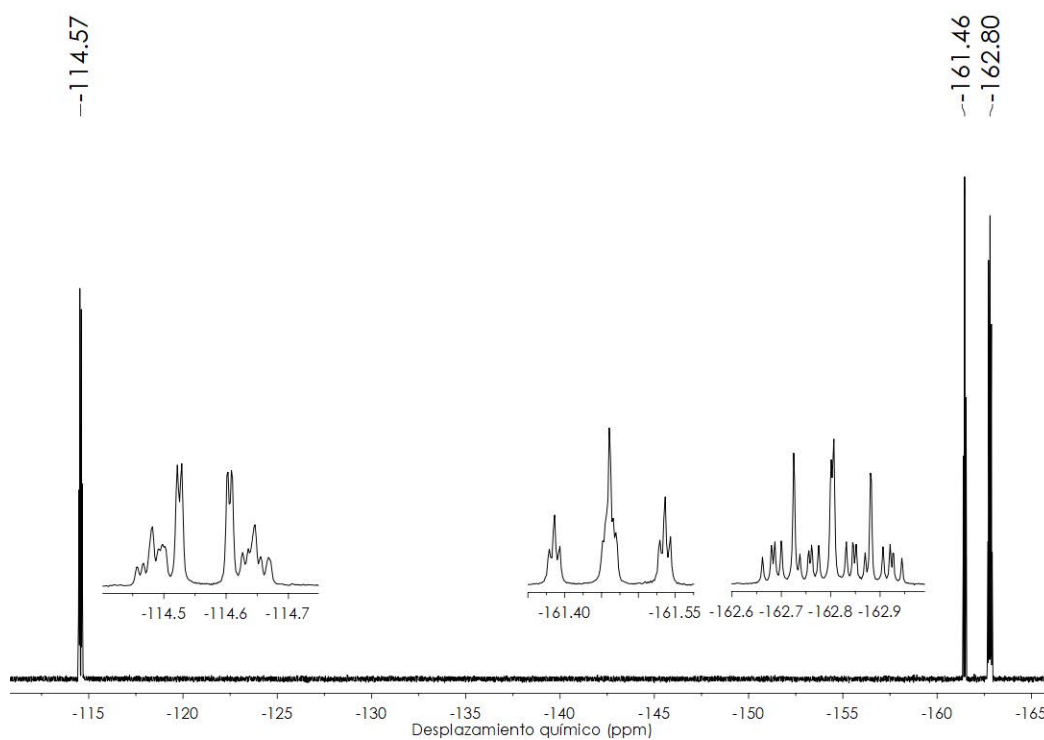
FT-IR (ATR): 2247, 1506, 1471, 956, 773 y 376 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.69 (m, 2H, H_1), 8.59 (m, 2H, H_4), 8.41 (d, 2H, H_5 , $^3J(\text{H}_5-\text{H}_6) = 7.80$ Hz), 8.07 (t, 1H, H_6 , $^3J(\text{H}_6-\text{H}_5) = 7.80$ Hz), 7.98 (td, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3-\text{H}_4) = 7.55$ Hz, $^4J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 1.78$ Hz), 7.47 ppm (ddd, 2H, H_2 , $^3J(\text{H}_2-\text{H}_3) = 7.55$ Hz, $^3J(\text{H}_2-\text{H}_1) = 4.77$ Hz, $^4J(\text{H}_2-\text{H}_4) = 1.04$ Hz), 2.02 (s, 3H, CH_3).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.4$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

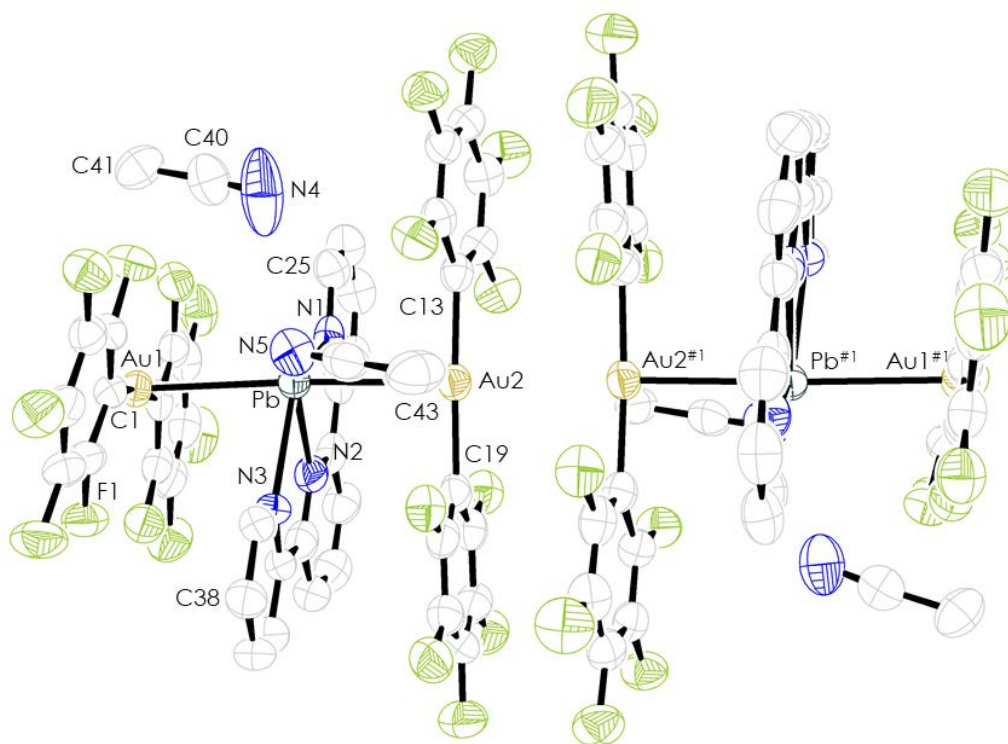


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(NCMe)_2\}]_n$ (16).

Compuesto	16
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3 \cdot 2NCMe$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.148x0.094x0.063
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
a / Å	13.3822(11)
b / Å	16.9843(16)
c / Å	20.4646(18)
α / °	69.099(3)
β / °	77.706(4)
γ / °	88.931(4)
V / Å ³	4237.3(7)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.482
F(000)	2914
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	11.001
Reflexiones totales	134396
Reflexiones únicas	20241
Completado a θ_{max}	99.7
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinó	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0507
R [F>2 σ (F)]	0.0459
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1432
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	20241
Nº parámetros	1283
Nº restricciones	0
GooF	1.019
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	5.78

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.9827(5)	Pb-N(3)	2.495(7)
Au(2)-Pb	2.9781(5)	Pb-N(4)	3.314
Au(1)-Au(1) ^{#1}	3.4343(5)	Pb-N(5)	3.465
Au(2)-Au(2) ^{#1}	3.3620(7)	C(1)-Au(1)-C(7)	174.2(4)
Au(1)-C(1)	2.045(9)	N(1)-Pb-(N2)	88.39(18)
Pb-N(1)	2.551(8)	Au(1)-Pb-Au(2)	177.251(15)
Pb-N(2)	2.486(8)	Pb-Au(2)-Au(2) ^{#1}	158.693(19)

Estructura molecular del compuesto 16.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.17. Síntesis de $\{[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]\cdot tolueno\}_n$ (17)

Se mantiene en agitación constante una disolución del compuesto 8 $\{[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]\}_n$ (0.088 g, 0.4 mmol) en 10 ml de tolueno. La evaporación del disolvente hasta sequedad conduce a la aparición de un precipitado verde en un rendimiento casi cuantitativo.

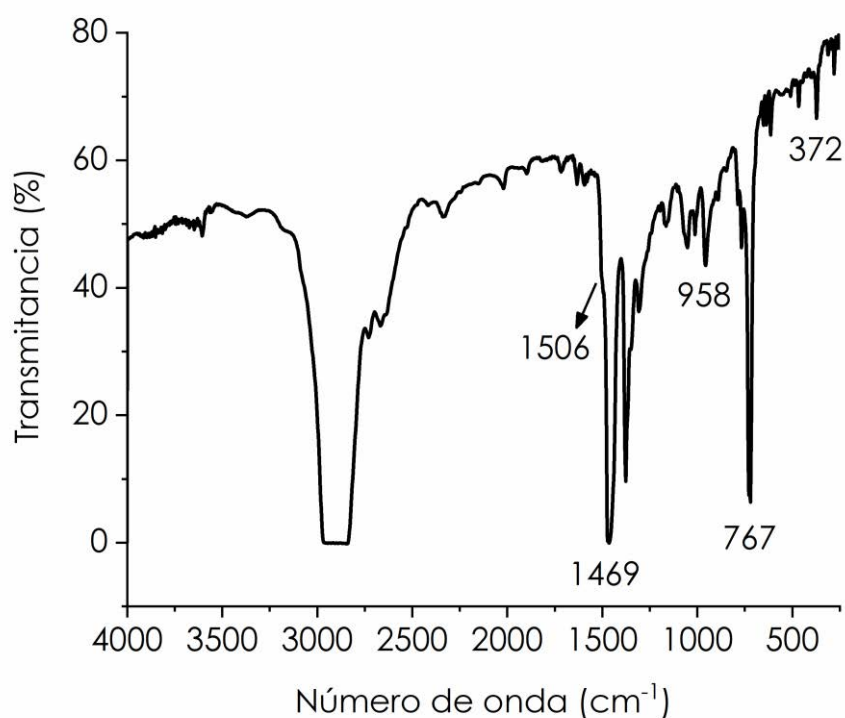
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{46}H_{19}Au_2F_{20}N_3Pb$ (PM = 1594.68 g/mol): C 34.64, H 1.20, N 2.64. Obtenidos: C 34.41, H 1.04, N 2.83.

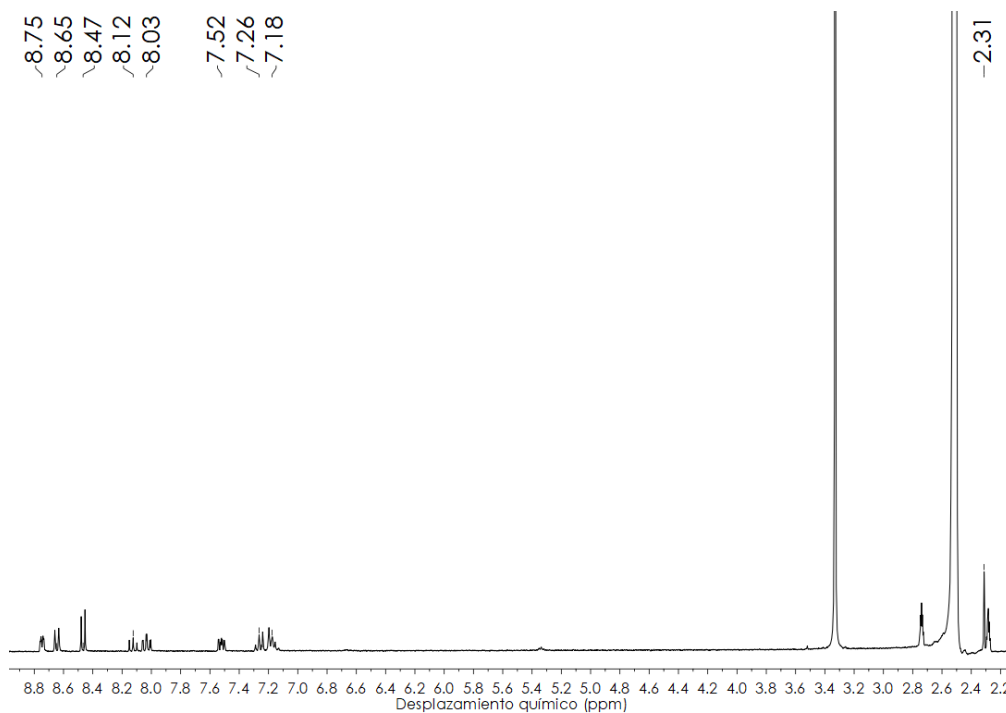
Λ_M (acetona): $216 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972 [AuPb(C_6F_5)_2(terpy)]^+$ y $m/z = 440 [Pb(terpy)]^{+2}$.

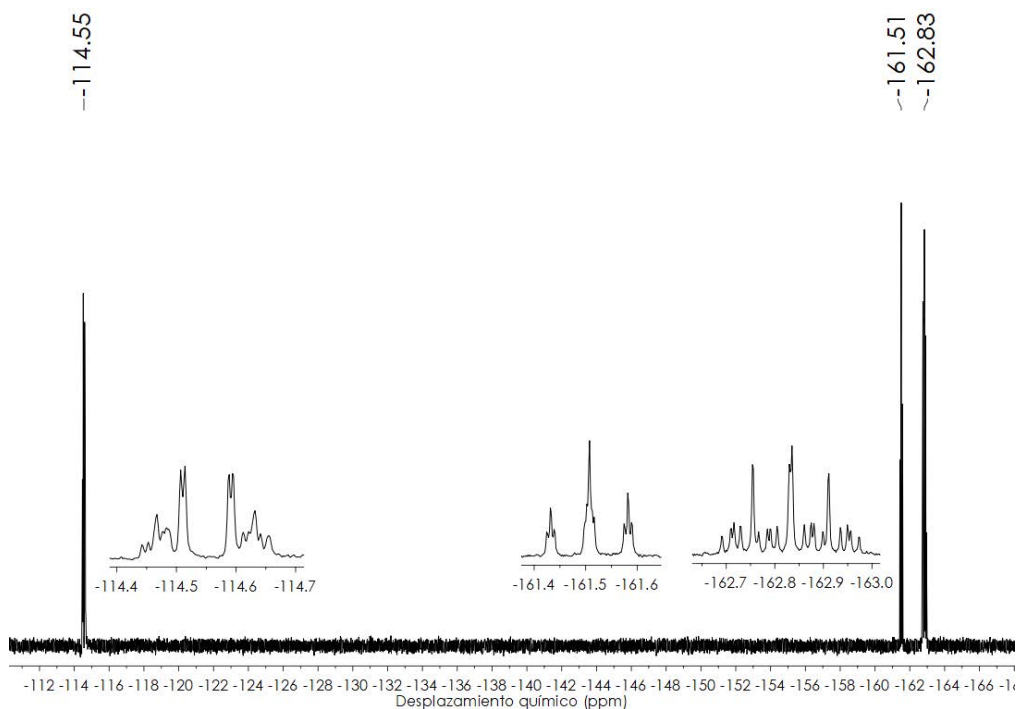
FT-IR (ATR): 1506, 1469, 958, 767 y $372 cm^{-1}$.



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.75 (m, 2H, H₁), 8.65 (m, 2H, H₄), 8.47 (d, 2H, H₅, $^3J(\text{H}_5\text{-H}_6) = 7.77$ Hz), 8.12 (t, 1H, H₆, $^3J(\text{H}_6\text{-H}_5) = 7.77$ Hz), 8.03 (td, 2H, H₃, $^3J(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3\text{-H}_4) = 7.53$ Hz, $^4J(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.79$ Hz), 7.52 (ddd, 2H, H₂, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.53$ Hz, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.82$ Hz, $^4J(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.10$ Hz), 7.26 (m, 2H, CH), 7.18 (m, 3H, CH), 2.31 ppm (s, 3H, CH₃).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.5 (t, 2F, F_p, $^3J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 21.4$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

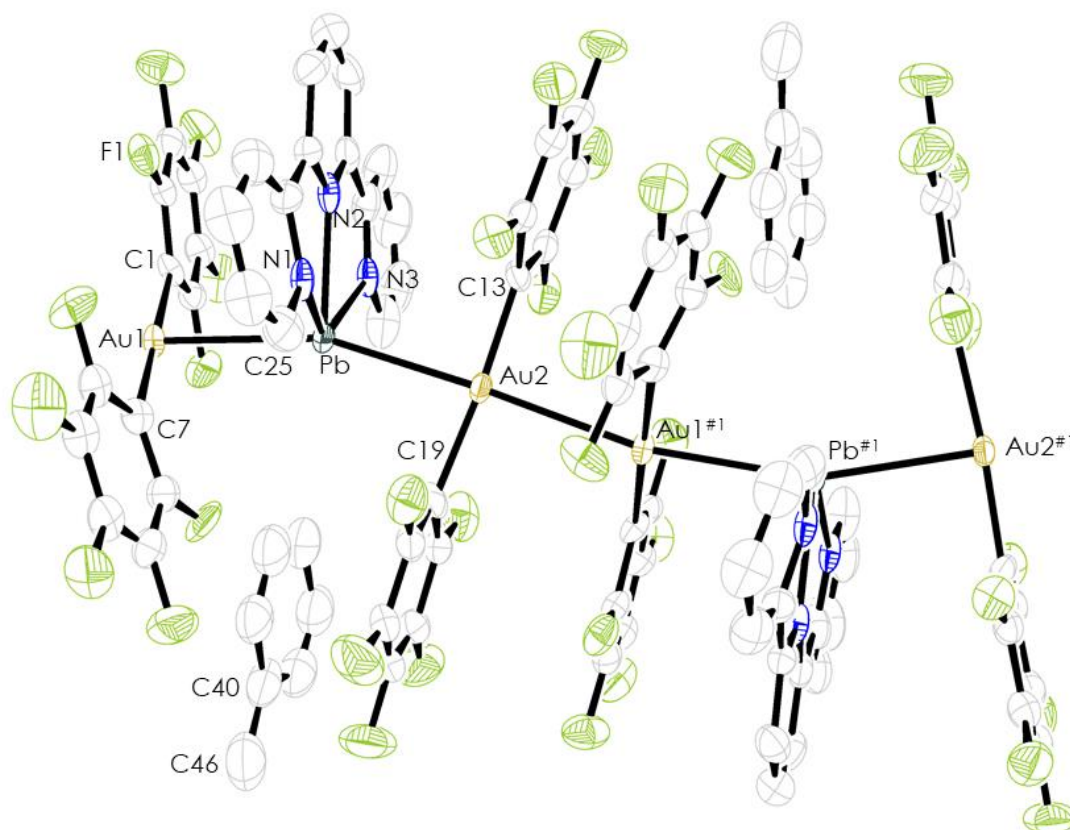


Datos estructurales del complejo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot \text{tolueno}_n$ (17).

Compuesto	17
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3 \cdot \text{tolueno}$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.125x0.075x0.075
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	11.7382(5)
b / Å	25.0335(13)
c / Å	15.6517(6)
α / °	90
β / °	105.334(3)
γ / °	90
V / Å ³	4435.5(3)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.388
F(000)	2944
T / °C	-100
$2\theta_{\max}$ / °	55
Coefficiente de absorción $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	10.509
Reflexiones totales	28760
Reflexiones únicas	9615
Completado a θ_{\max}	94.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0973
R [F > 2 σ (F)]	0.0607
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1431
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	9615
Nº parámetros	639
Nº restricciones	266
GooF	1.003
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.23

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.8446(15)	Pb-N(3)	2.50(2)
Au(2)-Pb	2.8878(11)	C(1)-Au(1)-C(7)	175.8(11)
Au(1)-Au(2)	2.9315(15)	N(1)-Pb-N(2)	65.1(7)
Au(1)-C(1)	2.06(3)	Au(1)-Pb-Au(2)	160.21(4)
Pb-N(1)	2.48(2)	Pb-Au(2)-Au(1)	176.98(5)
Pb-N(2)	2.454(19)		

Estructura molecular del compuesto 17.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.18. Síntesis de $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2[\text{Pb}(\text{terpy})]\} \cdot \text{NCPH}_n$ (18)

Se mantiene en agitación constante una disolución del compuesto 8 $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2[\text{Pb}(\text{terpy})]\}_n$ (0.088 g, 0.4 mmol) en 10 ml de benzonitrilo. La evaporación del disolvente hasta sequedad conduce a la aparición de un precipitado verde en un rendimiento casi cuantitativo.

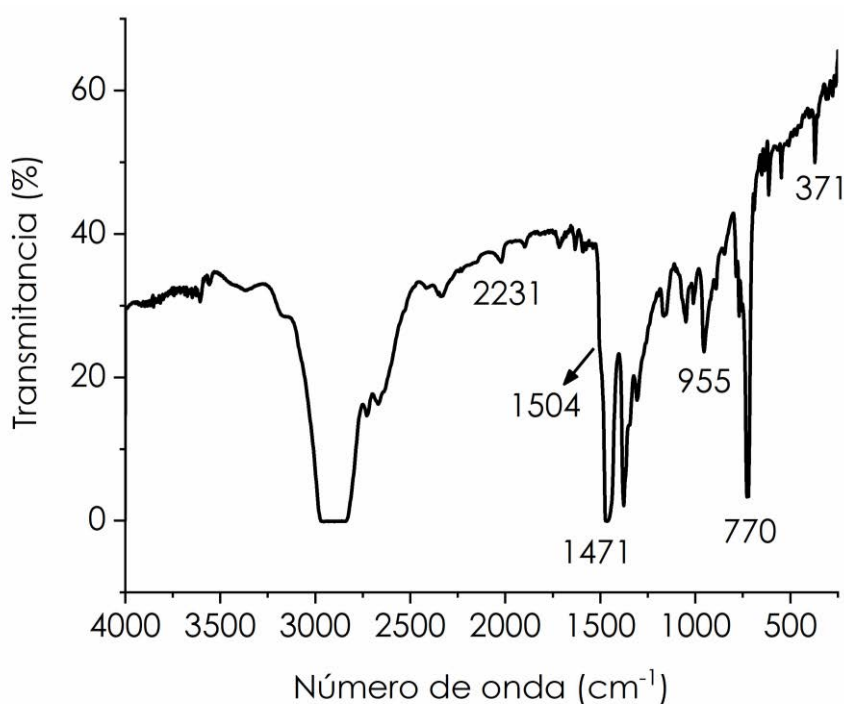
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{46}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Pb}$ (PM = 1602.64 g/mol): C 34.41, H 1.00, N 3.49. Obtenidos: C 34.06, H 1.30, N 3.75.

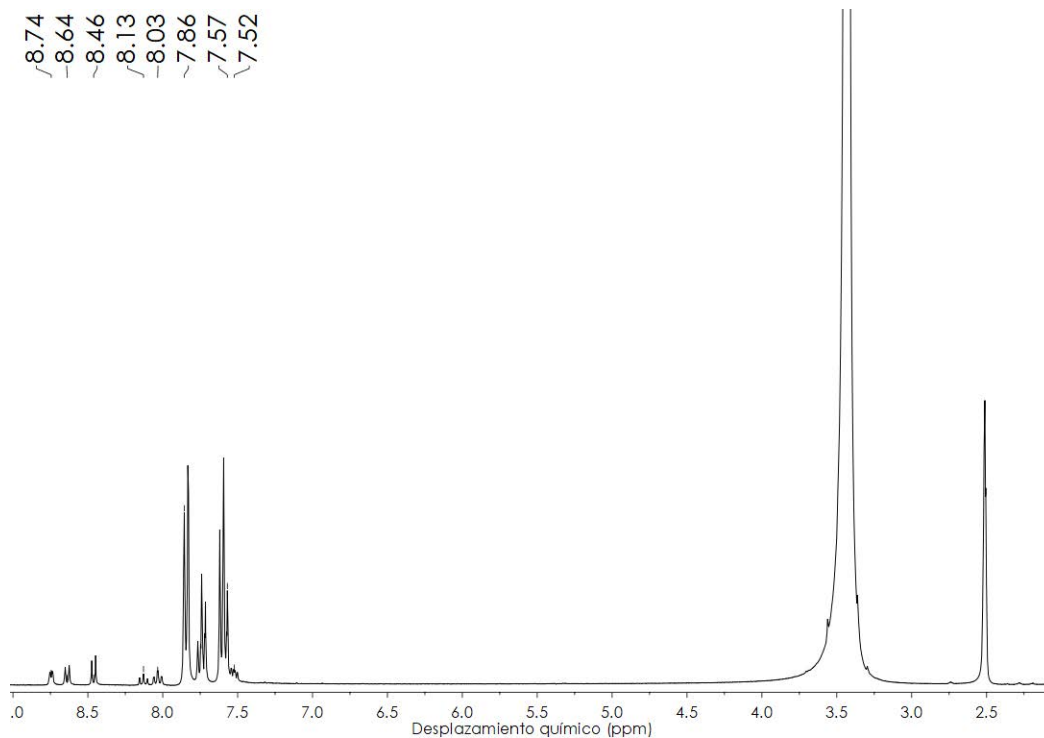
Λ_M (acetona): $241 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972$ $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ y $m/z = 440$ $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$.

