



# UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

## TESIS DOCTORAL

Título
<b>Estudio de diferentes estrategias para la síntesis de compuestos de oro(I) con propiedades luminiscentes de alta eficiencia</b>
Autor/es
<b>Inés Soldevilla Garrido</b>
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y María Rodríguez Castillo
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico
2023-2024

Tesis presentada como compendio de publicaciones. La edición en abierto de la misma NO incluye las partes afectadas por cesión de derechos



**Estudio de diferentes estrategias para la síntesis de compuestos de oro(I) con propiedades luminiscentes de alta eficiencia**, tesis doctoral de Inés Soldevilla Garrido, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y María Rodríguez Castillo (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, 2024  
publicaciones.unirioja.es  
E-mail: publicaciones@unirioja.es



**UNIVERSIDAD  
DE LA RIOJA**

**TESIS DOCTORAL  
2023**

**Programa de Doctorado en Química**

**ESTUDIO DE DIFERENTES ESTRATEGIAS PARA LA  
SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ORO(I) CON  
PROPIEDADES LUMINISCENTES DE ALTA EFICIENCIA**

**Inés Soldevilla Garrido**

**Director/a:** José María López de Luzuriaga Fernández

**Director/a:** María Rodríguez Castillo



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

y

MARÍA RODRÍGUEZ CASTILLO, Doctora en Química de la Universidad de La Rioja,

CERTIFICAMOS:

Que el siguiente trabajo de investigación presentado como compendio de publicaciones y titulado “*Estudio de diferentes estrategias para la síntesis de compuestos de oro(I) con propiedades luminiscentes de alta eficiencia*” ha sido realizado en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Graduada y Máster Inés Soldevilla Garrido y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

En Logroño, a 7 de noviembre de 2023

LOPEZ DE  
LUZURIAGA  
FERNANDEZ  
JOSE MARIA -  
DNI 16547011Y

Firmado digitalmente  
por LOPEZ DE  
LUZURIAGA  
FERNANDEZ JOSE  
MARIA - DNI 16547011Y  
Fecha: 2023.11.07  
11:01:03 +01'00'

Prof. Dr. José M. López de Luzuriaga  
Fernández

RODRIGUEZ  
CASTILLO  
MARIA -  
72793953B

Firmado digitalmente  
por RODRIGUEZ  
CASTILLO MARIA -  
72793953B  
Fecha: 2023.11.07  
10:52:56 +01'00'

Dra. María Rodríguez Castillo



## ÍNDICE

Abreviaciones .....	i
Resumen / Summary .....	v
Presentación .....	ix
Listado de artículos .....	xiii

### INTRODUCCIÓN GENERAL

1. Introducción .....	1
2. Objetivos .....	10
3. Bibliografía .....	13

### CAPÍTULO 1

1.1. Versatile coordinative abilities of perhalophenyl-gold(I) fragments to Xantphos: Influence on the emissive properties .....	17
1.2. Supporting Information .....	45

### CAPÍTULO 2

2.1. Perhalophenyl Three-Coordinate Gold(I) Complexes as TADF Emitters: A Photophysical Study from Experimental and Computational Viewpoints .....	65
2.2. Supporting Information .....	89

### **CAPÍTULO 3**

3.1. Influence of perhalophenyl groups in the TADF mechanism of diphosphino gold(I) complexes.....	109
3.2. Supporting Information .....	138

### **CAPÍTULO 4**

4.1. Double three-coordinate gold(I) complexes as TADF emitters: symmetry and perhaloaryl groups as key tools for quantum yield tuning .....	181
4.2. Supporting Information .....	213

### **CAPÍTULO 5**

5.1. Site-selective multi-emitter gold-silver metallopolymer: A novel class of self-assembled materials .....	253
5.2. Supporting Information .....	271
5.3. Annex.....	293