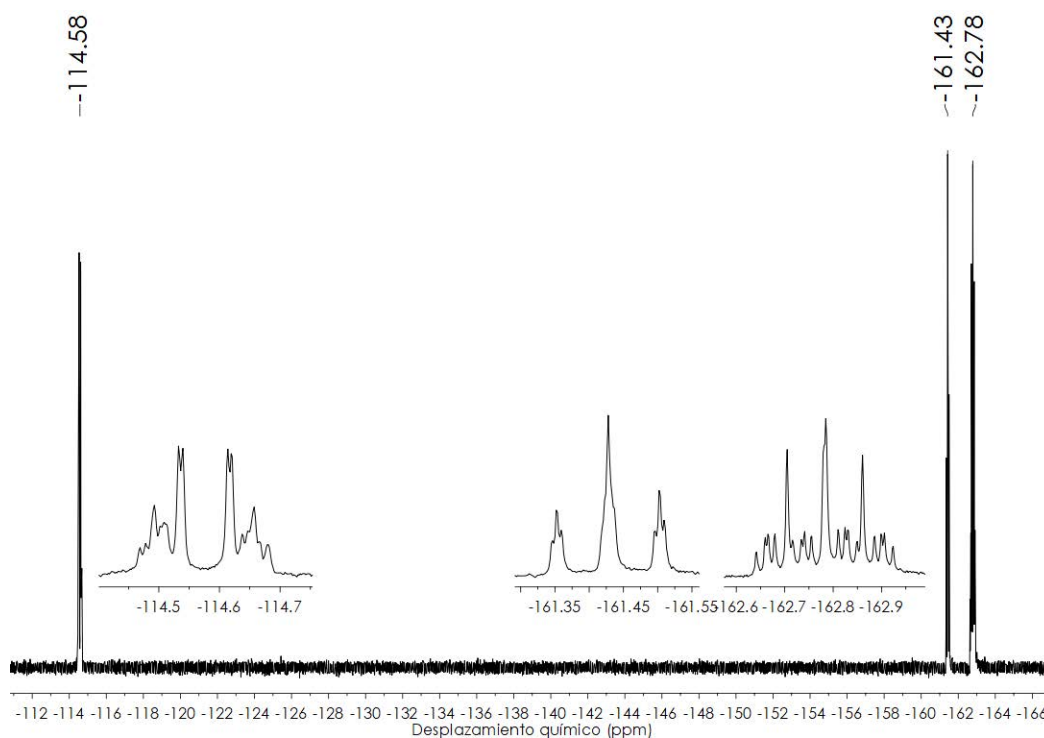
FT-IR (ATR): 2231, 1504, 1471, 955, 770 y 371 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.74 (m, 2H, H_1), 8.64 (m, 2H, H_4), 8.46 (d, 2H, H_5 , $^3J(\text{H}_5-\text{H}_6) = 7.83$ Hz), 8.13 (t, 1H, H_6 , $^3J(\text{H}_6-\text{H}_5) = 7.83$ Hz), 8.03 (td, 2H, H_3 , $^3J(\text{H}_3-\text{H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3-\text{H}_4) = 7.58$ Hz, $^4J(\text{H}_3-\text{H}_1) = 1.74$ Hz), 7.52 (ddd, 2H, H_2 , $^3J(\text{H}_2-\text{H}_3) = 7.58$ Hz, $^3J(\text{H}_2-\text{H}_1) = 4.80$ Hz, $^4J(\text{H}_2-\text{H}_4) = 1.05$ Hz), 7.86-7.57 ppm (m, 5H, CH).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_o), -161.4 (t, 2F, F_p , $^3J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 21.2$ Hz), -162.8 ppm (m, 4F, F_m).

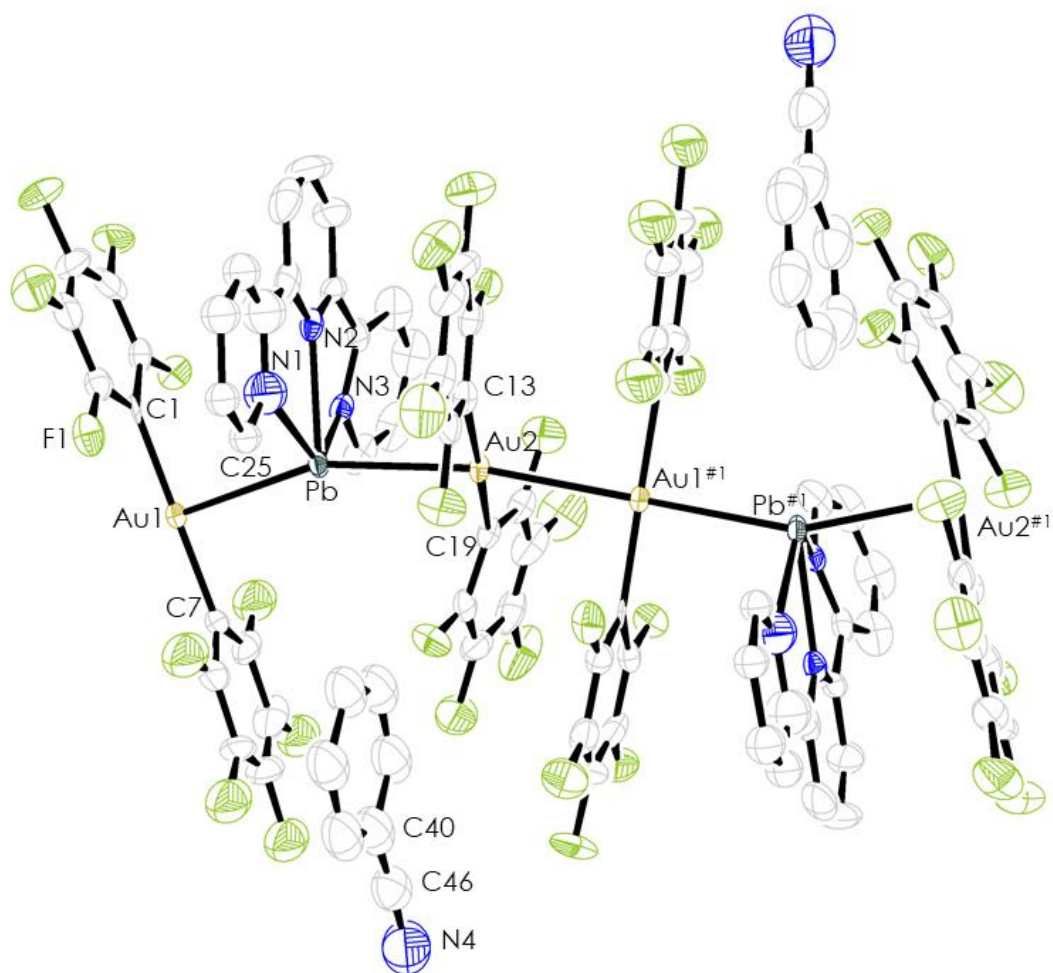


Datos estructurales del complejo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot NCP_h\}_n$ (18).

Compuesto	18
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3 \cdot NCP_h$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.255x0.100x0.031
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	11.6180(10)
b / Å	25.171(2)
c / Å	15.6465(13)
α / °	90
β / °	105.835(3)
γ / °	90
V / Å ³	4402.0(7)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.423
F(000)	2960
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	54
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.590
Reflexiones totales	50529
Reflexiones únicas	9017
Completado a θ_{max}	92.2
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0392
R [F > 2 σ (F)]	0.0318
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0750
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	9017
Nº parámetros	502
Nº restricciones	151
Goof	1.032
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.42

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Pb-Au(1)	2.8680(6)	Pb-N(3)	2.483(6)
Pb-Au(2)	2.8401(7)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.6(6)
Au(1)-Au(2)	2.8990(7)	N(1)-Pb-N(2)	64.7(4)
Au(1)-C(1)	2.048(14)	Au(1)-Pb-Au(2)	157.12(2)
Pb-N(1)	2.511(7)	Pb-Au(2)-Au(1)	170.32(2)
Pb-N(2)	2.457(12)	Pb-Au(1)-Au(2)	176.05(2)

Estructura molecular del compuesto 18.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.19. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})(\text{THF})\}]\cdot\text{THF}$ (19)

Se mantiene en agitación constante una disolución del compuesto 8 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (0.088 g, 0.4 mmol) en 10 ml de THF. La evaporación del disolvente hasta sequedad conduce a la aparición de un precipitado verde en un rendimiento casi cuantitativo.

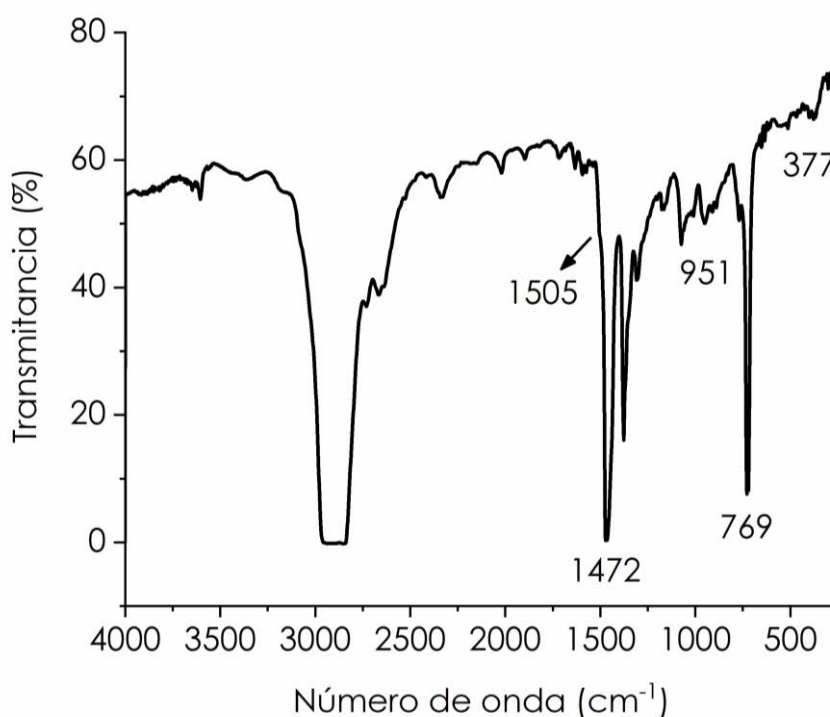
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{47}\text{H}_{27}\text{Au}_2\text{O}_2\text{F}_{20}\text{N}_3\text{Pb}$ (PM = 1646.76 g/mol): C 34.28, H 1.65, N 2.55. Obtenidos: C 34.45, H 1.71, N 2.66.

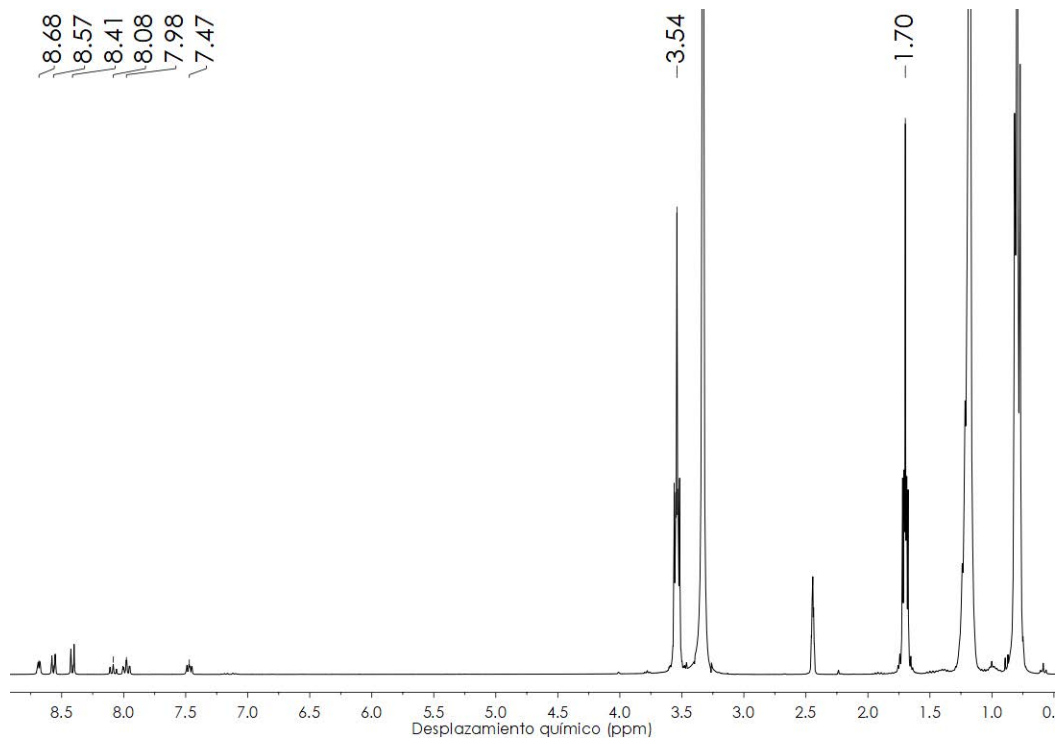
Λ_M (acetona): $219 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 530$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 972$ $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{terpy})]^+$ y $m/z = 440$ $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{+2}$.

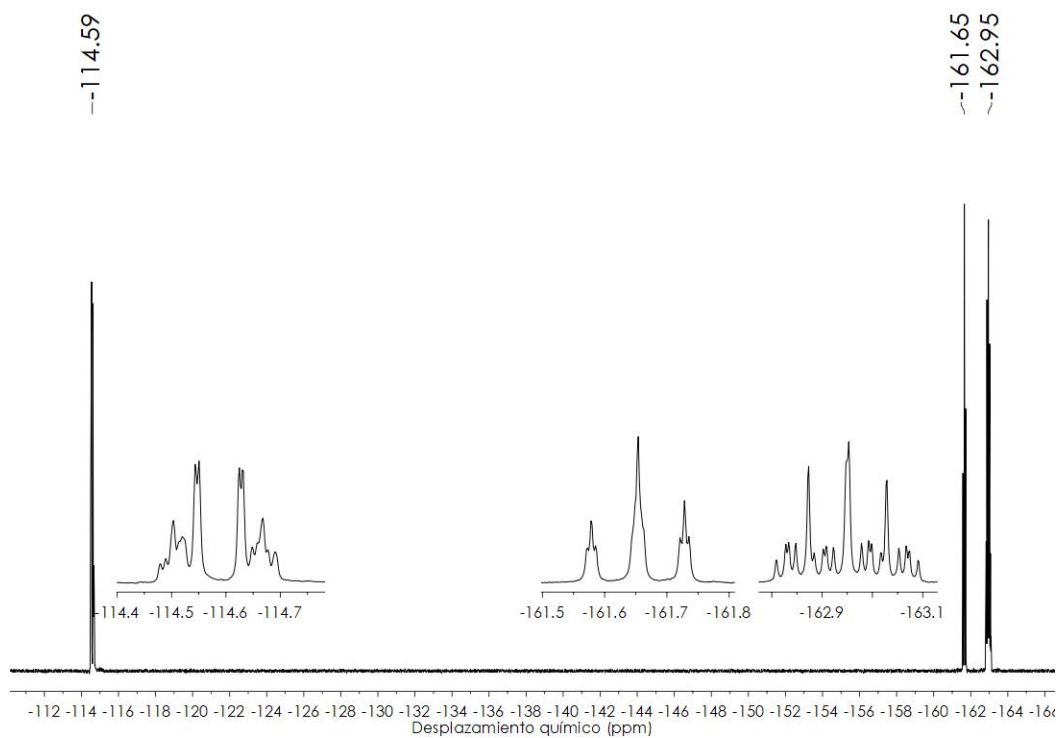
FT-IR (ATR): 1505, 1472, 951, 769 y 377 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.68 (m, 2H, H₁), 8.57 (m, 2H, H₄), 8.41 (d, 2H, H₅, $^3J(\text{H}_5\text{-H}_6) = 7.80$ Hz), 8.08 (t, 1H, H₆, $^3J(\text{H}_6\text{-H}_5) = 7.80$ Hz), 7.98 (td, 2H, H₃, $^3J(\text{H}_3\text{-H}_2) \sim ^3J(\text{H}_3\text{-H}_4) = 7.56$ Hz, $^4J(\text{H}_3\text{-H}_1) = 1.78$ Hz), 7.47 (ddd, 2H, H₂, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_3) = 7.56$ Hz, $^3J(\text{H}_2\text{-H}_1) = 4.80$ Hz, $^4J(\text{H}_2\text{-H}_4) = 1.05$ Hz), 3.54 (m, 2H, CH₂), 1.70 ppm (m, 2H, CH₂).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 4F, F_O), -161.7 (t, 2F, F_p, $^3J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 21.1$ Hz), -163.0 ppm (m, 4F, F_m).

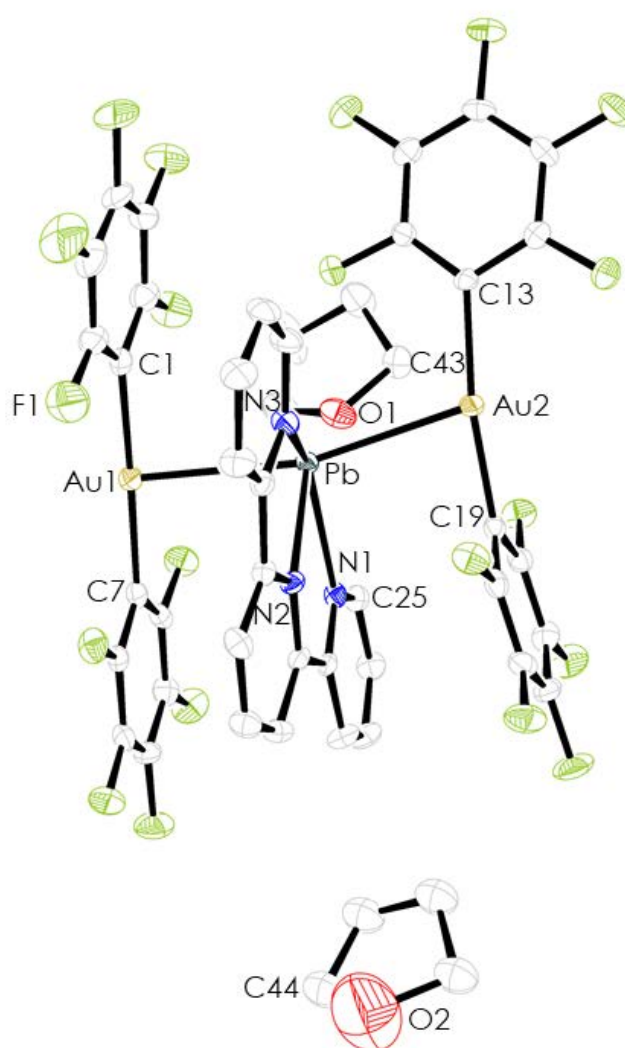


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(THF)\}]\cdot THF$ (19).

Compuesto	19
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3\cdot 2THF$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.250x0.248x0.247
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	9.4745(10)
b / Å	14.2971(15)
c / Å	17.8209(17)
α / °	107.528(3)
β / °	94.633(3)
γ / °	93.988(4)
V / Å ³	2283.2(4)
Z	2
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.395
F(000)	1532
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.215
Reflexiones totales	48068
Reflexiones únicas	10904
Completado a θ_{max}	99.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0405
R [F>2 σ (F)]	0.0262
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0582
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	10904
Nº parámetros	658
Nº restricciones	0
GooF	1.044
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.84

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Pb-Au(1)	2.9645(3)	Pb-N(3)	2.566(3)
Pb-Au(2)	2.9263(3)	Au(1)-C(1)	2.049(5)
Pb-O(1)	2.787	C(1)-Au(1)-C(7)	177.09(18)
Pb-N(1)	2.513(3)	N(1)-Pb-N(2)	65.73(11)
Pb-N(2)	2.156(3)	Au(1)-Pb-Au(2)	163.965(7)

Estructura molecular del compuesto 19.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.20. Síntesis de $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)(\text{tht})]$ (20)

Sobre una disolución de $1,2\text{-C}_6\text{Br}_2\text{F}_4$ (0.681 ml, 5.0 mmol) en 40 ml de éter se añade gota a gota una disolución de LiBu_n en hexano (3.125 ml, 5.0 mmol) a 203 K. Tras dos horas de agitación, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (1.924 g, 3.75 mmol) y se mantiene otras tres horas a esa temperatura. La mezcla de reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta que se observa la aparición de un precipitado blanco, ya que este compuesto precipita en disolución de éter frío, obteniéndose así una primera fracción del compuesto. La posterior precipitación con *n*-hexano da lugar a una segunda fracción del mismo.

Rendimiento: 77 %.

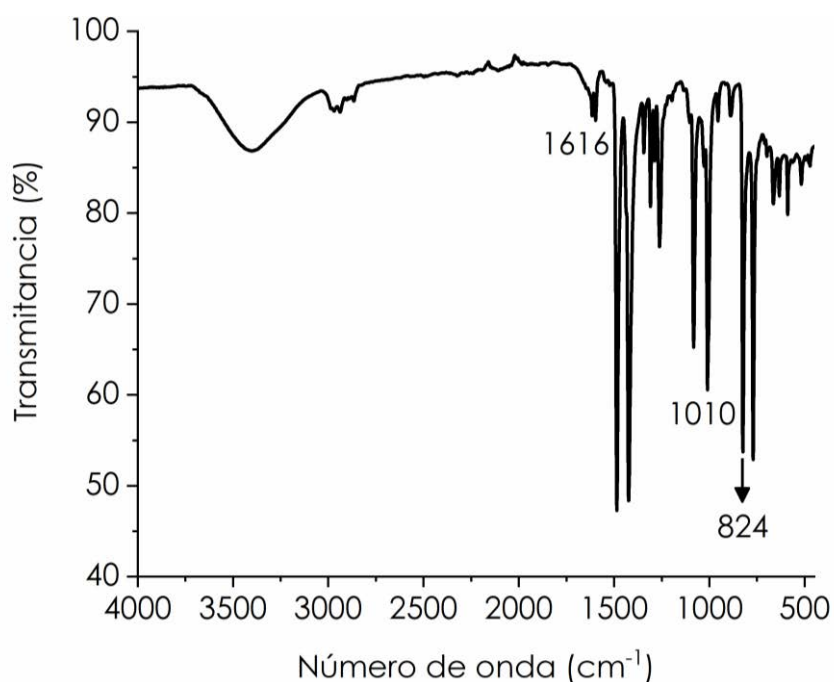
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AuSBrF}_4$ (PM = 513.10 g/mol): C 23.41, H 1.57, S 6.25. Obtenidos: C 23.63, H 1.74, S 6.38.

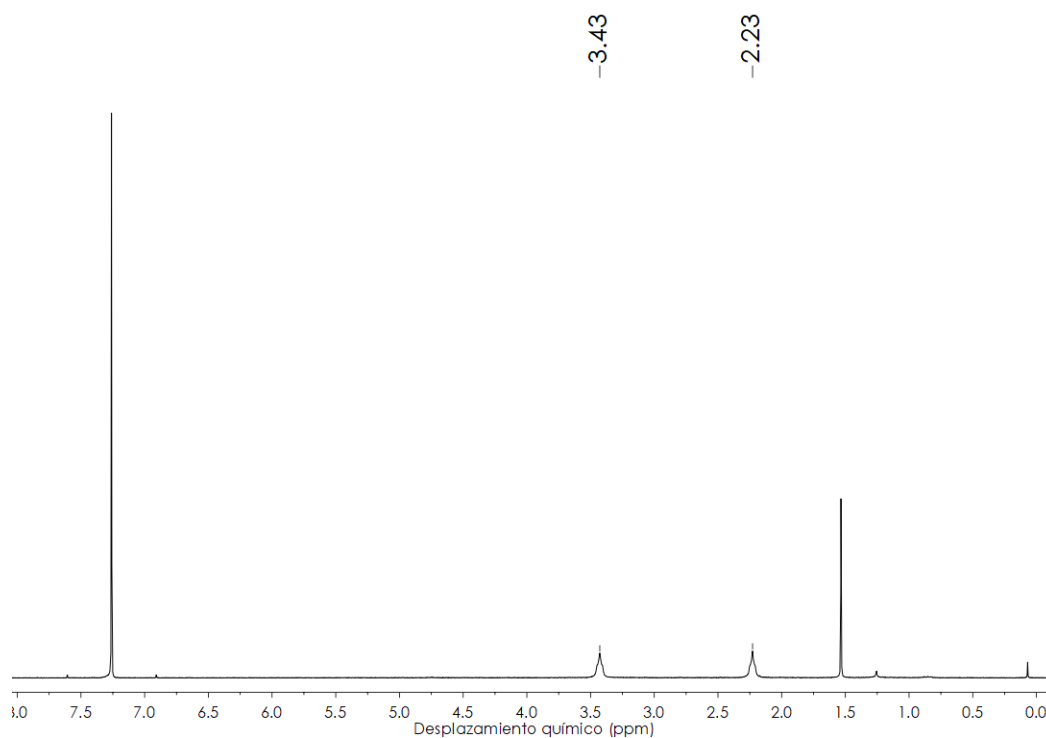
Λ_M (acetona): $28 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI $-$) $m/z = 653$ $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$ y $m/z = 885$ $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_2]^-$; (MALDI $+$) $m/z = 373$ $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+$.

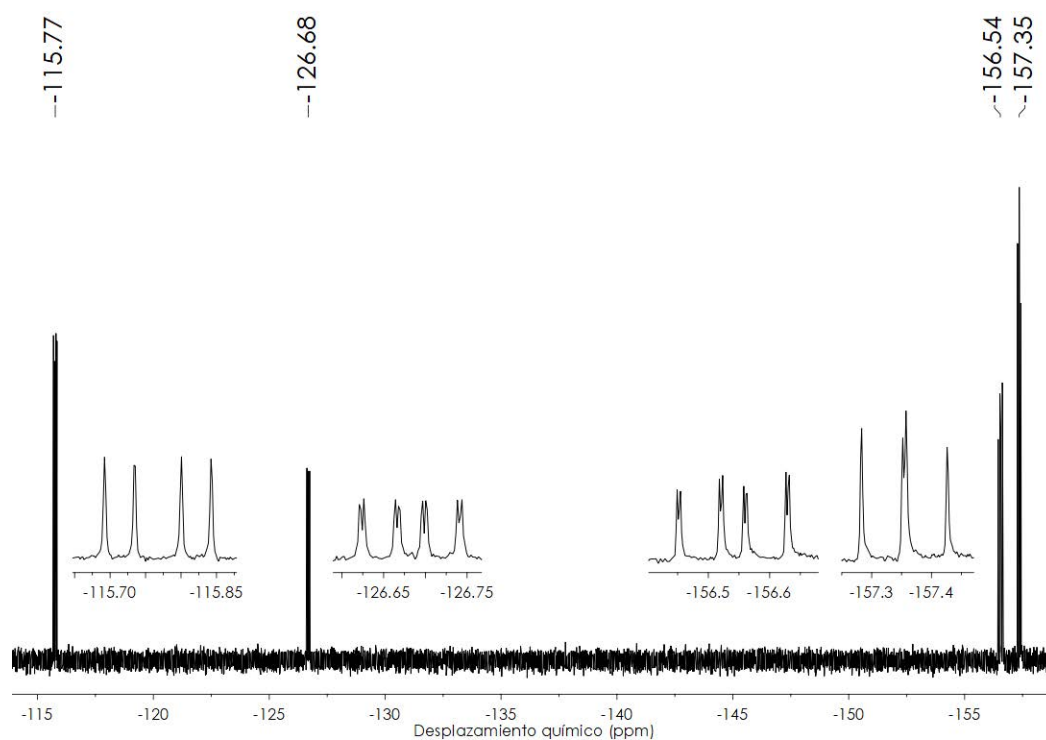
FT-IR (ATR): 1616, 1010 y 824 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.43 (m, 4H, H_1), 2.23 ppm (m, 4H, H_2).



RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -115.8 (dd, 1F, F_1 , $^3\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.4$ Hz, $^5\text{J}(\text{F}_1-\text{F}_4) = 12.3$ Hz), -126.7 (ddd, 1F, F_4 , $^3\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_3) = 21.3$ Hz, $^5\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_1) = 12.3$ Hz, $^4\text{J}(\text{F}_4-\text{F}_2) = 1.6$ Hz), -156.5 (ddd, 1F, F_2 , $^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_3) = 19.2$ Hz, $^4\text{J}(\text{F}_2-\text{F}_4) = 1.6$ Hz), -157.3 ppm (dd, 1F, F_3 , $^3\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_4) = 21.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{F}_3-\text{F}_2) = 19.2$ Hz).



3.21. Síntesis de $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{l})(\text{tht})]$ (21)

Sobre una disolución de $1,2\text{-C}_6\text{F}_4\text{l}_2$ (2.009 g, 5.0 mmol) en 40 ml de éter se añade gota a gota una disolución de LiBu_n en hexano (3.125 ml, 5.0 mmol) a 203 K. Tras dos horas de agitación, se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (1.924 g, 3.75 mmol) y se mantiene otras tres horas a esa temperatura. La mezcla de reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta que se observa la aparición de un precipitado blanco, ya que este compuesto precipita en disolución de éter frío, obteniéndose así una primera fracción del compuesto. La posterior precipitación con *n*-hexano da lugar a una segunda fracción del mismo.

Rendimiento: 72 %.

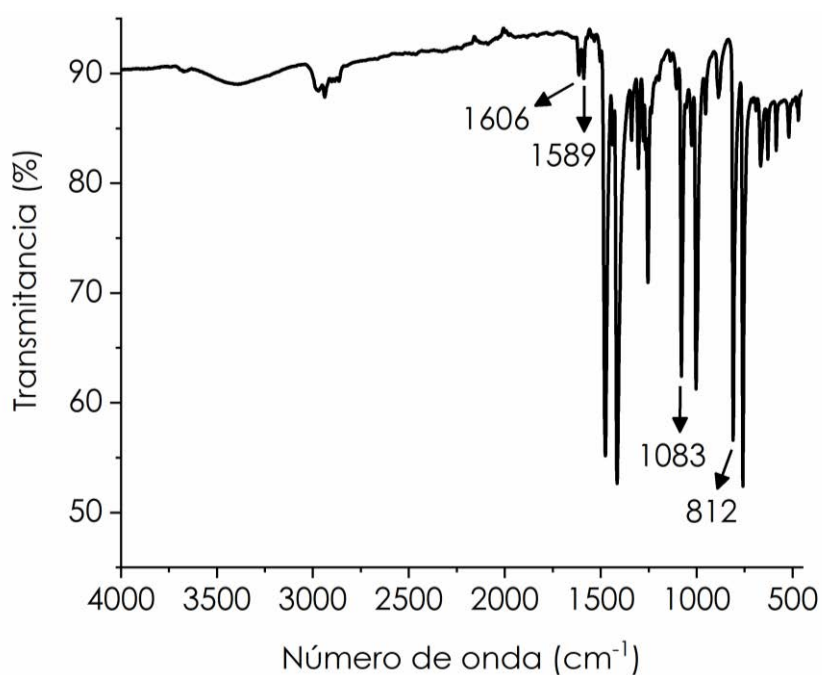
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AuSF}_4\text{l}$ (PM = 560.10 g/mol): C 21.44, H 1.44, S 5.72. Obtenidos: C 21.63, H 1.64, S 5.78.

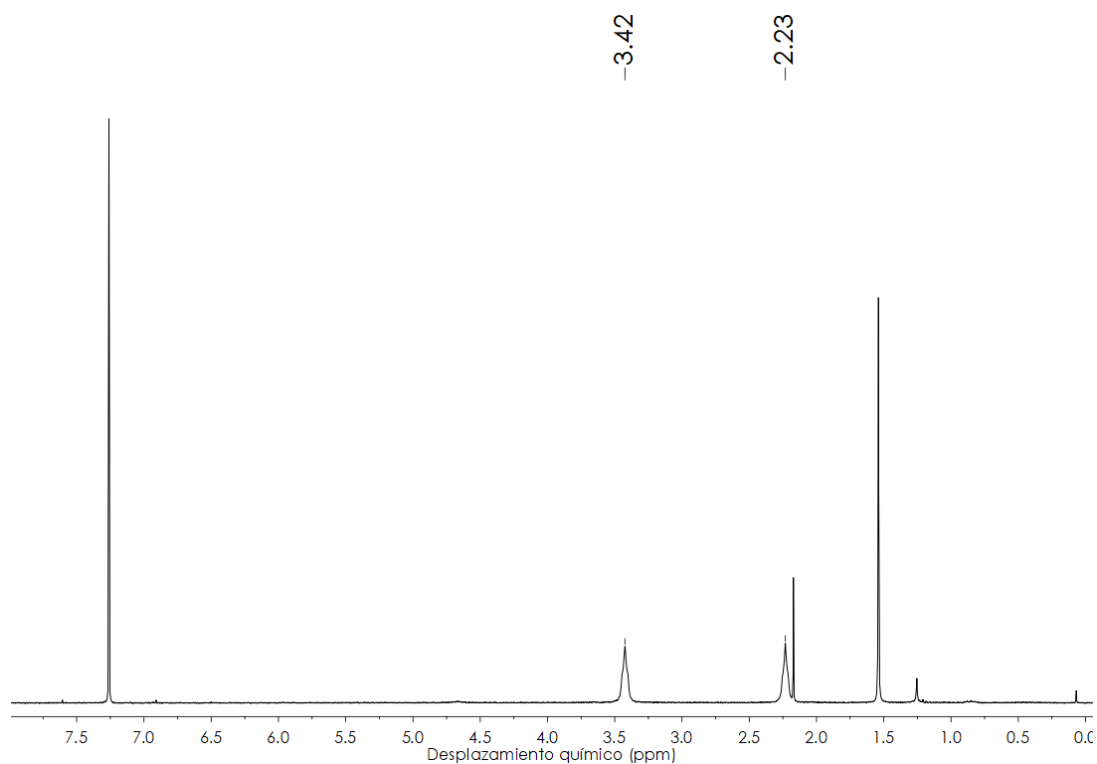
Λ_M (acetona): $29 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI $-$) $m/z = 747$ $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{l})_2]^-$ y $m/z = 979$ $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{l})_2]^-$ (MALDI $+$) $m/z = 373$ $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+$.

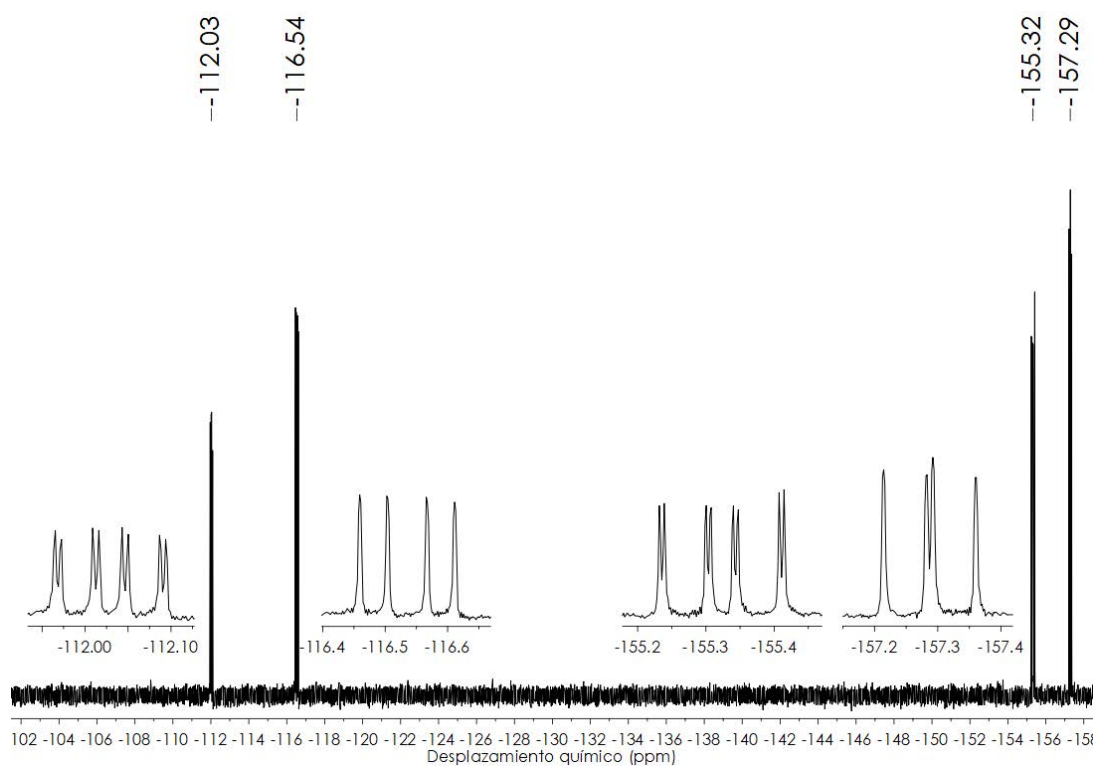
FT-IR (ATR): 1606, 1589, 1083 y 812 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.42 (m, 4H, H_1), 2.23 ppm (m, 4H, H_2).



RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -112.0 (ddd, 1F, F_4 , $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 21.9$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 12.7$ Hz, $^4J(\text{F}_4-\text{F}_2) = 2.0$ Hz), -116.5 (dd, 1F, F_1 , $^3J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.3$ Hz, $^5J(\text{F}_1-\text{F}_4) = 12.7$ Hz), -155.3 (ddd, 1F, F_2 , $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.3$ Hz, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 19.5$ Hz, $^4J(\text{F}_2-\text{F}_4) = 2.0$ Hz), -157.3 ppm (dd, 1F, F_3 , $^3J(\text{F}_3-\text{F}_4) = 21.9$ Hz, $^3J(\text{F}_3-\text{F}_2) = 19.5$ Hz).



3.22. Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{HBpz}_3)]$ (22)

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.128 g, 0.3 mmol) en 20 ml de metanol se añaden las sales $\text{K}[\text{HBpz}_3]$ (0.025 g, 0.1 mmol) y $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (0.032 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del bromuro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 65 %.

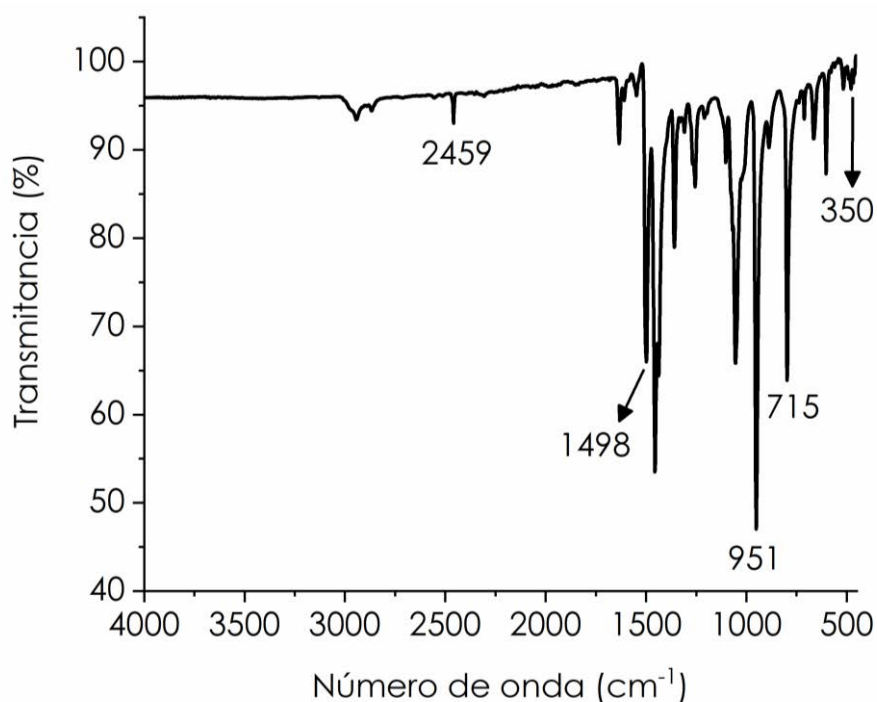
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Au}_3\text{BBr}_3\text{F}_{12}\text{N}_7$ (PM = 1730.28 g/mol): C 29.85, H 2.68, N 5.67. Obtenidos: C 29.73, H 2.85, N 5.79.

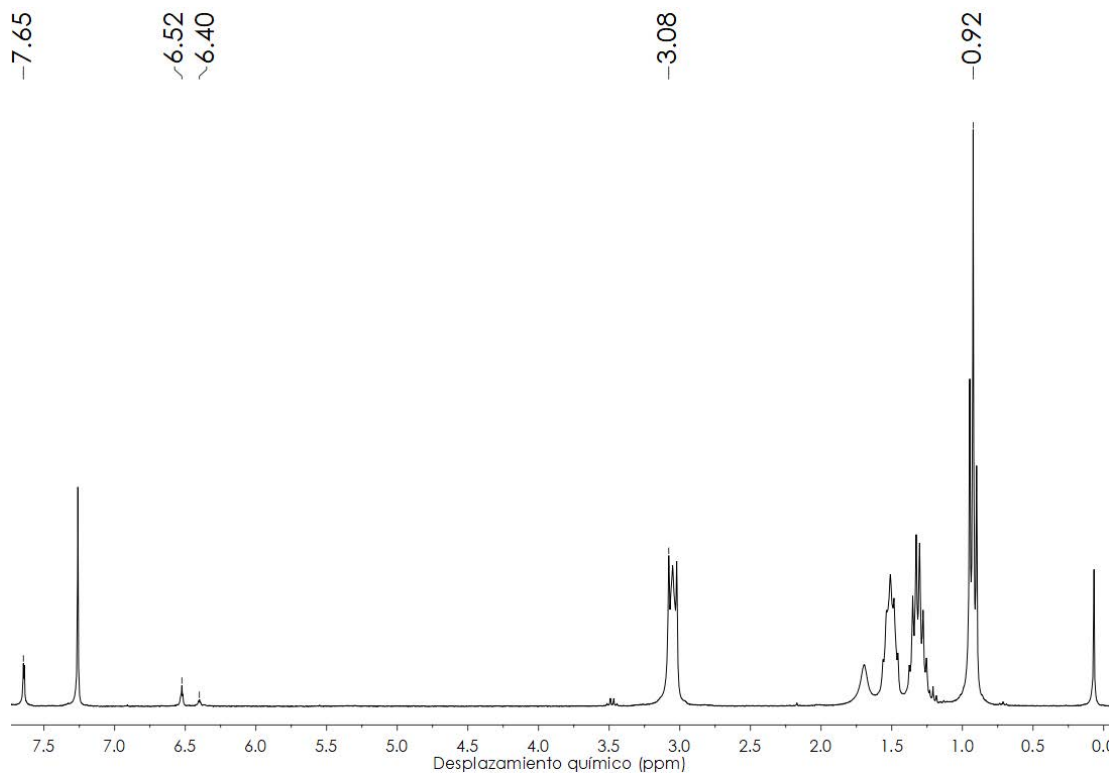
Λ_{M} (acetona): $91 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 1305$ $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{HBpz}_3)]^+$, (MALDI +) $m/z = 242$ $[\text{NBu}_4]^+$.

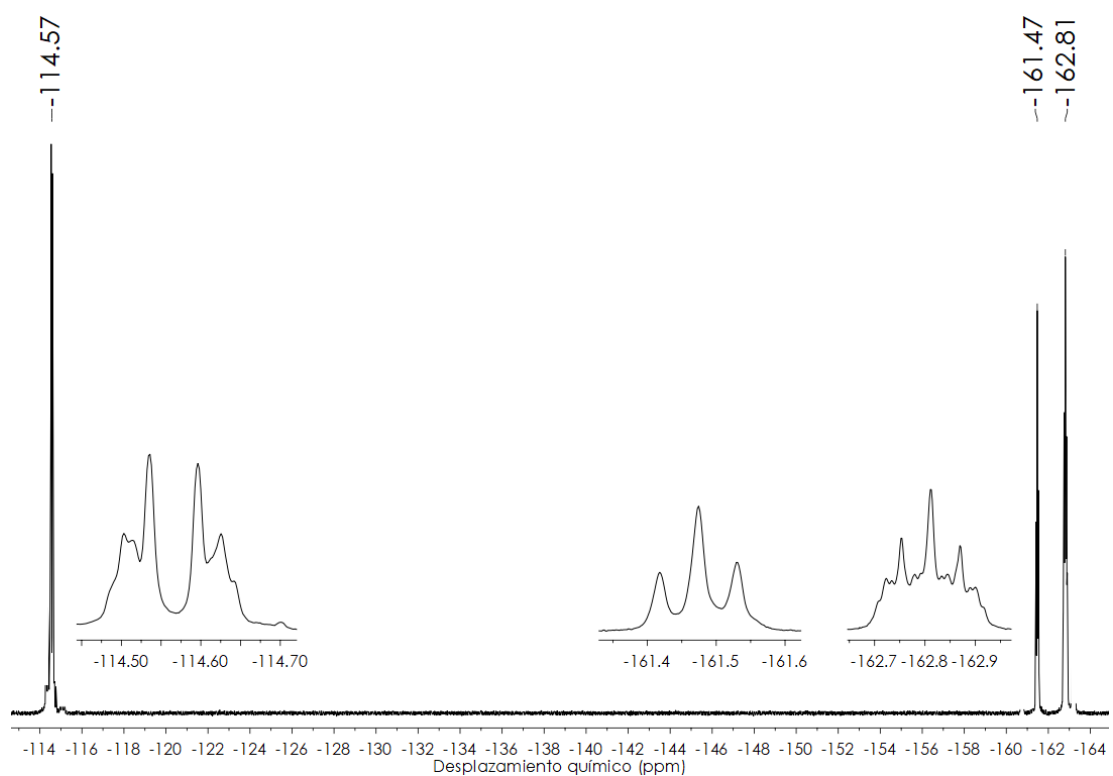
FT-IR (ATR): 2459, 1498, 951, 715 y 350 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ 7.65 (s, 1H, H_5), 6.52 (s, 1H, H_3), 6.40 (s, 1H, H_4), 3.08-0.92 ppm (m, 36H, NBu_4).