### **CONCLUSIONES GENERALES**

1. Conclusiones .....	297
-----------------------	-----

## ABREVIACIONES

### Generales

L	Ligando neutro	<i>Neutral Ligand</i>
R	Grupo arilo	<i>Aryl Group</i>
X	Halógeno	<i>Halogen</i>
<i>o</i> -	<i>Orto</i> -	<i>Ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>Para</i> -	<i>Para</i> -
tht	Tetrahidrotiofeno	<i>Tetrahydrothiophene</i>
py	Piridina	<i>Pyridine</i>
PVP	Pol[4-vinilpiridina]	<i>Poly[4-vinylpyridine]</i>
Xantphos	4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno	<i>4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene</i>
dppBz	1,2-bis(difenilfosfino)benzeno	<i>1,2-bis(diphenylphosphino)benzene</i>
tpbz	1,2,4,5-tetrakis(difenilfosfino)benzeno	<i>1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphino)benzene</i>
LED	Diodo emisor de luz	<i>Light-Emitting Diode</i>
OLED	Diodo orgánico emisor de luz	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
RT	Temperatura ambiente	<i>Room Temperature</i>
MW	Masa molecular	<i>Molecular Weight</i>
S <sub>0</sub>	Estado fundamental	<i>Ground state</i>
S <sub>1</sub>	Primer estado excitado singlete	<i>First singlet excited state</i>
S <sub>2</sub>	Segundo estado excitado singlete	<i>Second singlet excited state</i>
S <sub>n</sub>	n estados excitados singlete	<i>n singlet excited states</i>
T <sub>1</sub>	Primer estado excitado triplete	<i>First triplet excited state</i>
SOC	Acoplamiento espín-órbita	<i>Spin-Orbit Coupling</i>
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
PMMA	Polimetilmetacrilato	<i>Poly(methyl methacrylate)</i>
PE	Poliestireno	<i>Polystyrene</i>
nm	Nanómetro (10 <sup>-9</sup> metros)	<i>Nanometer (10<sup>-9</sup> meters)</i>
eV	Electrón voltio	<i>Volt Electron</i>
<i>i</i>	Centro de inversión	<i>Inversion center</i>

**Espectroscopía Infrarroja**

FT-IR	Espectrómetro de infrarrojos por Transformada de Fourier	<i>Fourier Transformed Infrared Spectrometer</i>
ATR	Reflectancia total atenuada	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
$\nu$	Vibración de tensión	<i>Stretching vibration</i>

**Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear**

NMR	Resonancia Magnética Nuclear	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
s	Singlete	<i>Singlet</i>
t	Triplete	<i>Triplet</i>
m	Multiplete	<i>Multiplet</i>
J	Constante de acoplamiento	<i>Coupling constant</i>
$\delta$	Desplazamiento químico en RMN	<i>NMR chemical shift</i>
ppm	Partes por millón	<i>Parts Per Million</i>

**Espectrometría de masas**

ESI	Ionización por electrospray	<i>Electrospray Ionization</i>
$m/z$	Relación masa/carga	<i>Mass/charge relation</i>

**Rayos X**

$\rho_e$	Densidad electrónica	<i>Electronic Density</i>
Goof	Bondad del ajuste	<i>Goodness of fit</i>
Refl.	Reflexiones	<i>Reflexions</i>

**Espectroscopía UV-vis y Espectrofluorimetría**

UV-Vis	Ultravioleta-Visible	<i>Ultraviolet-Visible</i>
$\lambda$	Longitud de onda	<i>Wavelength</i>
$\lambda_{abs}$	Longitud de onda de absorción	<i>Absorption wavelength</i>
$\lambda_{em}$	Longitud de onda de emisión	<i>Emission wavelength</i>
$\lambda_{exc}$	Longitud de onda de excitación	<i>Excitation wavelength</i>
$\tau$	Tiempo de vida de emisión	<i>Emission lifetime</i>
$\phi$	Rendimiento cuántico	<i>Quantum yield</i>

**Cálculos computacionales**

NCI	Interacción no covalente	<i>Non-Covalent Interaction</i>
DFT	Teoría del funcional de la densidad	<i>Density Funtional Theory</i>
TD-DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	<i>Time Dependent-Density Funtional Theory</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía	<i>Highest energy Occuped Molecular Orbital</i>
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía	<i>Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital</i>
SOMO	Orbital molecular semiocupado	<i>Single Occuped Molecular Orbital</i>
CT	Transferencia de carga	<i>Charge Transfer</i>
IL	Transferencia de carga Intraligando	<i>Intraligand Charge Transfer</i>
MC	Transferencia de carga centrada en el metal	<i>Metal-Centered Charge Transfer</i>
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
LMLCT	Transferencia de carga del ligando al metal-ligando	<i>Ligand-to-Metal-Ligand Charge Transfer</i>
MLLCT	Transferencia de carga metal-ligando al ligando	<i>Metal-Ligand-to-Ligand Charge Transfer</i>
VMD	Programa de visualización de moléculas	<i>Visual Molecuar Dynamics Programme</i>
$k_{ic}$	Constante de conversión interna	<i>Constant for Internal Conversion</i>
$f$	Fuerza del oscilador	<i>Oscillator strength</i>

**Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente**

TADF	Fluorescencia retardada activada térmicamente	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i>
ISC	Cruce entre sistemas	<i>Intersystem Crossing</i>
RISC	Cruce entre sistemas inverso	<i>Reverse Intersystem Crossing</i>
$k_{ISC}$	Constante de velocidad del cruce entre sistemas	<i>Constant for Intersystem Crossing</i>
$k_{RISC}$	Constante de velocidad del cruce entre sistemas inverso	<i>Constant for Reverse Intersystem Crossing</i>
$k_B$	Constante de Boltzmann	<i>Boltzmann constant</i>
$\tau_S / \tau(S_1)$	Tiempo de vida de fluorescencia	<i>Pront fluorescence</i>
$\tau_T / \tau(T_1)$	Tiempo de vida de fosforescencia	<i>Phosphorescence lifetime</i>
$\tau_{TADF}$	Tiempo de vida TADF	<i>TADF lifetime</i>



## RESUMEN

Los complejos de oro(I) con ligandos P- y N-dadores constituyen una clase muy interesante de materiales moleculares ya que pueden dar lugar a novedosas propiedades estructurales y fotofísicas gracias a su gran versatilidad coordinativa. Las propiedades de estos compuestos se pueden modular en función del tipo de ligando empleado, siendo de especial interés aquellos que presentan una gran rigidez estructural. Así, la presencia de una estructura rígida en los complejos, hace que se desfavorezcan los procesos no radiativos, lo que se traduce en la presencia de emisiones de alta eficiencia. En este contexto, el presente trabajo está dedicado a la obtención de compuestos luminiscentes de alta eficiencia. Se describe su síntesis, caracterización espectroscópica, estudio molecular y de su estructura electrónica y propiedades asociadas mediante cálculos computacionales. Los nuevos sistemas están basados en complejos de oro(I) con diferentes ligandos de tipo fosfina (P-dadores) o piridina (N-dadores).

En primer lugar, se han preparado compuestos de Au(I) con diferentes entornos de coordinación. Para ello, se utiliza en la síntesis diferentes precursores de oro(I) y un ligando difosfina capaz de actuar como ligando bi- o monodentado. Se han obtenido compuestos organometálicos en los que el ligando actúa como quelato y los centros de oro(I) se encuentran tetracoordinados; complejos en los que el ligando actúa como puente dando lugar a compuestos dinucleares; o bien, que actúe como ligando monodentado generando especies dicoordinadas mononucleares. Todos estos compuestos muestran interesantes y variadas propiedades fotoluminiscentes directamente relacionadas con sus propiedades estructurales.