RMN ^{19}F (282 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ -114.6 (m, 2F, F_o), -161.5 (t, 1F, F_p , $^3J(F_p-F_m)$ = 21.3 Hz), -162.8 ppm (m, 2F, F_m).



3.23. Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]$ (23)

Sobre una disolución del compuesto 20 $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)(\text{tht})]$ (0.152 g, 0.3 mmol) en 20 ml de metanol se añaden las sales $\text{K}[\text{HBpz}_3]$ (0.025 g, 0.1 mmol) y $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (0.032 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del bromuro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 70 %.

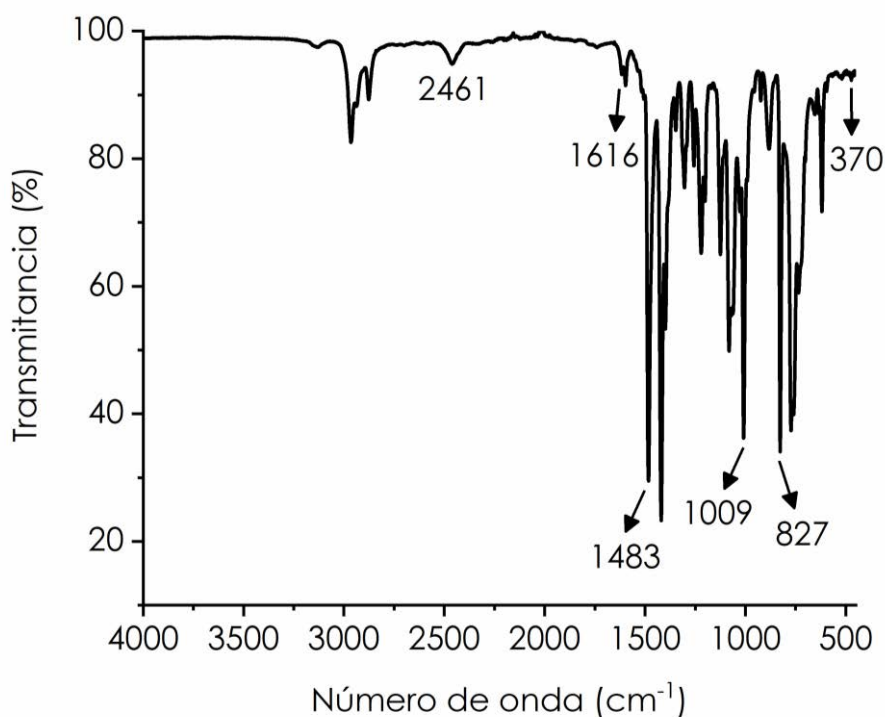
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Au}_3\text{BBr}_3\text{F}_{12}\text{N}_7$ (PM = 1730.28 g/mol): C 29.85, H 2.68, N 5.67. Obtenidos: C 29.93, H 2.74, N 5.59.

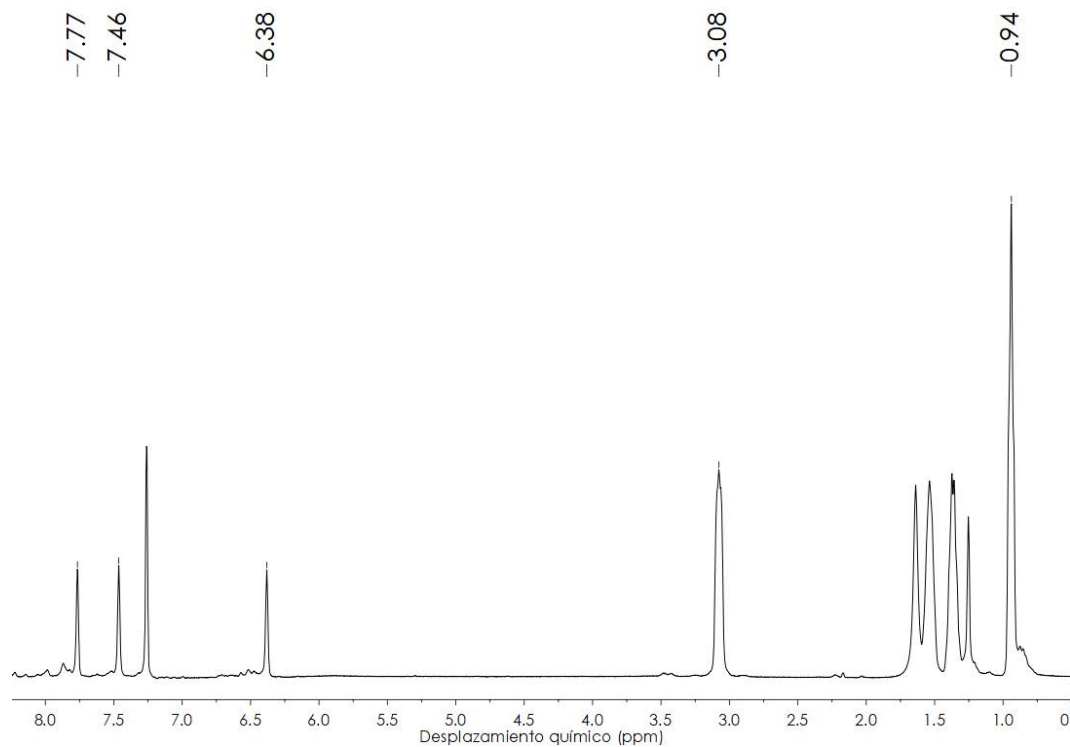
Λ_{M} (acetona): $88 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI $-$) $m/z = 1488$ $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{BrF}_4)_3(\text{HBpz}_3)]^-$; (MALDI $+$) $m/z = 242$ $[\text{NBu}_4]^+$.

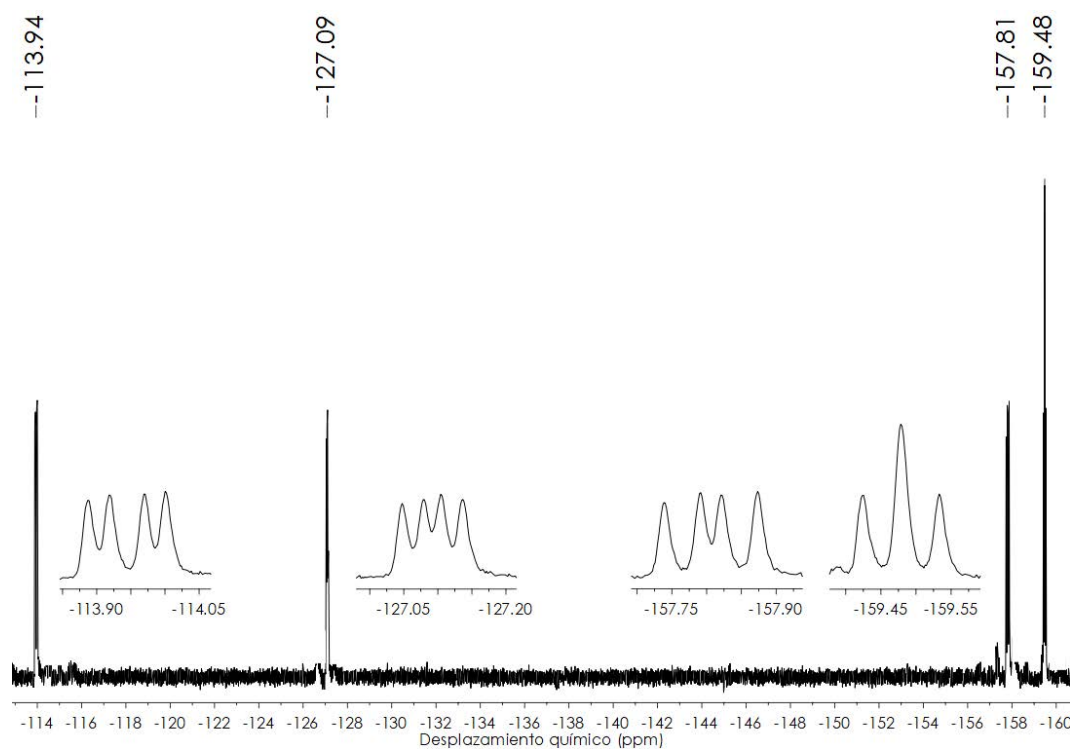
FT-IR (ATR): 2461, 1616, 1483, 1009, 827 y 370 cm^{-1} .



RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 7.77 (s, 1H, H₅), 7.46 (s, 1H, H₃), 6.38 (s, 1H, H₄), 3.08-0.94 ppm (m, 36H, NBu₄).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.0 (dd, 1F, F₁, $^3J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.8$ Hz, $^5J(\text{F}_1-\text{F}_4) = 11.5$ Hz), -127.1 (dd, 1F, F₄, $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 20.8$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 11.5$ Hz), -157.8 (dd, 1F, F₂, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.8$ Hz, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 19.9$ Hz), -159.5 ppm (pt, 1F, F₃).

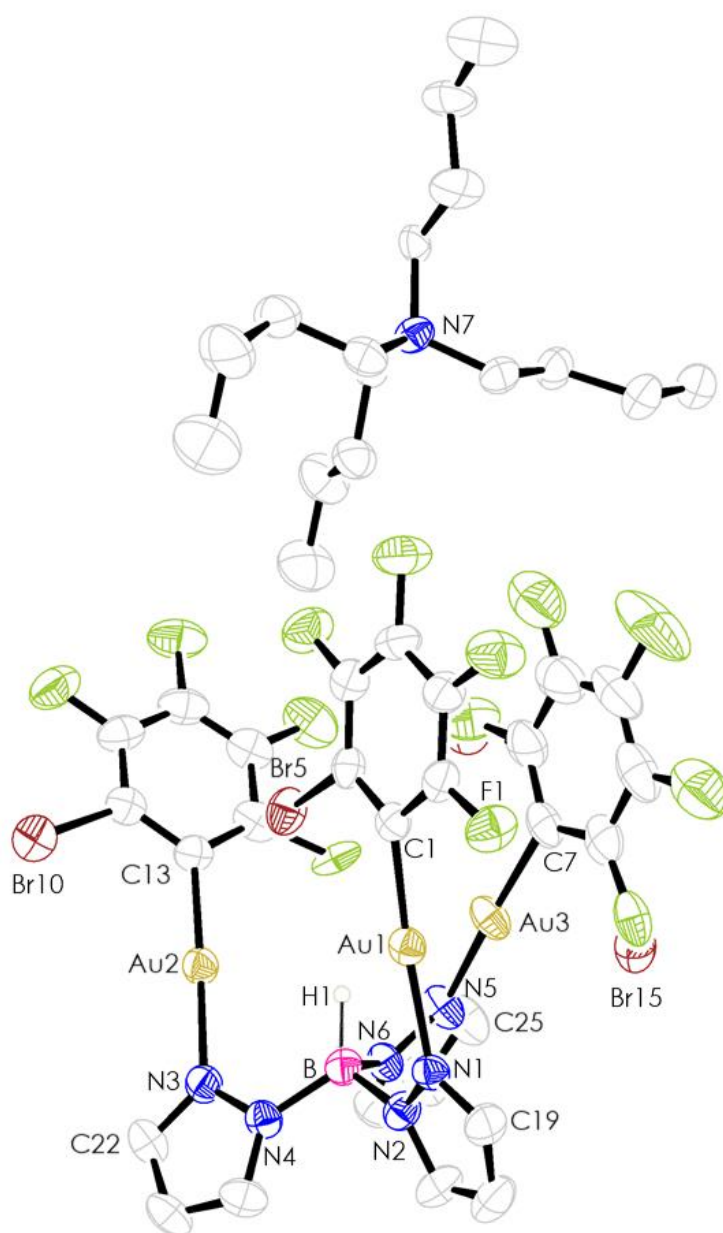


Datos estructurales del complejo [NBu₄][Au₃(o-C₆BrF₄)₃(HBpz₃)] (23).

Compuesto	23
Fórmula química	C ₄₃ H ₄₆ Au ₃ BBr ₃ F ₁₂ N ₇
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.18x0.05x0.025
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a / Å	15.3378(5)
b / Å	17.5432(8)
c / Å	18.8338(3)
α / °	90
β / °	91.372(2)
γ / °	90
V / Å ³	5090.8(3)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.258
F(000)	3232
T / °C	-100
2θ _{max} / °	54
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	11.062
Reflexiones totales	83215
Reflexiones únicas	10982
Completado a θ _{max}	99.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0801
R [F > 2σ(F)]	0.0420
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0930
Nº de reflex. Usadas [F > 2σ(F)]	10982
Nº parámetros	206
Nº restricciones	664
Goof	1.020
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.56

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Au(3)	3.3280(4)	Au(1)-N(1)	2.070(5)
B-Au(1)	3.373(8)	H(1)-Au(3)	2.934(1)
H(1)-Au(1)	2.779(1)	B-H(1)-Au(1)	119.6
B-Au(3)	3.282(9)	B-H(1)-Au(3)	102.1
Au(1)-C(1)	2.001(7)	C(1)-Au(1)-N(1)	175.8(3)

Estructura molecular del compuesto 23.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.24. Síntesis de $[\text{NBu}_4][\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4)_3(\text{HBpz}_3)]$ (24)

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4)(\text{tht})]$ (0.168 g, 0.3 mmol) en 20 ml de metanol se añaden las sales $\text{K}[\text{HBpz}_3]$ (0.025 g, 0.1 mmol) y $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (0.032 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del bromuro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 67 %.

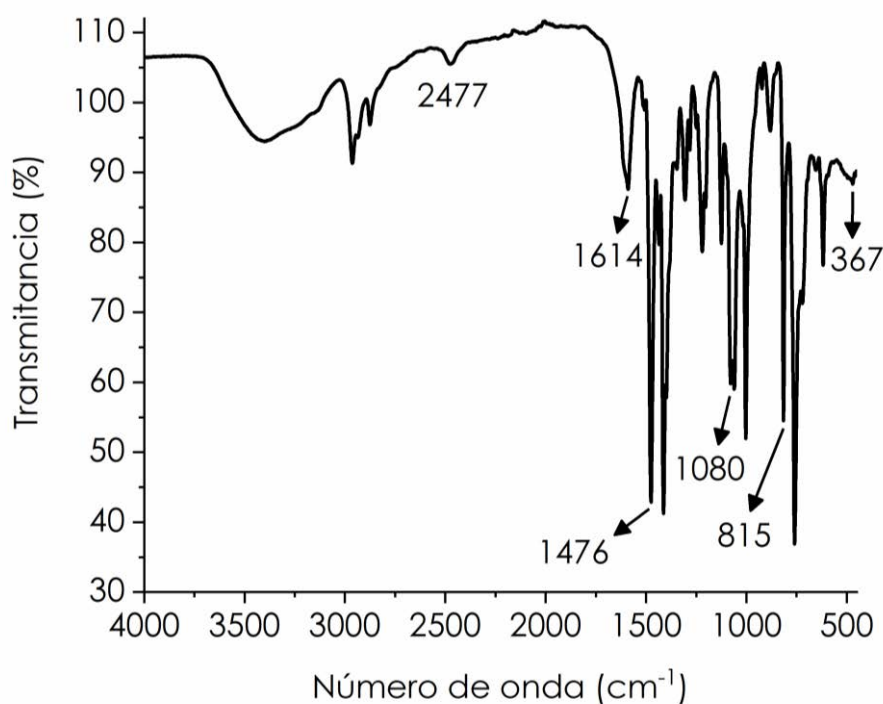
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Au}_3\text{BF}_{12}\text{I}_3\text{N}_7$ (PM = 1871.28 g/mol): C 27.60, H 2.48, N 5.24. Obtenidos: C 27.78, H 2.45, N 4.99.

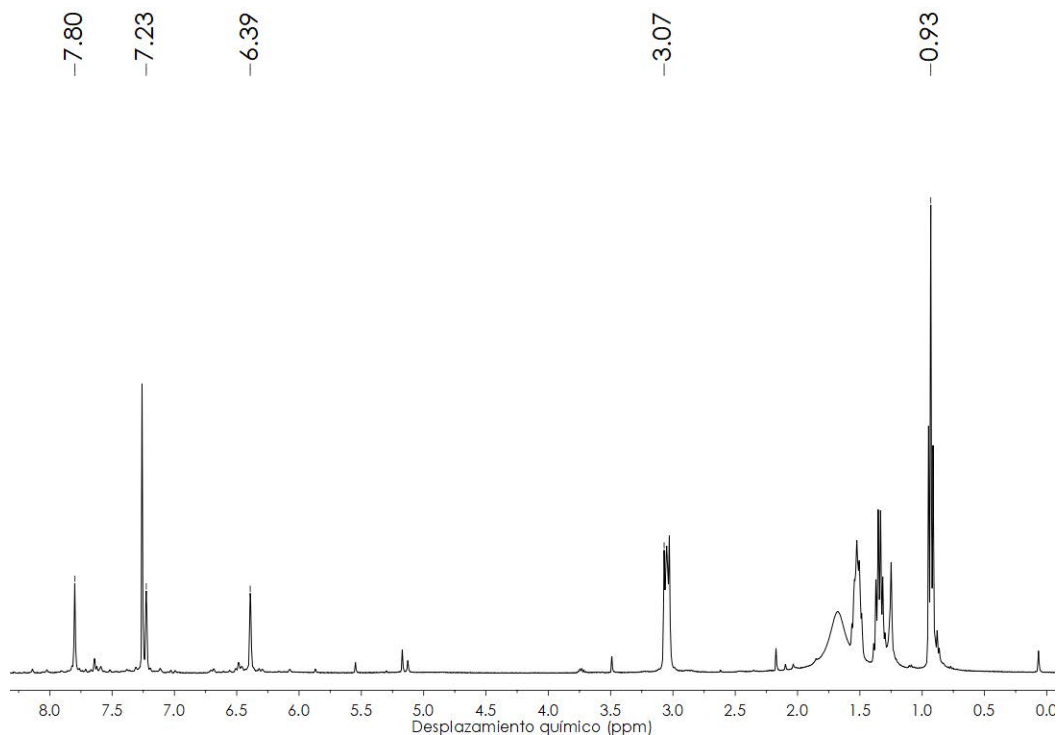
Λ_{M} (acetona): $107 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 1629$ $[\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4)_3(\text{HBpz}_3)]^+$, (MALDI +) $m/z = 242$ $[\text{NBu}_4]^+$.

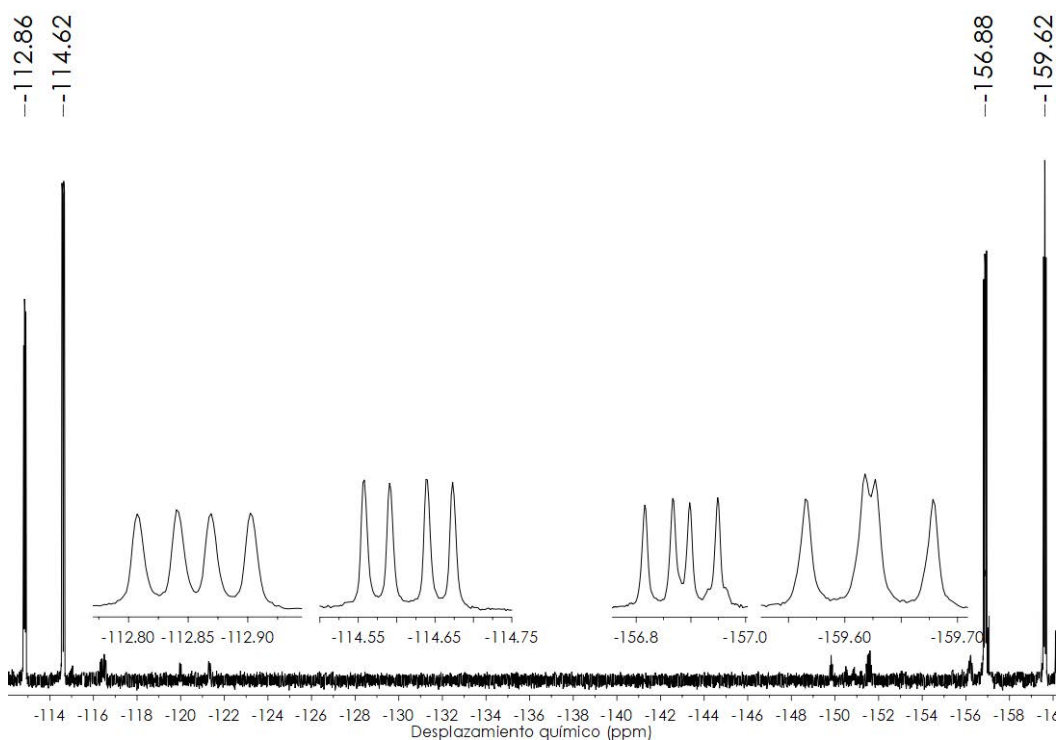
FT-IR (ATR): 2477, 1614, 1476, 1080, 815 y 367 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 7.80 (s, 1H, H₅), 7.23 (s, 1H, H₃), 6.39 (s, 1H, H₄), 3.07-0.93 ppm (m, 36H, NBu₄).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -112.9 (dd, 4F, F₁, $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 23.1$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 12.6$ Hz), -114.6 (dd, 4F, F₄, $^3J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 30.4$ Hz, $^5J(\text{F}_1-\text{F}_4) = 12.6$ Hz), -156.9 (dd, 4F, F₂, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 30.4$ Hz, $^4J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.0$ Hz), -159.6 ppm (dd, 4F, F₃, $^3J(\text{F}_3-\text{F}_4) = 23.1$ Hz, $^4J(\text{F}_3-\text{F}_2) = 20.0$ Hz).