Por otro lado, se ha diseñado una nueva familia de compuestos tricoordinados de oro(I) basada en ligandos di- y tetrafosfinas. Los ligandos empleados son ligandos rígidos que actúan como parte aceptora de la densidad electrónica en procesos de transferencia de carga que son responsables de las propiedades luminiscentes de los complejos. Con respecto a los centros de oro(I), estos se encuentran unidos a diferentes

grupos perhalofenilo, que, aunque *a priori*, se podrían considerar ligandos inocentes con respecto a las propiedades fotofísicas de los complejos, los datos experimentales y los estudios computacionales revelan un papel clave y no tan evidente en las mismas. De este modo, al realizar modificaciones en los fragmentos moleculares involucrados en las transiciones electrónicas responsables de las propiedades emisivas, se observa una repercusión directa en la sintonización de las longitudes de onda. De manera muy interesante, las propiedades fotofísicas que presentan este tipo de compuestos, han permitido llevar a cabo un estudio en profundidad de un fenómeno radiativo muy interesante y poco conocido para los centros de oro(I), denominado Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF).

Por último, con objeto de explorar cómo afecta la presencia de otros centros metálicos en matrices más rígidas como son los metalopolímeros de oro(I) basados en el polímero orgánico poli(4-vinilpiridina), se han incorporado centros metálicos de plata(I) dentro de estos sistemas en distintas proporciones Au(I):Ag(I). Así, se han obtenido heterometalopolímeros, donde los centros metálicos de oro(I) y plata(I) se encuentran coordinados a grupos N-dadores, que muestran sorprendentes propiedades luminiscentes. Así, las energías de emisión muestran una gran dependencia de la relación estequiométrica Au(I):Ag(I), de las energías de excitación y de la temperatura. Dentro de esta línea de investigación enfocada en el uso de matrices rígidas, se ha comenzado un estudio basado en la incorporación de compuestos discretos lineales de oro(I) con ligandos N-dadores a matrices poliméricas. Esta nueva estrategia permite provocar cambios en la rigidez de los derivados y, en consecuencia, observar un aumento en la eficiencia de emisión de los complejos debido a un incremento de su rendimiento cuántico.

## SUMMARY

Gold(I) complexes bearing P- and N-ligands constitute a very interesting class of molecular materials as they can give rise to novel structural and photophysical properties due to their great coordinative versatility. The properties of these compounds can be modulated depending on the type of ligand used, being of special interest those with a high structural rigidity. Thus, the presence of a rigid structure in the complexes makes non-radiative processes unfavourable, which results in the presence of high efficiency emissions. In this context, the present work is devoted to obtain high efficiency luminescent compounds based on the synthesis, spectroscopic characterisation, structural description and study of the photophysical properties, as well as their computational interpretation, of new systems based on gold(I) complexes with different phosphine (P-donor) or pyridine (N-donor) ligands.

First, Au(I) compounds with different coordination environments have been prepared using in the synthesis different gold(I) precursors and a diphosphine ligand able to act as a bi- or monodentate ligand. Thus, organometallic compounds have been obtained in which the ligand acts as a chelate and the gold(I) centres are tetracoordinated, complexes in which the ligand acts as a bridge giving rise to dinuclear compounds or, alternatively, in which act as a monodentate ligand generating mononuclear dicoordinated species. All these compounds show interesting and varied photoluminescent properties directly related to their structural properties.

On the other hand, a new family of tricoordinated gold(I) compounds based on di- and tetraphosphine ligands has been designed. The P-donor ligands used are rigid ligands that act as electron density acceptors in charge transfer processes, responsible for the luminescent properties of the complexes. With respect to the gold(I) centres, they are attached to different perhalophenyl groups, which, although *a priori* seem to be innocent ligands with respect to the photophysical properties of the complexes, experimental data and computational studies reveal a key and not so evident role in them. Thus,

by making modifications to the molecular fragments involved in the electronic transitions responsible for the emissive properties, a direct impact on the wavelength tuning is observed. Interestingly, the photophysical properties of this type of compounds have allowed us to carry out an in-depth study of a very interesting and underexplored radiative phenomenon for gold(I) centres, called Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF).

Finally, in order to explore how the presence of other metal centres affects more rigid matrices such as gold(I) metallopolymers based on the organic polymer poly(4-vinylpyridine), silver(I) metal centres have been incorporated into these systems in different Au(I):Ag(I) ratios. Thus, heterometallopolymers have been obtained, in which the gold(I) and silver(I) metal centres are coordinated to N-donor groups, showing spectacular luminescent properties. Thus, the emission energies show a strong dependence on the stoichiometric Au(I):Ag(I) ratio, on the excitation energies and on the temperature. Within this line of research focused on the use of rigid matrices, a study based on the incorporation of discrete linear gold(I) compounds with N-donor ligands into polymeric matrices has been started. This new strategy allows changes in the rigidity of the derivatives and, consequently, an increase in the emission efficiency of the complexes due to an increase in their quantum yield.

## PRESENTACIÓN

Esta Tesis Doctoral, titulada “*Estudio de diferentes estrategias para la síntesis de compuestos de oro(I) con propiedades luminiscentes de alta eficiencia*”, se presenta como una recopilación de artículos científicos publicados durante el periodo de investigación relacionado con la síntesis de nuevos complejos de oro(I) con diferentes ligandos P- y N-dadores, y grupos perhalofenilo, su caracterización espectroscópica y el estudio de sus propiedades fotofísicas y su interpretación computacional. Así, se han obtenido materiales con una variada versatilidad coordinativa con propiedades luminiscentes sintonizables.

La memoria comienza con una introducción general, en la que se contextualiza la temática de la Tesis y los objetivos que se pretenden alcanzar. En primer lugar, se describe la evolución que han experimentado los compuestos utilizados como emisores luminiscentes en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Posteriormente, se exponen las ventajas que supone la incorporación de metales pesados, como es el oro, en la síntesis de los nuevos complejos para la aplicación práctica de dichos emisores luminiscentes. A continuación, se explican las condiciones necesarias para que los compuestos de oro(I) presenten luminiscencia. Finalmente, este apartado concluye con la exposición de los objetivos propuestos para cada capítulo en este trabajo de investigación.

A continuación, se recoge la exposición de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis y la discusión de los mismos. Este apartado está dividido en cinco capítulos dedicados cada uno de ellos a cada artículo científico escritos en su idioma original (inglés británico o americano). El formato de los artículos, o el estilo de las referencias, puede variar en función de la revista en la que han sido publicados. Para facilitar la lectura de la memoria, los esquemas y las figuras se han colocado, una vez mencionadas, en el texto, y cada artículo científico ha sido paginado de forma continuada con el texto principal.

El primer capítulo está dedicado a la síntesis de complejos perhalofeniloro(I) en diferentes relaciones estequiométricas con el ligando 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos), dando lugar a complejos en los que el centro metálico muestra entornos de coordinación diferentes. Estas diferencias estructurales están directamente relacionadas con sus propiedades ópticas, abriendo un campo de estudio para conocer en detalle cual es el origen de las mismas y la posibilidad de diseñar complejos con unos requerimientos específicos.

En el segundo capítulo se recoge la síntesis de complejos tricoordinados de oro(I) del tipo  $[\text{AuR}(\text{dppBz})]$  empleando como ligando difosfina la molécula 1,2-bis-(difenilfosfino)benceno (dppBz) y como precursores metálicos los complejos del tipo  $[\text{AuR}(\text{tht})]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{Cl}_5$ ). En estos compuestos los centros de oro(I) presentan una geometría trigonal plana muy distorsionada que favorece un tipo de emisión luminiscente muy poco estudiada en compuestos de oro(I) y que recibe el nombre de Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF).

En el tercer capítulo se busca ampliar el conocimiento adquirido en el capítulo anterior sobre emisores TADF, y se aborda la síntesis de compuestos tricoordinados de oro(I) de tipo  $[\text{AuR}(\text{dppBz})]$  utilizando en este caso nuevos ligandos perhalofenilo ( $\text{R} = o\text{-BrC}_6\text{F}_4, p\text{-BrC}_6\text{F}_4, o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}$ ), en los que uno de los átomos de flúor ha sido reemplazado por un halógeno pesado (Br o I) en las posiciones *orto* o *para* del anillo. Este cambio en los grupos perhalofenilo favorece, por un lado, el acoplamiento espín-órbita y, en consecuencia, hace más accesible el estado triplete, favoreciendo el mecanismo TADF; y, por otro, permite sintonizar las longitudes de onda de las emisiones luminiscentes, ya que influyen en las energías de las mismas.