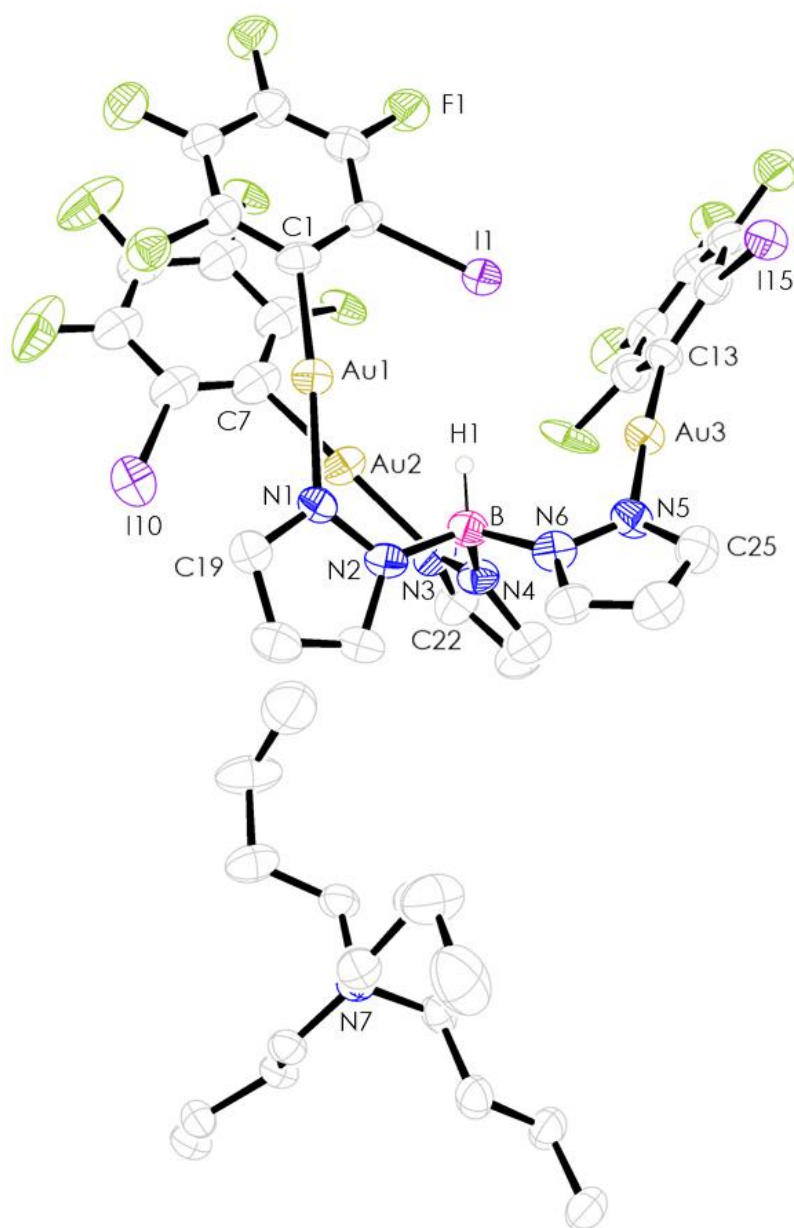


Datos estructurales del complejo [NBu₄][Au₃(o-C₆F₄)₃(HBpz₃)] (24).

Compuesto	24
Fórmula química	C ₄₃ H ₄₆ Au ₃ BF ₁₂ I ₃ N ₇
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.065x0.111x0.139
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a / Å	17.5541(14)
b / Å	15.4367(12)
c / Å	19.0480(16)
α / °	90
β / °	91.650(3)
γ / °	90
V / Å ³	5159.4(7)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.409
F(000)	3448
T / °C	-153
2θ _{max} / °	56
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	10.387
Reflexiones totales	140273
Reflexiones únicas	12248
Completado a θ _{max}	99.8
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0478
R [F>2σ(F)]	0.0678
wR [F ² , todas las reflex.]	0.2055
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	12248
Nº parámetros	578
Nº restricciones	0
Goof	1.097
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	6.48

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Au(2)	3.2952(8)	Au(1)-N(1)	2.053(12)
B-Au(1)	3.3511(2)	H(1)-Au(3)	2.9965(2)
H(1)-Au(1)	2.7398(2)	B-H(1)-Au(1)	119.6
B-Au(3)	3.3018(2)	B-H(1)-Au(3)	102.1
Au(1)-C(1)	2.020(7)	C(1)-Au(1)-N(1)	175.8(3)

Estructura molecular del compuesto 24.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.25. Síntesis de $\{[Pb(HBpz_3)]\{Au_3(C_6F_5)_3(HBpz_3)\}\}$ (25)

Sobre una disolución del compuesto 22 $[NBu_4][Au_3(C_6F_5)_3(HBpz_3)]$ (0.173 g, 0.1 mmol) en 20 ml de metanol se añade el precursor de plomo $[Pb(HBpz_3)Cl]$ (0.045 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 73 %.

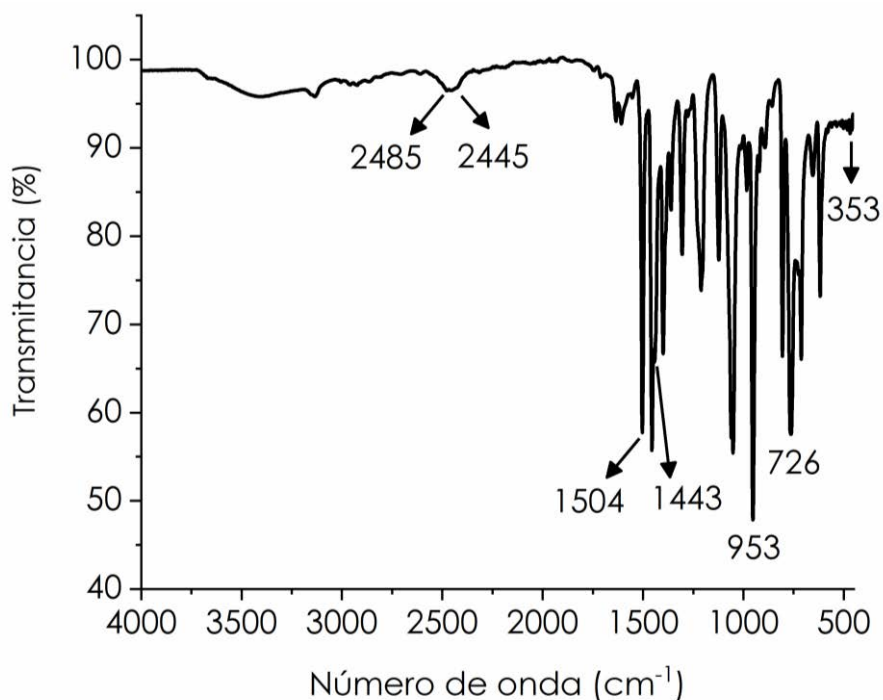
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{36}H_{20}Au_3B_2F_{15}N_{12}Pb$ (PM = 1725.34 g/mol): C 25.06, H 1.17, N 9.74. Obtenidos: C 25.13, H 1.14, N 9.69.

Λ_M (acetona): $86 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

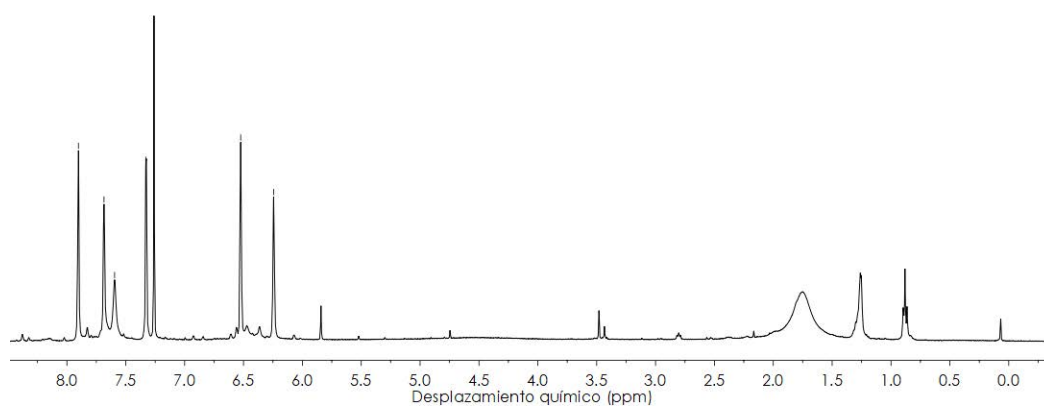
Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 1305 [Au_3(C_6F_5)_3(HBpz_3)]^-$; (MALDI +) $m/z = 421 [Pb(HBpz_3)]^+$.

FT-IR (ATR): 2485, 2445, 1504, 1443, 953, 726 y 353 cm^{-1} .

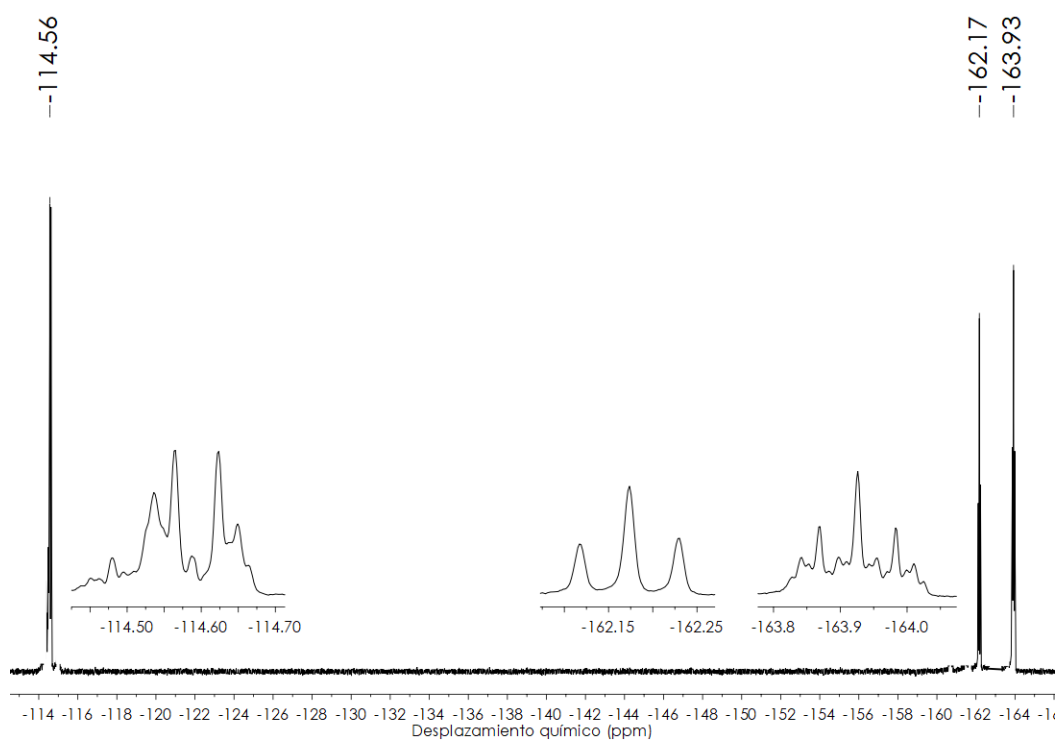


RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 7.90 (s, 1H, H₅), 7.68 (s, 1H, H₅), 7.59 (s, 1H, H₃), 7.33 (s, 1H, H₃), 6.52 (s, 1H, H₄), 6.24 ppm (s, 1H, H₄).

7.90
7.68
7.59
7.33
6.52
6.24



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -114.6 (m, 2F, F_O), -161.3 (t, 1F, F_P, $^3J(\text{F}_P-\text{F}_M)$ = 21.0 Hz), -163.9 ppm (m, 2F, F_M).

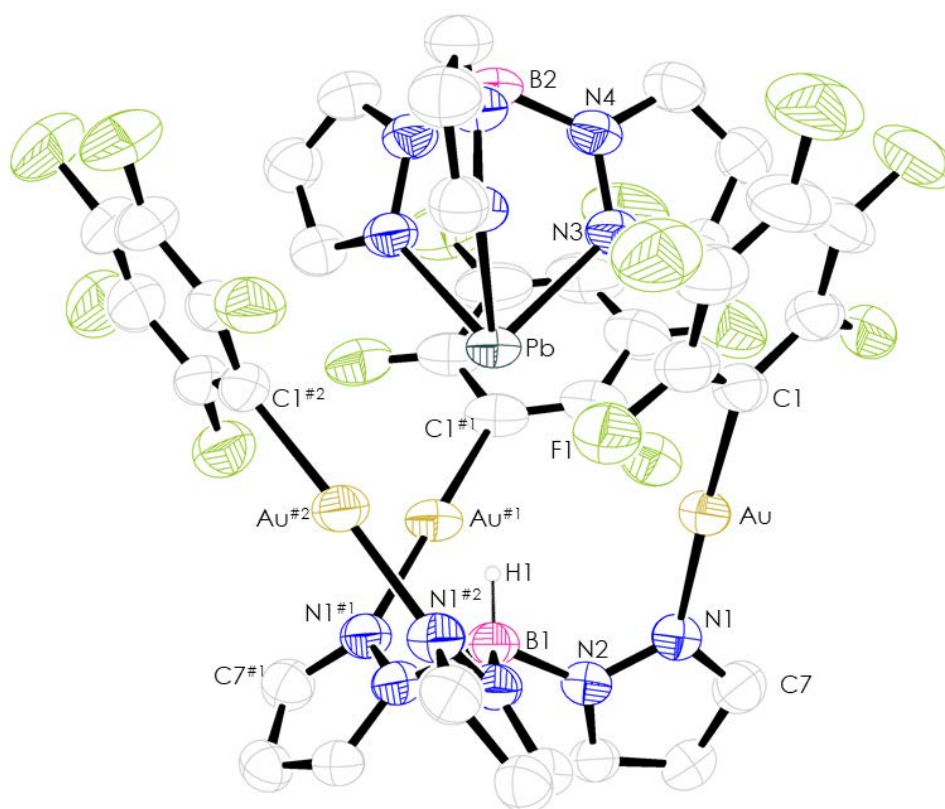


Datos estructurales del complejo $[\{Pb(HBpz_3)\}\{Au_3(C_6F_5)_3(HBpz_3)\}]$ (25).

Compuesto	25
Fórmula química	$C_{36}H_{20}Au_3B_2F_{15}N_{12}Pb$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.150x0.119x0.057
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	P-3c1
a / Å	12.8911(6)
b / Å	12.8911(6)
c / Å	34.462(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
V / Å ³	4959.6(6)
Z	12
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.311
F(000)	3136
T / °C	-173
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.327
Reflexiones totales	190791
Reflexiones únicas	3963
Completado a θ_{max}	98.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0279
R [F > 2 σ (F)]	0.0322
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0983
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	3963
Nº parámetros	208
Nº restricciones	0
Goof	1.243
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.99

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	3.5784(3)	Pb-N(4)	2.381(5)
B(1)-Au	3.292	H(1)-Pb	2.911
B(1)-Pb	3.912	N(4)-Pb-N(4) ^{#1}	78.85(19)
H(1)-Au	2.903	B(1)-H(1)-Au	104.02
Au-C(1)	2.005(6)	B(1)-H(1)-Pb	180.0
Au-N(1)	2.048(5)		

Estructura molecular del compuesto 25.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.26 Síntesis de $\{[Pb(HBpz_3)]\{Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)\}\}$ (26)

Sobre una disolución del compuesto 21 $[NBu_4][Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)]$ (0.173 g, 0.1 mmol) en 20 ml de metanol se añade el precursor de plomo $[Pb\{HBpz_3\}Cl]$ (0.045 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 75 %.

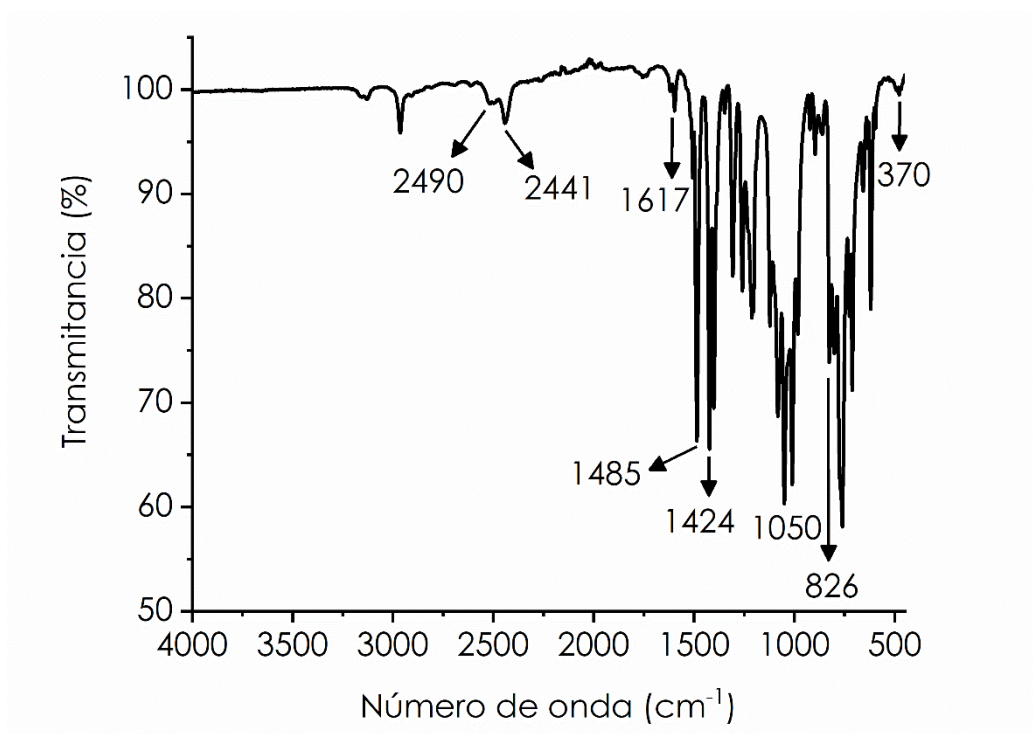
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{36}H_{20}Au_3B_2Br_3F_{12}N_{12}Pb$ (PM = 1908.06 g/mol): C 22.66, H 1.06, N 8.81. Obtenidos: C 22.89, H 1.08, N 8.57.

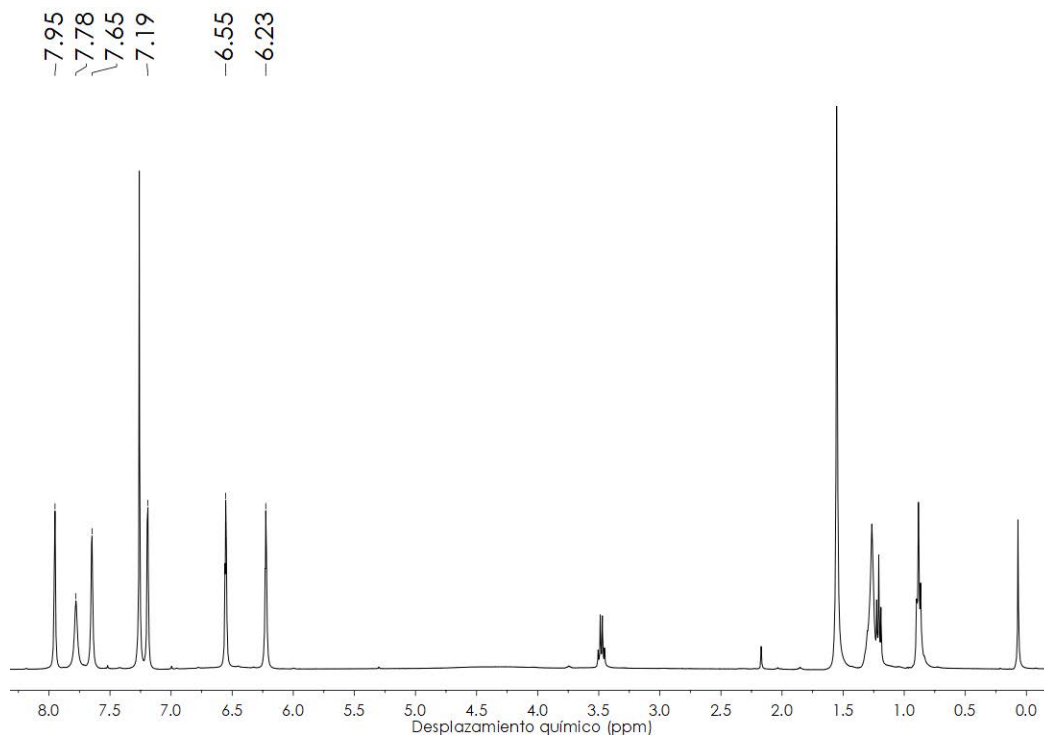
Λ_M (acetona): $68 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI $-$) $m/z = 1488 [Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)]^-$; (MALDI $+$) $m/z = 421 [Pb(HBpz_3)]^+$.

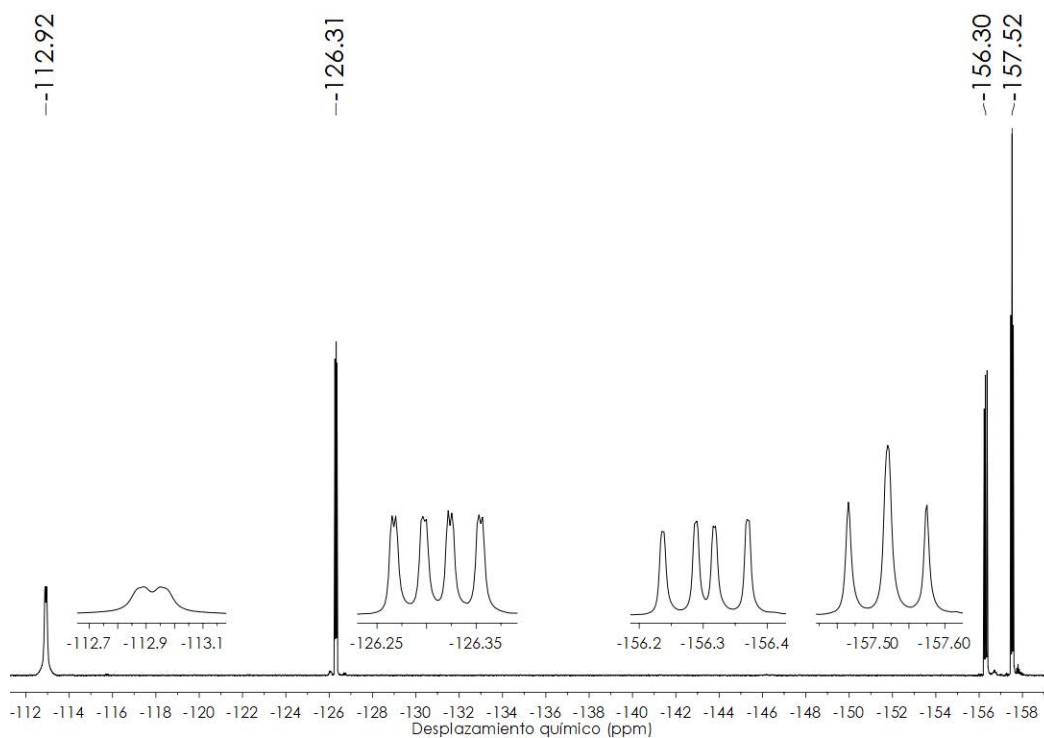
FT-IR (ATR): 2490, 2441, 1617, 1485, 1424, 1050, 826 y 370 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 7.95 (s, 1H, H₅), 7.78 (s, 1H, H₅), 7.65 (s, 1H, H₃), 7.19 (s, 1H, H₃), 6.55 (s, 1H, H₄), 6.23 ppm (s, 1H, H₄).