El cuarto capítulo se centra en la síntesis de nuevos complejos tricoordinados de Au(I), con el uso de diferentes precursores de oro(I)  $[\text{AuR}(\text{tht})]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{Cl}_5$ ) y el empleo de la tetrafosfina 1,2,4,5-tetrakis(difenilfosfino)benceno (tpbz), para obtener compuestos dinucleares tricoordinados de oro(I) que sean emisores TADF, al igual que sus respectivos monómeros (capítulo 2 y 3), pero que presenten propiedades

fotofísicas mejoradas. De hecho, se han obtenido compuestos con excelentes rendimientos cuánticos que los hacen potenciales candidatos para su uso en dispositivos optoelectrónicos. Es necesario señalar que el trabajo recogido en este capítulo no ha sido publicado en la fecha de deposición de la memoria, pero ha sido redactado en formato de artículo, ya que se enviará próximamente para su publicación a una revista científica de alto impacto.

Por último, en el quinto capítulo se estudia la incorporación de centros de plata(I) a metalopolímeros de oro(I) con matriz rígida. Como material de partida se emplea el metalopolímero [(Au-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>m</sub>PVP] en el cual los átomos de oro se encuentran restringidos en el espacio como consecuencia de su coordinación a los grupos N-dadores de los fragmentos piridina del polímero y al elevado número de interacciones aurofílicas presentes a lo largo del mismo. Como resultado de estas últimas y de la gran cantidad de centros de oro presentes en el polímero, éstos presentan emisiones luminiscentes muy intensas, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. La energía de estas emisiones se ve afectada por la incorporación de una cantidad precisa de átomos de Ag(I) en la cadena, lo que permite controlar la energía de emisión en el rango del verde-azul del espectro visible, mostrando emisiones de alta eficiencia.

Es importante resaltar que en este último capítulo hay un anexo dedicado a la incorporación de moléculas discretas y metalopolímeros a entornos rígidos externos. De esta forma, se busca un aumento en el rendimiento cuántico de los derivados al disminuir los procesos no radiativos relacionados con la vibración molecular. Estos estudios son resultado de mi estancia pre-doctoral internacional en la Universidad de Durham (Inglaterra) bajo la supervisión del Prof. Fernando B. Dias.

Para finalizar, se incluye un apartado con las conclusiones generales de cada trabajo, en donde se destacan las aportaciones más relevantes de esta Tesis Doctoral.



## LISTADO DE ARTÍCULOS

Los artículos de investigación publicados incluidos en esta Tesis Doctoral son:

### Capítulo 1

José M. López-de-Luzuriaga, Miguel Monge, M. Elena Olmos, María Rodríguez-Castillo and Inés Soldevilla. Versatile coordinative abilities of perhalophenyl-gold(I) fragments to Xantphos: Influence on the emissive properties. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020, 913, 121198.

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121198>

Factor de impacto de la revista: 2.369. Clasificación por factor de impacto: Q2, 22/45. Edición: Journal Citation Reports (2020). Categoría: Chemistry, Inorganic and Nuclear.

### Capítulo 2

José M. López-de-Luzuriaga, Miguel Monge, M. Elena Olmos, María Rodríguez-Castillo, Inés Soldevilla, Dage Sundholm and Rashid R. Valiev. Perhalophenyl Three-Coordinate Gold(I) Complexes as TADF Emitters: A Photophysical Study from Experimental and Computational Viewpoints. *Inorganic Chemistry*. 2020, 59, 14236-14244.

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02018>

Factor de impacto de la revista: 5.165. Clasificación por factor de impacto: Q1, 5/45. Edición: Journal Citation Reports (2020). Categoría: Chemistry, Inorganic and Nuclear.