RMN ^{19}F (376 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -112.9 (m, 1F, F₁), -126.3 (ddd, 1F, F₄, $^3J(\text{F}_4-\text{F}_3) = 21.2$ Hz, $^5J(\text{F}_4-\text{F}_1) = 11.6$ Hz, $^4J(\text{F}_4-\text{F}_2) = 1.3$ Hz), -156.3 (dd, 1F, F₂, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_1) = 29.9$ Hz, $^3J(\text{F}_2-\text{F}_3) = 20.4$ Hz), -157.5 ppm (pt, 1F, F₃).

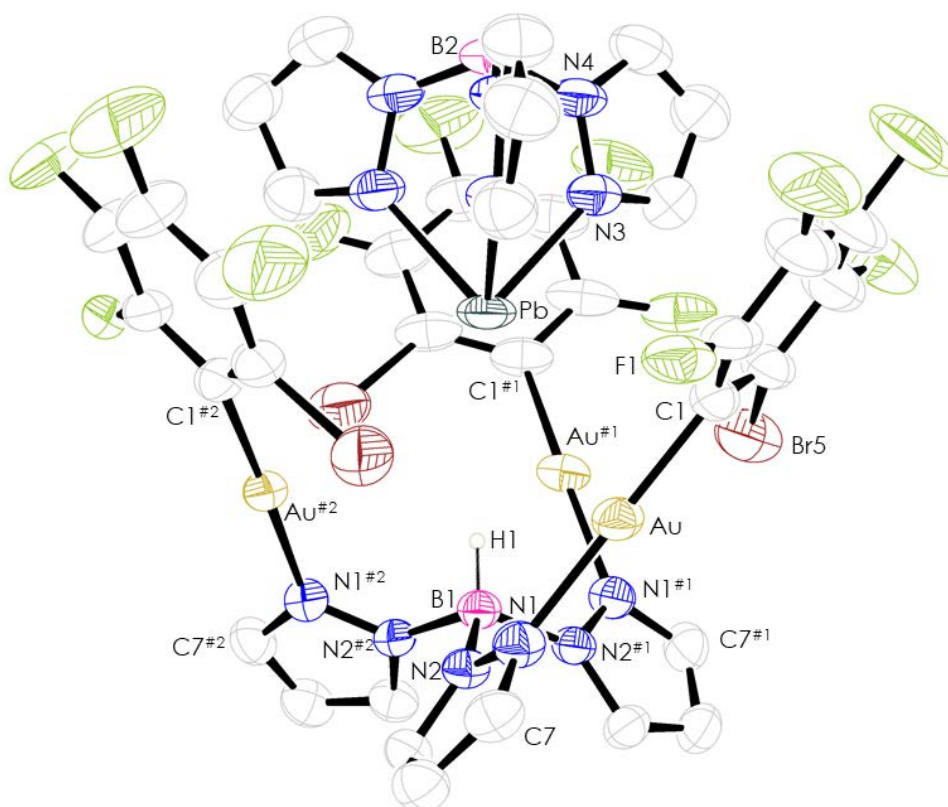


Datos estructurales del complejo $[\{Pb(HBpz_3)\}\{Au_3(o-C_6BrF_4)_3(HBpz_3)\}]$ (26).

Compuesto	26
Fórmula química	$C_{36}H_{20}Au_3B_2Br_3F_{12}N_{12}Pb$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.1x0.1x0.05
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	P-3c1
a / Å	13.2426(2)
b / Å	13.2426(2)
c / Å	35.7164(8)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å ³	5424.3(2)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.336
F(000)	3448
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	56
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	13.472
Reflexiones totales	70596
Reflexiones únicas	4287
Completado a θ_{max}	97.2
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0662
R [F > 2 σ (F)]	0.0355
wR [F ² , todas las reflex.]	0.0953
Nº de reflex. Usadas [F > 2 σ (F)]	4287
Nº parámetros	44
Nº restricciones	208
Goof	1.056
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.34

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	3.8570(7)	Pb-N(4)	2.361(6)
B-Au	3.359(6)	Pb...Br	4.001
B(1)-Pb	4.081(12)	Au...Br	3.4055(15)
H(1)-Au	3.018(1)	N(4)-Pb-N(4) ^{#1}	79.2(2)
H(1)-Pb	3.101(1)	B(1)-H(1)-Au	101.9
Au-C(1)	1.996(7)	B(1)-H(1)-Pb	180.0
Au-N(1)	2.063(5)		

Estructura molecular del compuesto 26.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.27. Síntesis de $\{[Pb(HBpz_3)]\{Au_3(o-C_6F_4)_3(HBpz_3)\}\}$ (27)

Sobre una disolución del compuesto 24 $[NBu_4][Au_3(o-C_6F_4)_3(HBpz_3)]$ (0.187 g, 0.1 mmol) en 20 ml de metanol se añade el precursor de plomo $[Pb(HBpz_3)Cl]$ (0.045 g, 0.1 mmol), observándose con el tiempo la aparición del cloruro de potasio como un precipitado de color blanco. Tras tres horas de agitación constante, se filtra sobre diatomeas y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 1 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 70 %.

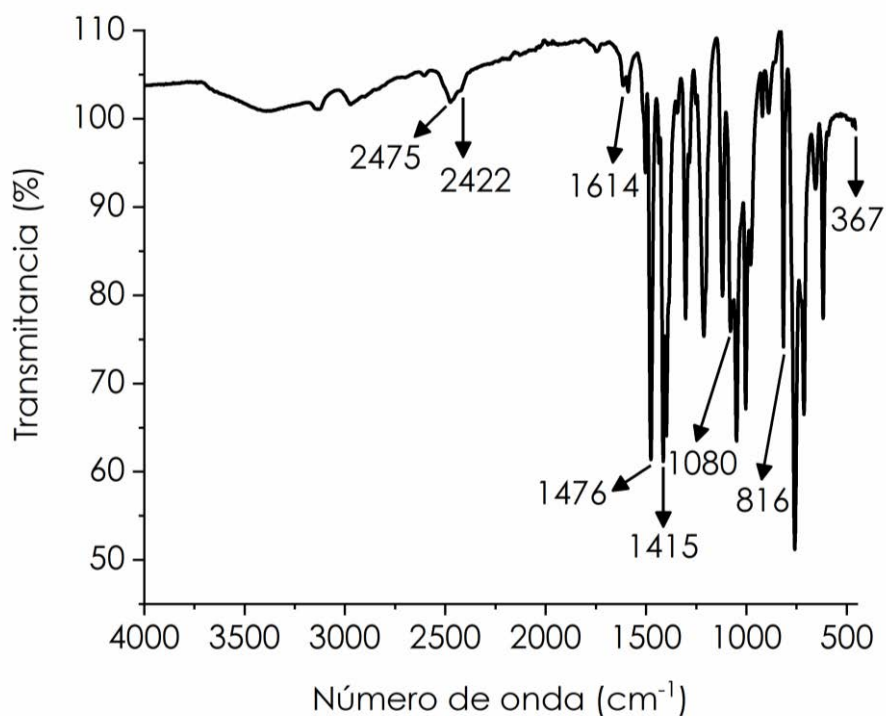
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{36}H_{20}Au_3B_2F_{12}I_3N_{12}Pb$ (PM = 2049.06 g/mol): C 21.10, H 0.98, N 8.20. Obtenidos: C 21.17, H 1.02, N 8.34.

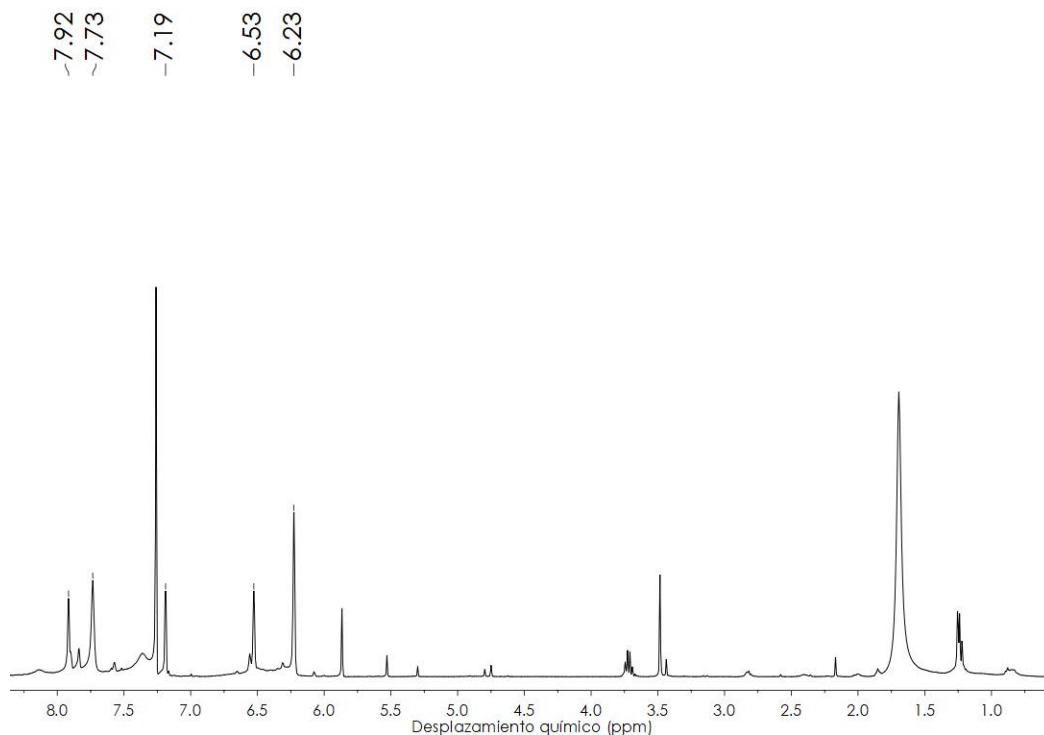
Λ_M (acetona): $79 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 1629 [Au_3(o-C_6F_4)_3(HBpz_3)]^-$, (MALDI +) $m/z = 421 [Pb(HBpz_3)]^+$.

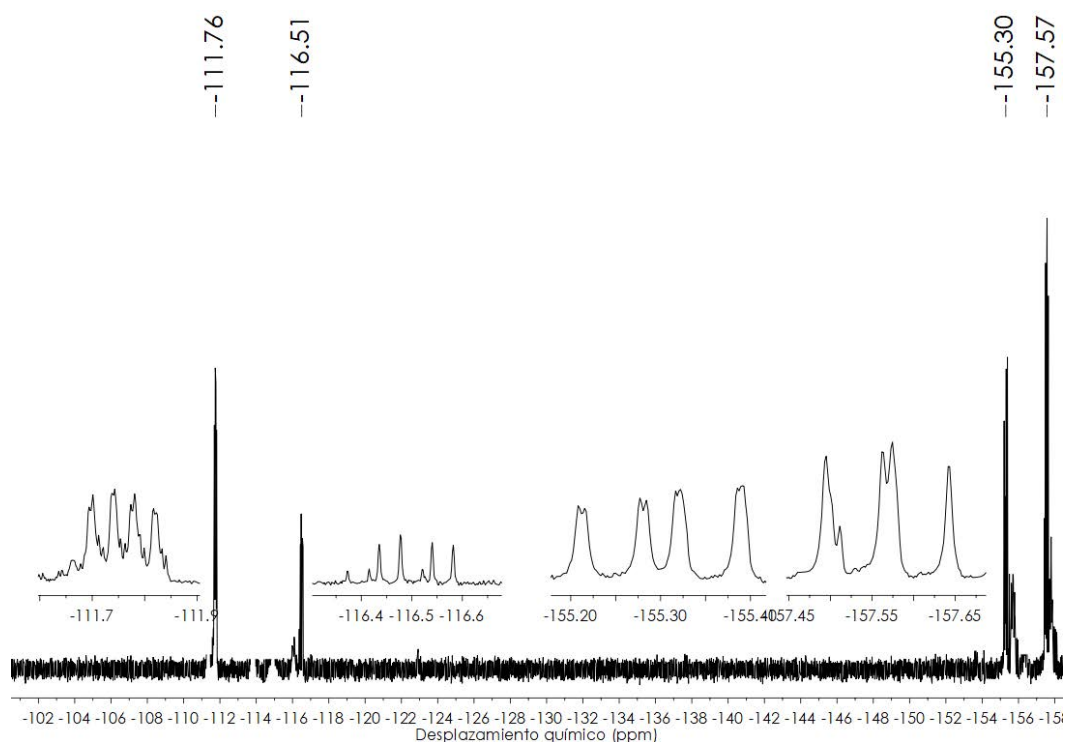
FT-IR (ATR): 2475, 2422, 1614, 1476, 1415, 1080, 816 y $367 cm^{-1}$.



RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 7.92 (s, 1H, H₅), 7.73 (s, 1H, H₅), 7.73 (s, 1H, H₃), 7.19 (s, 1H, H₃), 6.53 (s, 1H, H₄), 6.23 ppm (s, 1H, H₄).



RMN ^{19}F (282 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -111.8 (ddd, 4F, F₁, $^3J(\text{F}_4\text{-F}_3) = 22.6$ Hz, $^5J(\text{F}_4\text{-F}_1) = 12.5$ Hz, $^4J(\text{F}_4\text{-F}_2) = 2.1$ Hz), -116.5 (dd, 4F, F₄, $^3J(\text{F}_1\text{-F}_2) = 30.0$ Hz, $^5J(\text{F}_1\text{-F}_4) = 12.5$ Hz), -155.3 (ddd, 4F, F₂, $^3J(\text{F}_2\text{-F}_1) = 30.0$ Hz, $^4J(\text{F}_2\text{-F}_3) = 19.3$ Hz, $^4J(\text{F}_2\text{-F}_4) = 2.1$ Hz), -157.6 ppm (dd, 4F, F₃, $^3J(\text{F}_3\text{-F}_4) = 22.6$ Hz, $^4J(\text{F}_3\text{-F}_2) = 19.3$ Hz).



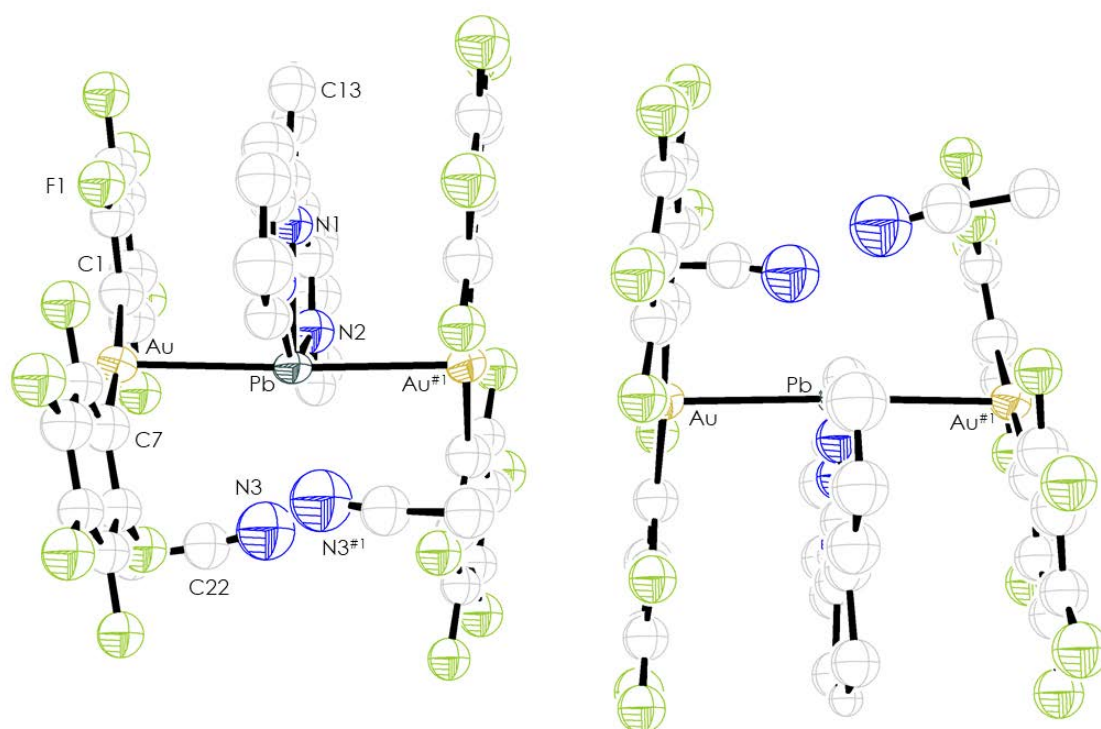
4. TABLAS DE DATOS CRISTALGRÁFICOS DE LOS ESTUDIOS A ALTA PRESIÓN

4.1. Datos del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)(NCMe)_2\}]_n$ (16) a diferentes presiones

Presión	0.0 GPa
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3 \cdot 2NCMe$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.07x0.07x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	24.623(12)
b / Å	11.0854(12)
c / Å	18.809(16)
α / °	90
β / °	120.70(9)
γ / °	90
V / Å ³	4415(6)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	4.645
F(000)	5664
T / °C	20
$2\theta_{max}$ / °	35.9
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	8.272
Reflexiones totales / únicas	8125 / 2069
R _{int}	0.0654
R [F>2 σ (F)]	0.1010
wR [F ² , todas las reflex.]	0.3875
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	2069
Nº parámetros	117
Nº restricciones	38
Goof	1.110
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.71

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	3.007(4)	Pb-N(3)	3.30(6)
Au-Au ^{#1}	3.593	C(1)-Au-C(7)	172.2(8)
Au-C(1)	2.061(16)	N(1)-Pb-N(2)	64.9(6)
Pb-N(1)	2.52(3)	Au-Pb-Au ^{#1}	177.88(6)
Pb-N(2)	2.48(3)	Pb-Au-Au ^{#1}	157.29

Estructura molecular del compuesto 16 a una presión de 0.0 GPa.

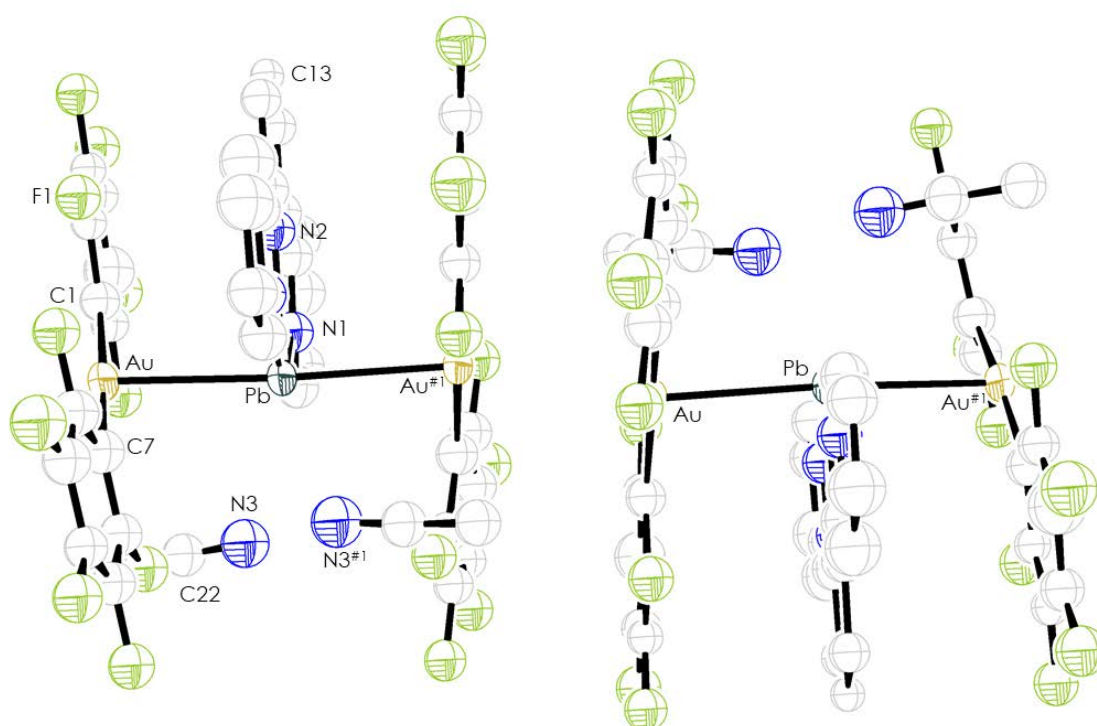


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	0.4 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ ·2NCMe
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.07x0.07x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	24.134(14)
b / Å	10.9237(12)
c / Å	18.433(11)
α / °	90
β / °	119.92(8)
γ / °	90
V / Å ³	4212(5)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.489
F(000)	2906
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.337
Reflexiones totales	7287
Reflexiones únicas	2267
R _{int}	0.0451
R [F>2σ(F)]	0.1816
wR [F ² , todas las reflex.]	0.5752
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2267
Nº parámetros	117
Nº restricciones	38
GooF	2.266
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	5.18

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	2.997(3)	Pb-N(3)	3.305
Au-Au ^{#1}	3.409	C(1)-Au-C(7)	169.4(9)
Au-C(1)	2.038(18)	N(1)-Pb-N(2)	65.2(9)
Pb-N(1)	2.52(6)	Au-Pb-Au ^{#1}	177.14(9)
Pb-N(2)	2.60(4)	Pb-Au-Au ^{#1}	157.72

Estructura molecular del compuesto 16 a una presión de 0.4 GPa.

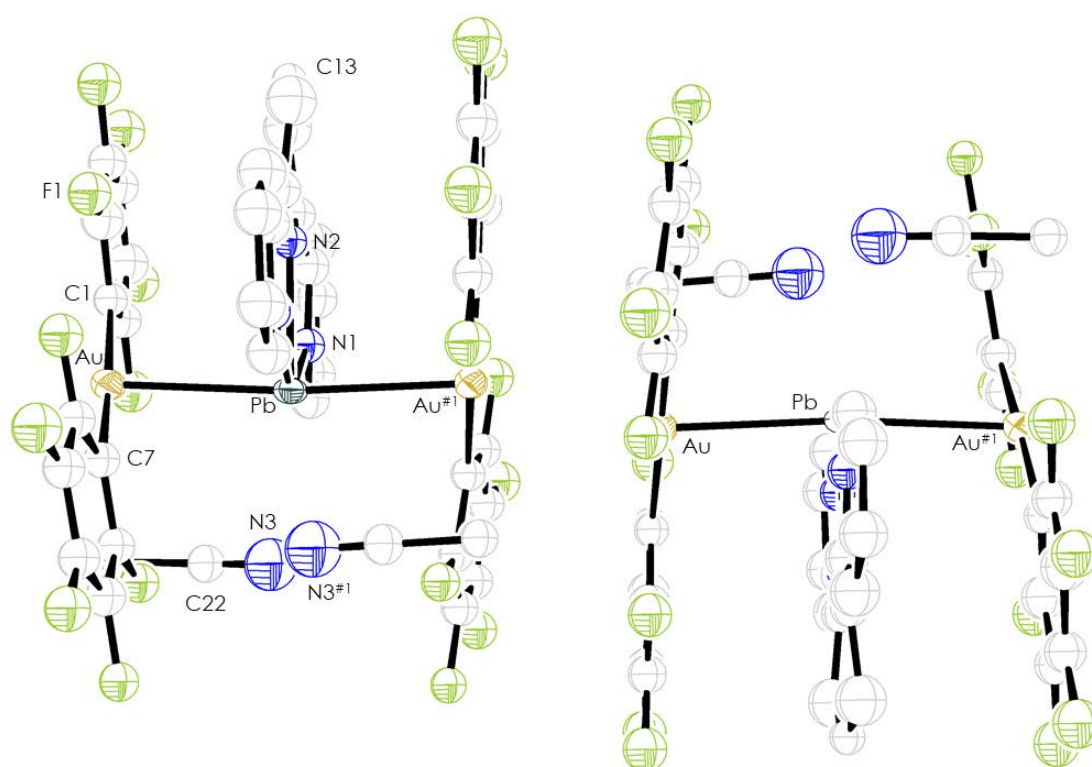


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	1.0 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ ·2NCMe
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.06x0.06x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	23.402(5)
b / Å	10.8012(8)
c / Å	18.038(5)
α / °	90
β / °	119.99(3)
γ / °	90
V / Å ³	3948.9(19)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	5.193
F(000)	5664
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	9.248
Reflexiones totales	9445
Reflexiones únicas	2066
R _{int}	0.0388
R [F>2σ(F)]	0.1312
wR [F ² , todas las reflex.]	0.4227
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2066
Nº parámetros	117
Nº restricciones	39
GooF	1.786
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.72

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	2.966(3)	Pb-N(3)	3.426
Au-Au ^{#1}	3.259(5)	C(1)-Au-C(7)	172.0(5)
Au-C(1)	2.064(14)	N(1)-Pb-N(2)	65.6(4)
Pb-N(1)	2.48(3)	Au-Pb-Au ^{#1}	175.49(5)
Pb-N(2)	2.470(16)	Pb-Au-Au ^{#1}	158.17(7)

Estructura molecular del compuesto 16 a una presión de 1.0 GPa.