### Capítulo 3

Inés Soldevilla, Aimara García-Camacho, Rinat T. Nasibullin, M. Elena Olmos, Miguel Monge, Dage Sundholm, Rashid R. Valiev, José M. López-de-Luzuriaga and María Rodríguez-Castillo. Influence of perhalophenyl groups in the TADf mechanism of diphosphino gold(I) complexes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022, 10, 4894-4904.

<https://doi.org/10.1039/D1TC04905D>

Factor de impacto de la revista: 6.4. Clasificación por factor de impacto: Q1, 85/342. Edición: Journal Citation Reports (2022). Categoría: Materials Science, Multidisciplinary.

### Capítulo 5

Inés Soldevilla, Montserrat Santamaría-Paganini, M. Elena Olmos, Miguel Monge, José M. López-de-Luzuriaga and María Rodríguez-Castillo. Site-selective multi-emitter gold-silver metallopolymers: A novel class of self-assembled materials. *Applied Organometallic Chemistry*. 2023;37:e6925.

<https://doi.org/10.1002/aoc.6925>

Factor de impacto de la revista: 3.9. Clasificación por factor de impacto: Q1, 8/42. Edición: Journal Citation Reports: (2022) Categoría: Chemistry, Inorganic and Nuclear.

## 1. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo de esta Tesis Doctoral permiten establecer las siguientes conclusiones para cada capítulo.

### Capítulo 1

El empleo de un ligando como la difosfina Xantphos con alta versatilidad coordinativa, pudiendo actuar como ligando monodentado, quelato o puente, permite obtener compuestos con diferentes geometrías para el centro metálico, como tetraédricas, lineales e, incluso, generar interacciones aurofílicas, cuando se introducen fragmentos [AuR] (R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>).

Así, la estequiometría utilizada fosfina:oro en la síntesis y los grupos perhalofenilo unidos a los centros metálicos juegan un papel clave para obtener una variedad de complejos de oro(I) con diferentes propiedades luminiscentes.

Con el control de la estequiometría y de los ligandos adecuados es posible sintonizar las longitudes de onda de las emisiones luminiscentes, así como la naturaleza de las transiciones electrónicas relacionadas con sus propiedades fotofísicas. En este sentido, los estudios computacionales resultan ser una herramienta muy útil para explicar el origen de los diferentes comportamientos fosforescentes observados.

### Capítulo 2

El comportamiento luminiscente de los compuestos tricoordinados de oro(I), que están escasamente representados en la bibliografía y normalmente presentan una geometría trigonal plana, se ha asignado tradicionalmente a transiciones centradas en el metal (MC). En este estudio, se han sintetizado complejos de esta geometría con una estructura trigonal plana muy distorsionada, mediante el empleo de la difosfina dppBz que aporta rigidez estructural. A diferencia de los resultados previos la emisión en estos

compuestos tiene su origen en transiciones de transferencia de carga metal-ligando al ligando (MLL'CT).

Como consecuencia de la presencia de oro(I), que permite un fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC), la alta rigidez estructural de los derivados y una pequeña  $\Delta E(S_1-T_1)$  obtenida tanto experimental como computacionalmente, permite obtener complejos que muestran Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF) muy relevantes.

Las constantes de velocidad del cruce entre sistemas (ISC) y del cruce entre sistemas inverso (RISC) calculadas a nivel teórico CASSCF, por primera vez en complejos de oro(I), están de acuerdo con los datos experimentales, y sus valores justifican tanto la existencia de procesos fosforescentes a baja temperatura (ISC), como los procesos de Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (RISC) que tiene lugar gracias al aumento de temperatura, que permite volver a poblar el estado  $S_1$  desde el que se produce la emisión de fluorescencia retardada.

### Capítulo 3

El diseño de los complejos tricoordinados [AuR(dppBz)] sintetizados en este trabajo ha permitido estudiar de manera sistemática el fenómeno de TADF. El estudio fotofísico de estos derivados mostró que la emisión observada a temperatura ambiente procede de la combinación de aproximadamente un 70% de TADF y alrededor de un 30% de fosforescencia.