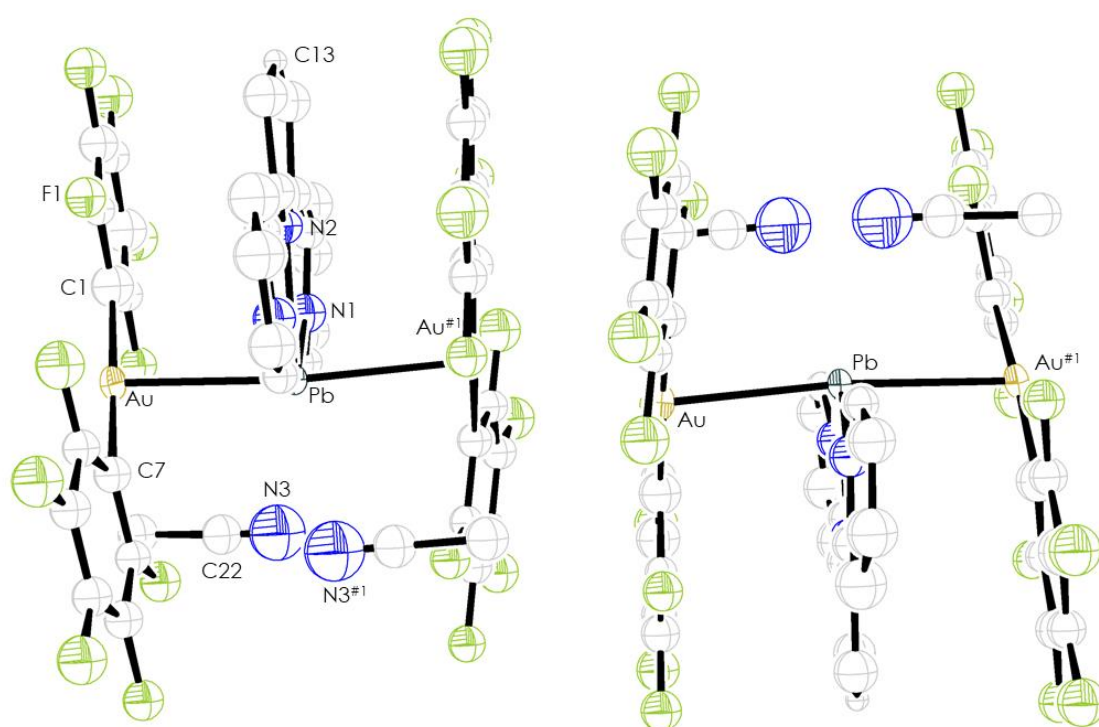


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	1.4 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ ·2NCMe
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.07x0.07x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	23.151(12)
b / Å	10.7592(11)
c / Å	17.837(11)
α / °	90
β / °	118.78(7)
γ / °	90
V / Å ³	3894(4)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	5.266
F(000)	5664
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	9.378
Reflexiones totales	5681
Reflexiones únicas	1971
R _{int}	0.0877
R [F>2σ(F)]	0.1426
wR [F ² , todas las reflex.]	0.4542
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	1971
Nº parámetros	117
Nº restricciones	39
GooF	1.756
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.72

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	2.950(3)	Pb-N(3)	3.516
Au-Au ^{#1}	3.195(5)	C(1)-Au-C(7)	170.8(8)
Au-C(1)	2.046(18)	N(1)-Pb-N(2)	65.2(7)
Pb-N(1)	2.51(4)	Au-Pb-Au ^{#1}	175.03(8)
Pb-N(2)	2.50(3)	Pb-Au-Au ^{#1}	157.68(15)

Estructura molecular del compuesto 16 a una presión de 1.4 GPa.

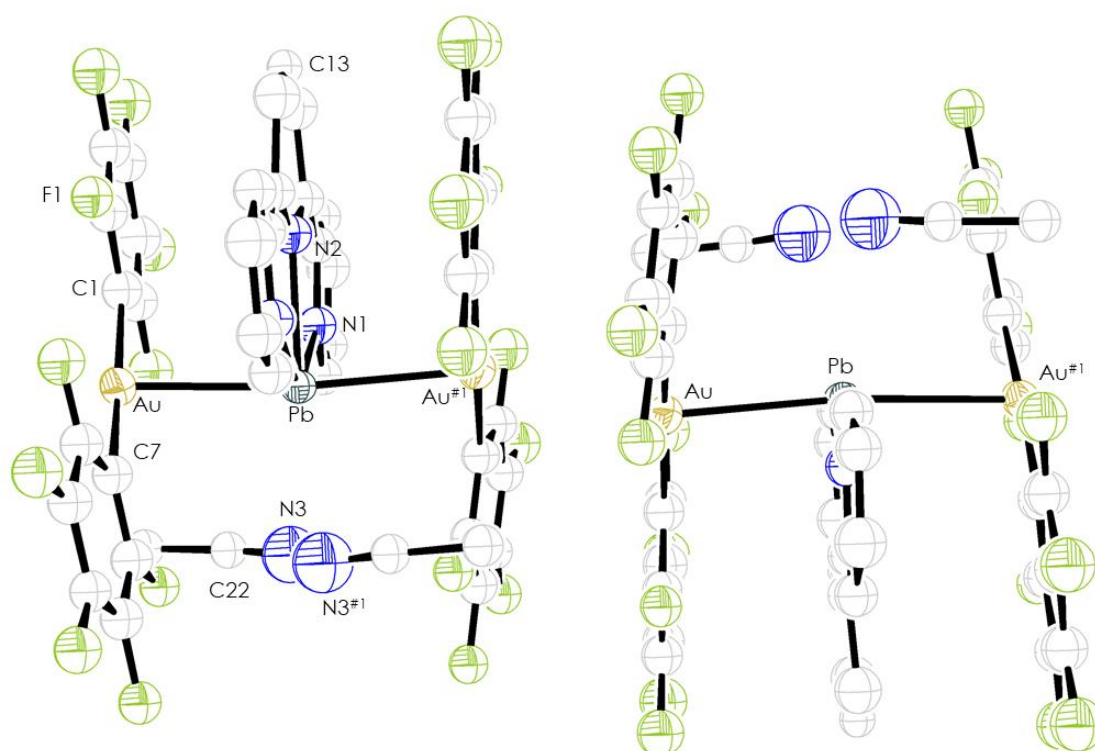


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	1.7 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ ·2NCMe
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.06x0.06x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	22.918(10)
b / Å	10.7693(12)
c / Å	17.670(6)
α / °	90
β / °	119.62(5)
γ / °	90
V / Å ³	3791(3)
Z	8
Densidad calc. /g cm ⁻³	5.409
F(000)	5664
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	9.633
Reflexiones totales	6595
Reflexiones únicas	1870
R _{int}	0.0421
R [F>2σ(F)]	0.0873
wR [F ² , todas las reflex.]	0.3000
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	1870
Nº parámetros	117
Nº restricciones	38
GooF	1.141
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.95

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Pb	2.922(3)	Pb-N(3)	3.38(6)
Au-Au ^{#1}	3.175(6)	C(1)-Au-C(7)	171.6(7)
Au-C(1)	2.049(15)	N(1)-Pb-N(2)	65.5(5)
Pb-N(1)	2.48(4)	Au-Pb-Au ^{#1}	174.67(7)
Pb-N(2)	2.493(18)	Pb-Au-Au ^{#1}	157.09(8)

Estructura molecular del compuesto 16 a una presión de 1.7 GPa.



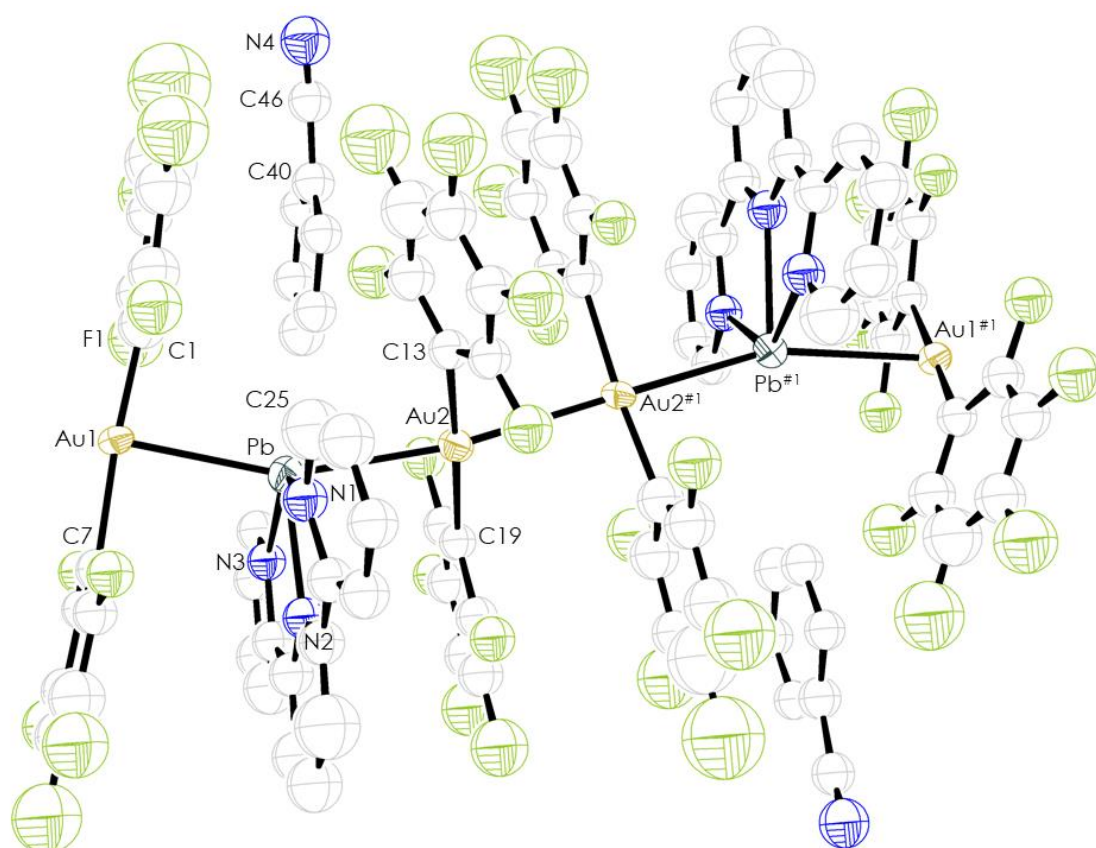
Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

4.2. Datos del complejo $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Pb(terpy)]\} \cdot NCP_h)_n$ (18) a diferentes presiones

Presión	0.0 GPa
Fórmula química	$C_{39}H_{11}PbAu_2F_{20}N_3 \cdot NCP_h$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.06x0.06x0.025
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	11.6663(4)
b / Å	25.344(9)
c / Å	15.8702(7)
α / °	90
β / °	105.282(3)
γ / °	90
V / Å ³	4526.4(16)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.281
F(000)	2852
T / °C	20
$2\theta_{max}$ / °	38.3
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	4.034
Reflexiones totales	8652
Reflexiones únicas	2957
R _{int}	0.0291
R [F>2 σ (F)]	0.0559
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1810
Nº de reflex. Usadas [F>2 σ (F)]	2957
Nº parámetros	212
Nº restricciones	91
GooF	1.125
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	0.59

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.871(3)	Pb-N(4)	8.401
Au(2)-Pb	2.893(2)	C(1)-Au(1)-C(7)	175.7(12)
Au(1)-Au(2)	2.969(3)	N(1)-Pb-N(2)	65.8(16)
Au(1)-C(1)	2.16(4)	Au(1)-Pb-Au(2)	158.0(2)
Pb-N(1)	2.49(3)	Pb-Au(1)-Au(2)	177.27(11)
Pb-N(2)	2.45(6)	Pb-Au(2)-Au(1)	170.3(2)
Pb-N(3)	2.44(4)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 0.0 GPa.

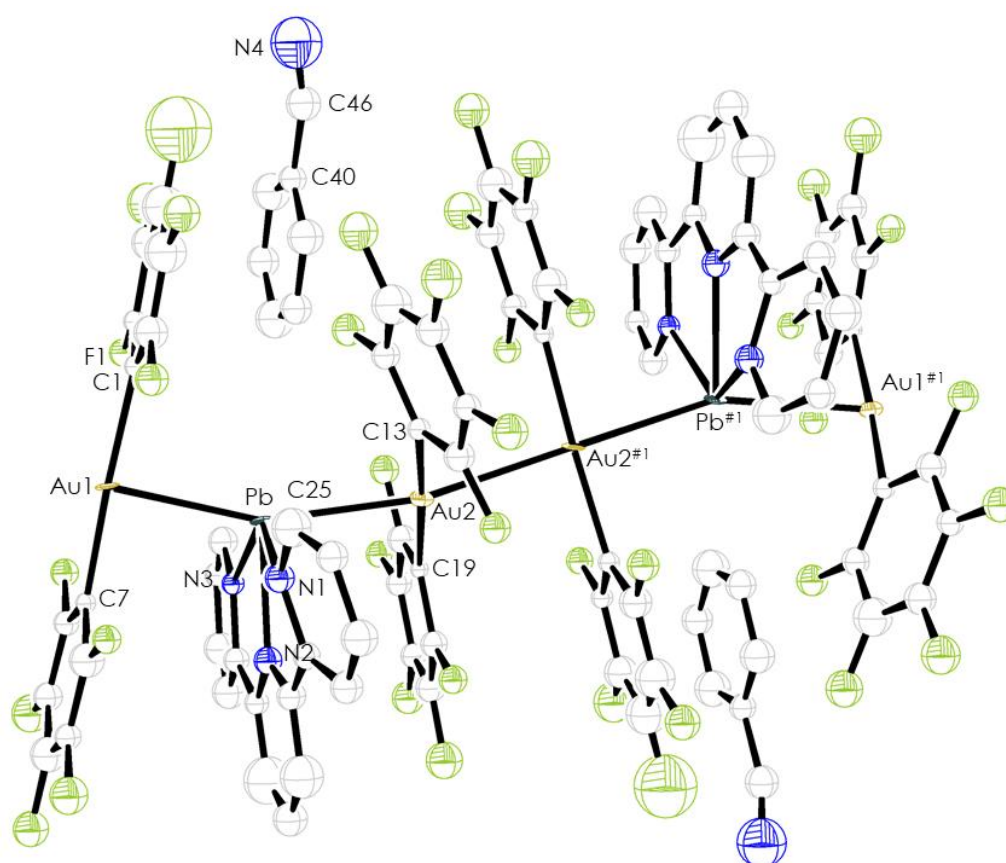


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	0.8 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ · NCPH
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.06x0.06x0.025
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	11.4740(6)
b / Å	24.883(12)
c / Å	15.3066(9)
α / °	90
β / °	105.612(5)
γ / °	90
V / Å ³	4209(2)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.534
F(000)	2960
T / °C	20
2θ _{max} / °	38.3
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.341
Reflexiones totales	7501
Reflexiones únicas	2744
R _{int}	0.0580
R [F>2σ(F)]	0.0665
wR [F ² , todas las reflex.]	0.2147
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2744
Nº parámetros	212
Nº restricciones	103
GooF	1.153
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	0.84

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.789(4)	Pb-N(4)	8.717
Au(2)-Pb	2.831(3)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.1(12)
Au(1)-Au(2)	2.863(4)	N(1)-Pb-N(2)	65(2)
Au(1)-C(1)	2.07(5)	Au(1)-Pb-Au(2)	157.0(4)
Pb-N(1)	2.53(4)	Pb-Au(1)-Au(2)	175.08(15)
Pb-N(2)	2.44(8)	Pb-Au(2)-Au(1)	168.5(4)
Pb-N(3)	2.49(5)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 0.8 GPa.

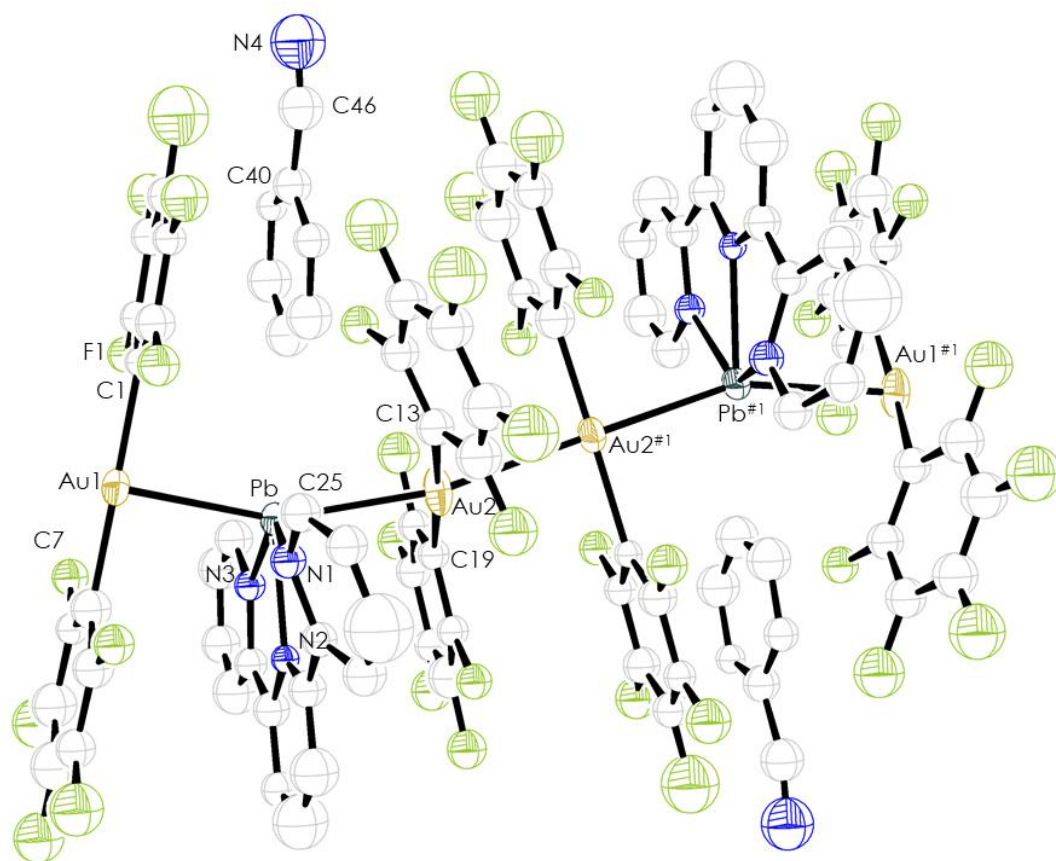


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	0.9 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ · NCPH
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.07x0.06x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	11.3931(12)
b / Å	24.85(2)
c / Å	15.2263(17)
α / °	90
β / °	105.695(11)
γ / °	90
V / Å ³	4150(3)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.570
F(000)	2960
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.403
Reflexiones totales	6706
Reflexiones únicas	2455
R _{int}	0.0668
R [F>2σ(F)]	0.0721
wR [F ² , todas las reflex.]	0.2269
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2455
Nº parámetros	212
Nº restricciones	105
GooF	1.039
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	0.59

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.772(6)	Pb-N(4)	8.528
Au(2)-Pb	2.815(5)	C(1)-Au(1)-C(7)	178.1(14)
Au(1)-Au(2)	2.848(5)	N(1)-Pb-N(2)	77(2)
Au(1)-C(1)	2.09(7)	Au(1)-Pb-Au(2)	155.8(5)
Pb-N(1)	2.53(4)	Pb-Au(1)-Au(2)	175.1(2)
Pb-N(2)	2.39(7)	Pb-Au(2)-Au(1)	168.4(5)
Pb-N(3)	2.45(7)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 0.9 GPa.



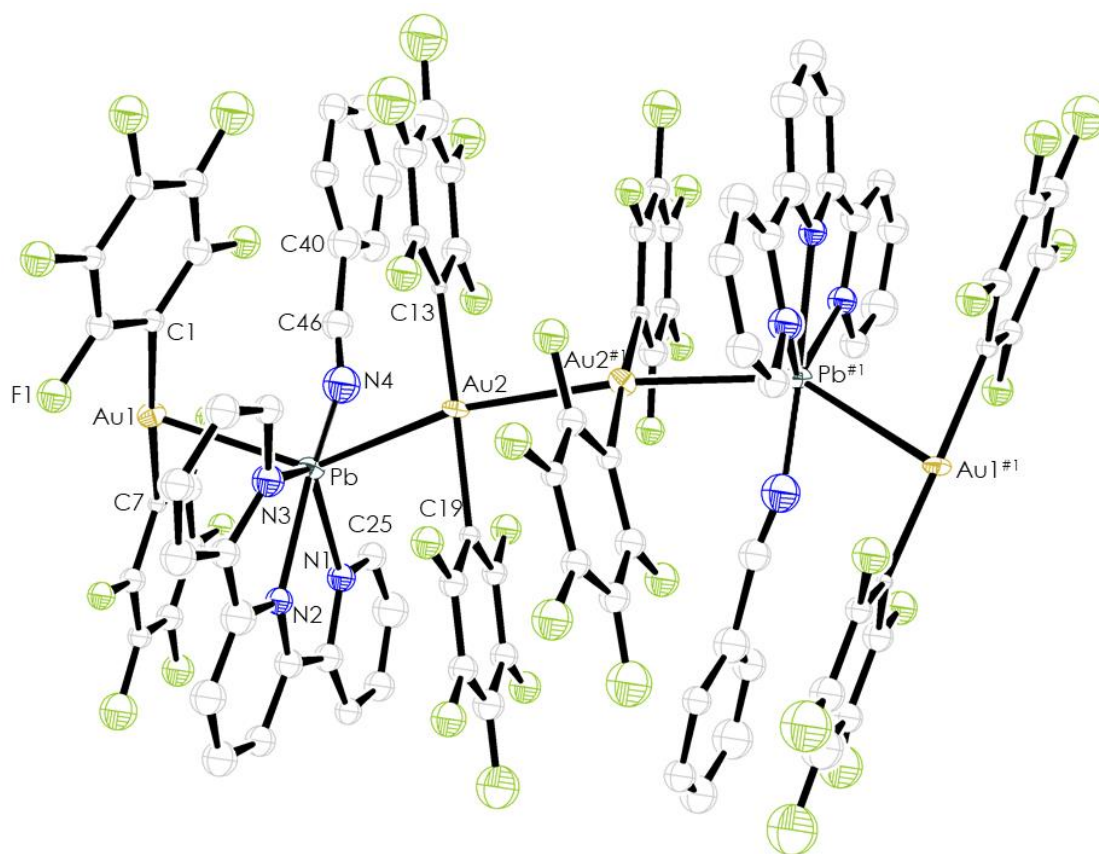
Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	1.0 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ · NCPH
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.08x0.07x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	10.9626(4)
b / Å	25.416(7)
c / Å	15.3273(5)
α / °	90
β / °	107.416(4)
γ / °	90
V / Å ³	4074.8(12)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.617
F(000)	2960
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.484
Reflexiones totales	9890
Reflexiones únicas	2577
R _{int}	0.0568
R [F>2σ(F)]	0.0699
wR [F ² , todas las reflex.]	0.2300
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2577
Nº parámetros	212
Nº restricciones	92
GooF	1.175
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.48

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados

Au(1)-Pb	2.895(4)	Pb-N(4)	2.74(9)
Au(2)-Pb	2.832(3)	C(1)-Au(1)-C(7)	178.1(10)
Au(1)-Au(2)	2.823(3)	N(1)-Pb-N(2)	64.5(18)
Au(1)-C(1)	2.09(4)	Au(1)-Pb-Au(2)	136.06(19)
Pb-N(1)	2.46(3)	Pb-Au(1)-Au(2)	163.83(16)
Pb-N(2)	2.37(6)	Pb-Au(2)-Au(1)	165.96(13)
Pb-N(3)	2.59(5)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 1.0 GPa.



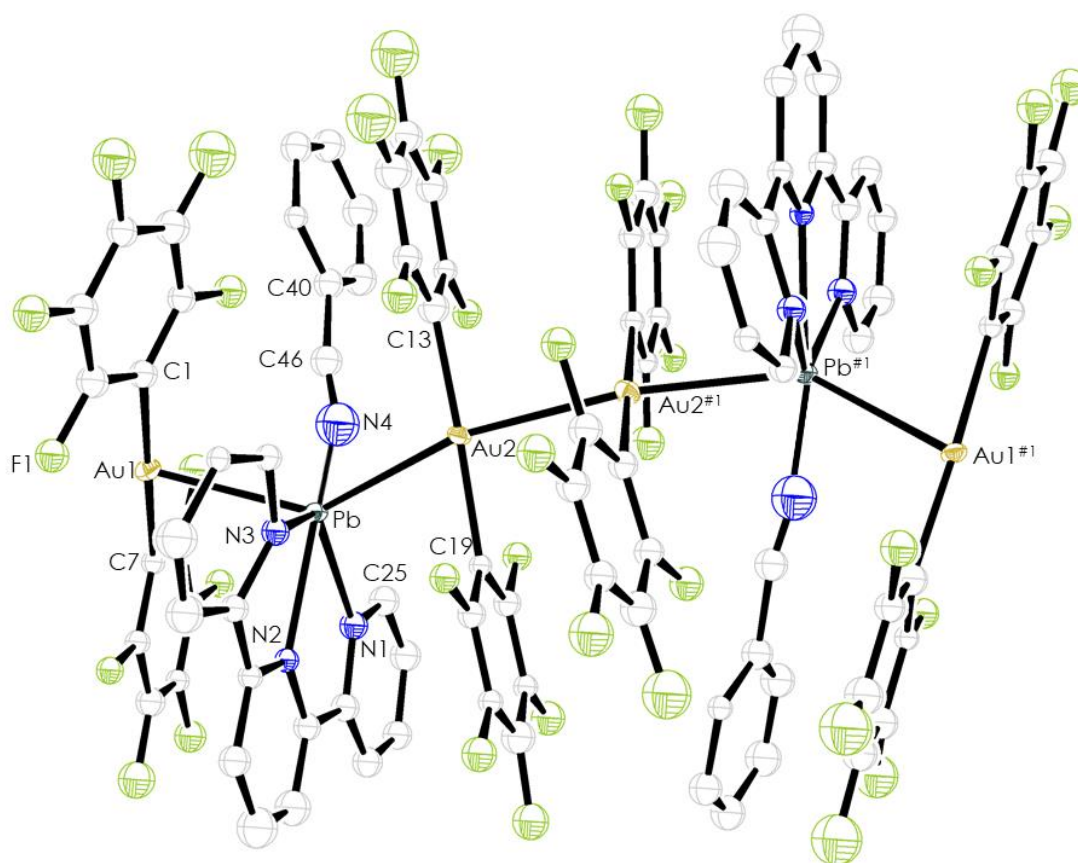
Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	1.3 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ · NCPH
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.07x0.06x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	10.8530(3)
b / Å	25.557(8)
c / Å	15.1439(6)
α / °	90
β / °	107.531(3)
γ / °	90
V / Å ³	4005.4(12)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.663
F(000)	2960
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.562
Reflexiones totales	9448
Reflexiones únicas	2489
R _{int}	0.0408
R [F>2σ(F)]	0.0581
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1609
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2489
Nº parámetros	212
Nº restricciones	93
GooF	1.166
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.02

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados

Au(1)-Pb	2.884(3)	Pb-N(4)	2.79(9)
Au(2)-Pb	2.815(2)	C(1)-Au(1)-C(7)	177.0(11)
Au(1)-Au(2)	2.805(3)	N(1)-Pb-N(2)	64.6(12)
Au(1)-C(1)	2.10(4)	Au(1)-Pb-Au(2)	133.75(14)
Pb-N(1)	2.51(2)	Pb-Au(1)-Au(2)	163.24(12)
Pb-N(2)	2.52(5)	Pb-Au(2)-Au(1)	164.42(10)
Pb-N(3)	2.60(5)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 1.3 GPa.

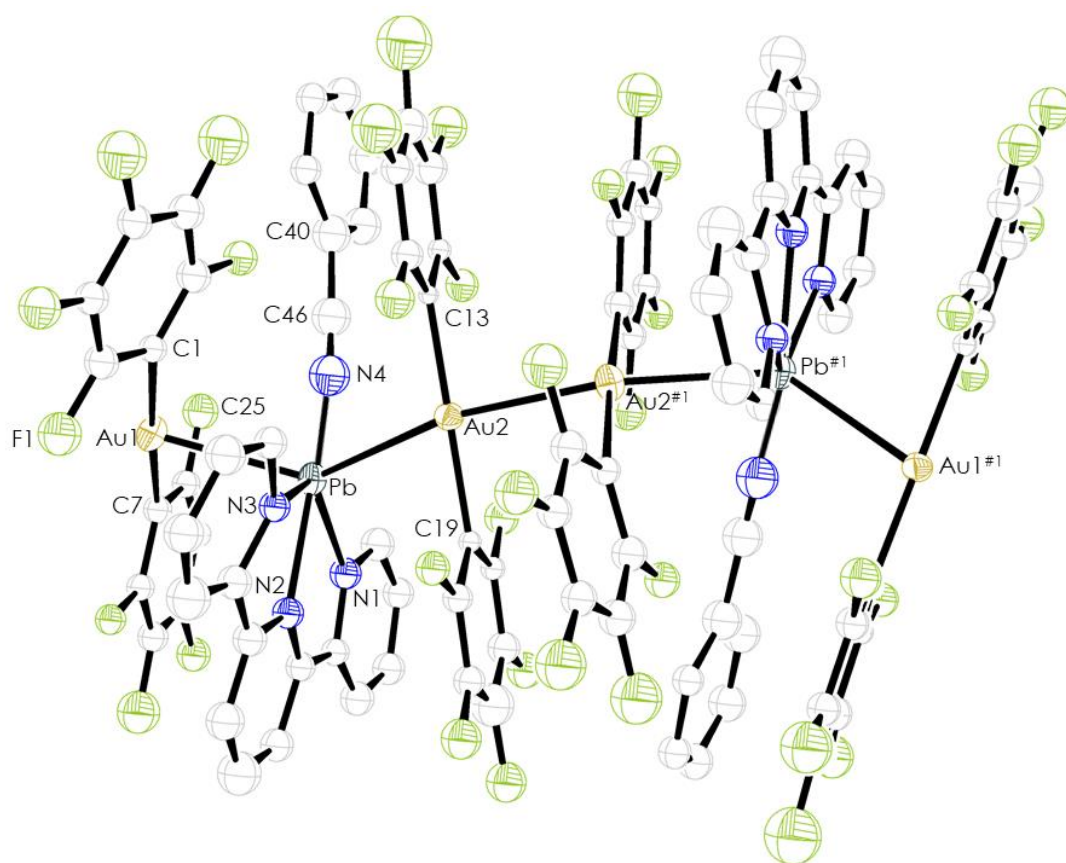


Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Presión	2.1 GPa
Fórmula química	C ₃₉ H ₁₁ PbAu ₂ F ₂₀ N ₃ · NCPH
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.08x0.07x0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a / Å	10.7511(5)
b / Å	25.377(9)
c / Å	14.9000(6)
α / °	90
β / °	107.645(5)
γ / °	90
V / Å ³	3873.9(13)
Z	4
Densidad calc. /g cm ⁻³	2.753
F(000)	2960
T / °C	20
2θ _{max} / °	35.9
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.717
Reflexiones totales	10614
Reflexiones únicas	2581
R _{int}	0.0646
R [F>2σ(F)]	0.0505
wR [F ² , todas las reflex.]	0.1528
Nº de reflex. Usadas [F>2σ(F)]	2581
Nº parámetros	212
Nº restricciones	93
GooF	1.138
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.20

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Pb	2.875(3)	Pb-N(4)	2.77(7)
Au(2)-Pb	2.805(2)	C(1)-Au(1)-C(7)	178.9(6)
Au(1)-Au(2)	2.775(3)	N(1)-Pb-N(2)	64.2(13)
Au(1)-C(1)	2.11(3)	Au(1)-Pb-Au(2)	131.32(14)
Pb-N(1)	2.51(2)	Pb-Au(1)-Au(2)	163.12(12)
Pb-N(2)	2.34(4)	Pb-Au(2)-Au(1)	161.03(10)
Pb-N(3)	2.57(4)		

Estructura molecular del compuesto 18 a una presión de 2.1 GPa.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

5. DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos han sido llevados a cabo empleando el paquete de programas Gaussian16,^[14] TURBOMOLE,^[15] o multiwfn.^[16] Las distintas geometrías de los modelos moleculares teóricos se han obtenido a partir de las estructuras cristalinas determinadas mediante difracción de rayos X, o por la optimización completa a nivel teórico DFT-B3LYP^[17-19] en fase gaseosa. Para el análisis geométrico se ha empleado el programa GaussView.^[20]

Los cálculos de la energía de interacción entre fragmentos han sido obtenidos, a nivel de teoría Hartree-Fock (HF)^[21] y MP2,^[22] de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = V(R) = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

También se llevó a cabo la corrección de counterpoise (cp) al error de la superposición de conjuntos de base (BSSE),^[23] ajustando los puntos obtenidos mediante la expresión de Herschbach-Laurie de cuatro parámetros:^[24]

$$\Delta E = V(R) = Ae^{-BR} - CR^{-n}$$

Para la mayoría de los cálculos realizados a lo largo de esta memoria, en los que se ha empleado el programa Gaussian09, se han empleado los siguientes conjuntos de base: en el caso de oro, se ha utilizado el pseudopotencial de núcleo efectivo de 19 electrones de valencia (VE) y su correspondiente función de base aumentada con dos funciones de polarización f,^[25] mientras que para plomo los potenciales de núcleo efectivo empleados han sido 21-VE de Metz junto con sus correspondientes conjuntos de base, aumentados con tres funciones de polarización f y dos de tipo g.^[26] Los heteroátomos se trataron con los potenciales de núcleo efectivo de Stuttgart^[27] incluyendo sólo los orbitales de valencia para cada átomo aumentados con una función de polarización d.^[28] Los átomos de hidrógeno se tratan con una función de tipo doble-zeta más una función de polarización de tipo p.^[29]

Por su parte, para los cálculos realizados con TURBOMOLE se han empleado los conjuntos de base def2-TZVP^[30,31] y el correspondiente pseudopotencial de núcleo efectivo para oro y plomo, mientras que para B, C, Br, F, N y H se ha empleado la base SVP.^[32,33]

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. H. Throckmorton, G. H. Hutton, *Anal. Chem.*, 1952, 24, 2003–2004.
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, 32, 837–838.
- [4] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, 42, 339–341.
- [5] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, 45, 290–294.
- [6] Oxford Diffraction, *CrysAlisPRO*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxford, England, UK, 2008–2015.
- [7] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1981, 1097–1098.
- [8] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Z. Naturforsch.*, 2009, 64, 1500–1512.
- [9] Tesis Doctoral Tania Lasanta, *Perhfalofenilos funcionalizados como precursores de materiales heterometálicos con propiedades luminiscentes*, 2012.
- [10] A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 456–457.
- [11] T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 16358–16361.
- [12] R. Uson, R. A. Laguna, J. Vicente, J. García, B. Bergareche, *J. Organomet. Chem.*, 1979, 173, 349–355.
- [13] D. L. Reger, M. F. Huff, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 579–584.
- [14] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G.

- Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [15] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. M. Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüller, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, *J. Chem. Phys.*, 2020, 152, 184107.
- [16] H. Nikol, A. Becht, A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 3277–3279.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 9173–9177.
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5652.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785–789.
- [20] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView 5*, 2009.
- [21] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [22] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys Rev.*, 1934, 46, 618–622.
- [23] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, 19, 553–566.
- [24] D. R. Herschbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, 458–463.
- [25] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.*, 1997, 3, 1451–1457.
- [26] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 2563–2569.

- [27] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1993, 80, 1431–1441.
- [28] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [29] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 1293–1302.
- [30] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, 117, 587–597.
- [31] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 294, 143–152.
- [32] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 2571–2577.
- [33] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 2571–2577.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo de esta memoria permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La cadena polimérica de oro y plata $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ reacciona con la sal de plomo PbCl_2 y diferentes ligandos nitrógeno dadores como neocuproína (L_1), terpiridina (L_2) o tetra-2-piridinilpirazina (L_3) dando lugar a la síntesis de compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II) de diferente nuclearidad, donde el ligando neutro se coordina al centro de plomo. Así, al emplear el ligando más voluminoso, L_3 , se obtienen moléculas trinucleares discretas Au-Pb-Au si el grupo perhalofenilo utilizado es el que tiene el halógeno más voluminoso en posición *para*; cuando el ligando utilizado es neocuproína, se aíslan moléculas hexanucleares Au-Pb-Au-Au-Pb-Au unidas a través de una interacción aurofílica y, por último, si el ligando usado es terpiridina, se obtienen cadenas poliméricas heterometálicas en las que la unidad trinuclear Au-Pb-Au crece a través de infinitas interacciones entre los centros de oro(I). Merece la pena destacar que estos compuestos son los primeros que se han descritos con interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Pb(II)}$ no soportadas.
- Todos estos compuestos son luminiscentes en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K, centrándose la emisión de todos ellos en mezclas de transferencias de carga metal-ligando (MLCT) desde los centros de oro(I) al ligando nitrógeno dador e intraligando (LLCT) desde los grupos perhalofenilo al ligando neutro, como evidencian los cálculos teóricos DFT y TD-DFT.
- Al modificar la proporción molar oro:plomo en la reacción de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ con PbCl_2 en presencia de terpiridina se obtienen compuestos de diferente nuclearidad. Así, una proporción oro:plomo 1:1 conduce a derivados dinucleares del tipo $[\{\text{AuR}_2\}\{\text{Pb(terpy)Cl}\}]$, mientras que la reacción en proporción oro:plomo 2:1 da lugar a la formación de polímeros unidimensionales $[\{\text{AuR}_2\}_2\{\text{Pb(terpy)}\}]_n$, basado en unidades trinucleares Au_2Pb . En el caso de los pentafluorofenil derivados, hemos conseguido controlar la nuclearidad del compuesto final, siendo capaces de sintetizar un compuesto decanuclear Au_6Pb_4 mediante la combinación de ambos

tipos de complejos en la proporción molar adecuada, como si fueran piezas de puzle.

- El estudio del comportamiento vapocrómico del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (8) revela la presencia de canales en su estructura supramolecular en los que pueden alojarse diferentes disolventes orgánicos. En función del disolvente empleado, las propiedades ópticas del compuesto se ven alteradas, modificándose su color y su luminiscencia. Además, estos disolventes pueden ser eliminados de la estructura, siendo éste un proceso totalmente reversible.
- Los estudios de cristalografía a alta presión (entre 0 y 2.1 GPa) sobre monocristales del compuesto $[\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}\} \cdot \text{NCPH}]_n$ (18) confirman que a presiones iguales o superiores a 0.9 GPa, la molécula de benzonitrilo se coordina al centro de plomo sin necesidad de ningún cambio de fase, hecho muy poco frecuente hasta el momento, aumentando así el índice de coordinación de este ion metálico.
- Se han sintetizado receptores organometálicos aniónicos de oro(I) del tipo $[\{\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})\}_3(\text{HBpz}_3)]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) mediante el tratamiento de $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})(\text{tht})]$ con tris(pirazolil)borato en proporción 3:1. En éstos, los fragmentos $\text{Au}(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})$ se disponen de tal forma que se crea una cavidad que se asemeja a una cesta, susceptible de alojar posibles huéspedes y que se mantiene gracias a la presencia de diversas interacciones débiles. La naturaleza y tamaño del halógeno en *orto* X no parece influir significativamente en el tamaño de la cavidad generada en el receptor.
- Se han obtenido compuestos de inclusión *host-guest* heterometálicos del tipo $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\text{HBpz}_3)\}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) por tratamiento de los receptores aniónicos de oro(I) anteriores con $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$, en los que anfitrión y huésped se unen a través de una serie de interacciones débiles, como contactos $\text{Au} \cdots \text{Pb}$ o enlaces de hidrógeno $\text{B-H} \cdots \text{Pb}$, entre otros.
- Estas interacciones débiles han podido ser estudiadas en profundidad de manera cualitativa mediante cálculos NCI, siendo los enlaces de hidrógeno $\text{B-H} \cdots \text{Pb}$ los que ayudan en mayor medida a mantener esta estructura supramolecular de tipo *host-guest* que presentan estos compuestos.

CONCLUSIONS

The results obtained throughout this work allow us to establish the following conclusions:

- The gold and silver polymer chain $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ reacts with the lead salt PbCl_2 and different donor nitrogen ligands such as neocuproine (L_1), terpyridine (L_2) or tetra-2-pyridinylpyrazine (L_3) giving rise to the synthesis of gold(I)/lead(II) heterometallic compounds of different nuclearity, where the neutral ligand is coordinated to the lead center. Thus, by using the bulkiest ligand, L_3 , discrete trinuclear Au-Pb-Au molecules are obtained if the perhalophenyl group used is the one containing the heaviest halogen in *para* position; when the ligand employed is neocuproine, hexanuclear Au-Pb-Au-Au-Pb-Au molecules are isolated, which are linked through an aurophilic interaction and, finally, if the ligand used is terpyridine, heterometallic polymeric chains, in which the trinuclear Au-Pb-Au unit is expanded through infinite interactions between the gold(I) centers are obtained. It is worth noting that these are the first compounds described containing unsupported Au(I)⋯Pb(II) interactions.
- All these compounds are luminescent in the solid state, both at room temperature and at 77 K, with the emission of all of them focusing on mixtures of metal to ligand charge transfers (MLCT) from the gold(I) centers to the donor nitrogen ligand, and intraligand charge transfers (LLCT) from the perhalophenyl groups to the neutral ligand, as evidenced by the theoretical DFT and TD-DFT calculations.
- By modifying the gold:lead molar ratio in the reaction of $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4]_n$ with PbCl_2 in the presence of terpyridine, compounds of different nuclearity are obtained. Thus, a 1:1 gold:lead ratio leads to dinuclear derivatives of the type $[\{\text{AuR}_2\}\{\text{Pb}(\text{terpy})\text{Cl}\}]$, while the reaction in 2:1 gold:lead ratio gives rise to the formation of unidimensional polymers $[\{\text{AuR}_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$, based in trinuclear Au_2Pb units. In the case of the pentafluorophenyl derivatives, we have managed to control the nuclearity of the final compound, being able to synthesize a decanuclear Au_6Pb_4 compound by combining both type of complexes in the adequate molar ratio as if they were puzzle pieces.

- The study of the vapochromic behavior of the compound $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}]_n$ (8) reveals the presence of channels in its supramolecular structure, in which different organic solvents can be accommodated. Depending on the solvent used, the optical properties of the compound are altered, changing its colour and luminescence. Furthermore, these solvents can be removed from the structure, being this a totally reversible process.
- High-pressure crystallography studies (from 0 to 2.1 GPa) on single crystals of the compound $[\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb}(\text{terpy})\}\} \cdot \text{NCPH}]_n$ (18) confirm that at pressures equal to or higher than 0.9 GPa, the benzonitrile molecule coordinates to the lead center without the need for any phase change, a very unusual event so far, thus increasing the coordination number of this metal ion.
- Organometallic anionic gold(I) receptors of the type $[\{\text{Au}(\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4\text{X})\}_3(\text{HBpz}_3)]^-$ (X = F, Br, I) have been synthesized by treatment of $[\text{Au}(\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4\text{X})(\text{tbt})]$ with tris(pyrazolyl)borate in a 3:1 ratio. In these compounds the $\text{Au}(\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4\text{X})$ fragments are arranged in such a way that a cavity that resembles a basket, likely to accommodate possible guests and that is maintained thanks to the presence of a series of weak interactions, is created. The nature and size of the *ortho* halogen X do not seem to significantly affect to the size of the cavity generated in the receptor.
- Inclusion *host-guest* heterometallic compounds of the type $[\{\text{Pb}(\text{HBpz}_3)\}\{\text{Au}_3(\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4\text{X})_3(\text{HBpz}_3)\}]$ (X = F, Br, I) have been obtained by treatment of the anionic gold(I) receptors mentioned above with $[\text{PbCl}(\text{HBpz}_3)]$, in which *host* and *guest* are joined together through a series of weak interactions, as $\text{Au} \cdots \text{Pb}$ contacts or $\text{B}-\text{H} \cdots \text{Pb}$ hydrogen bonds, among others.
- These weak interactions have qualitatively studied in depth through NCI calculations, being the $\text{B}-\text{H} \cdots \text{Pb}$ hydrogen bonds the ones that mainly help to maintain this supramolecular *host-guest* type structure that these compounds display.