Las emisiones luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente pueden sintonizarse cambiando la electronegatividad de los halógenos presentes en los anillos perhalofenilo, lo que conduce a una emisión desplazada hacia el rojo cuando se utilizan sustituyentes menos electronegativos, como el yodo.

Los átomos de Br y I de los compuestos *orto*-sustituídos contribuyen en gran medida a la energía de emisión. Esto se debe a que el ligando *orto*-sustituído sitúa al halógeno Br o I más cerca del centro de oro que el análogo *para*-sustituído. Así, al proporcionar un átomo electronegativo extra en la

proximidad de la densidad electrónica, se produce una estabilización del orbital frontera HOMO de los ligandos *orto*-sustituídos.

Además, al fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC) inducido por el oro(I) se le añade la contribución de los átomos de Br y I en la posición *orto* de los ligandos perhalofenilo, dando lugar a un aumento del SOC en un factor de 2.

El pequeño valor de  $[\Delta E(S_1-T_1)]$  obtenido para los complejos estudiados junto con las grandes constantes de velocidad  $k_{\text{RISC}}(T_1 \rightarrow S_1)$  y la pequeña  $k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$  concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente en los que se observa que el proceso TADF domina sobre la fosforescencia a temperatura ambiente.

#### Capítulo 4

Se puede conseguir un comportamiento TADF de muy alta eficiencia cuando se sintetizan compuestos dinucleares tricoordinados de Au(I) con el ligando tetrafosfina 1,2,4,5-tetrakis(difenilfosfino)benceno y que, además, muestra una disposición centrosimétrica.

Así, los complejos  $[\text{Au}_2\text{R}_2(\text{tpbz})]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ) presentan emisiones TADF casi puras a temperatura ambiente con rendimientos cuánticos muy superiores a los mostrados por los compuestos mononucleares análogos utilizando la difosfina dppBz. Empleando el modelo de Davidov y cálculos TD-DFT, se puede deducir que la fuerza del oscilador de dipolo ( $f(\text{dim})$ ) y la constante radiativa relacionada con la emisión TADF ( $k_r(S_1 \rightarrow S_0)$ ) es de un orden de 4 veces superior para los complejos dinucleares centrosimétricos comparado con los correspondientes mononucleares, lo que explica el fuerte aumento de su rendimiento cuántico.

Además, se muestra por primera vez, la posibilidad de sintonizar el rendimiento cuántico en emisores TADF basados en complejos metálicos mediante una simple modificación del ligando perhalofenilo unido a oro(I). Así cuando los halógenos son muy electronegativos ( $\text{X} = \text{F}$ ) el momento de transición de dipolo y, por tanto, la constante de emisión radiativa ( $k_r$ ) es menor

que cuando estos halógenos son átomos de cloro, lo que tiene como resultados un menor rendimiento.

## Capítulo 5

La preparación de sistemas basados en heterometalopolímeros luminiscentes  $[(\text{Au-C}_6\text{F}_5)_m(\text{AgOSO}_2\text{CF}_3)_n(\text{PVP})]$  es una estrategia novedosa para obtener emisiones luminiscentes selectivas que cubren un rango que va desde el verde hasta el azul.

Los resultados experimentales y computacionales confirman que la presencia de grupos perhalofeniloro(I) coordinados a los anillos de piridina es una condición necesaria para obtener emisiones luminiscentes.

Además, la adición de átomos de plata(I) a la cadena polimérica modifica el entorno de los centros de oro(I), debido a la formación de interacciones cortas  $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ , lo que supone la ruptura de varias interacciones aurofílicas o el aumento de las distancias  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ . En consecuencia, se observa un desplazamiento hacia el azul de las emisiones luminiscentes, que son más notables a medida que aumenta la cantidad de  $\text{Ag(I)}$ .

Estos metalopolímeros de Au-Ag también presentan emisiones selectivas localizadas y propiedades termocrómicas muy interesantes.

